

At plane electrodes, as long as the concentration was greater than about $5 \cdot 10^{-3}$ molar, the limiting currents were in very good agreement with those predicted from the theory of electrolysis with natural convection. At small concentrations substantial deviations from the theory occurred. The current was proportional to $c^{0,5} - c^{0,7}$ (against the theoretical proportionality with $c^{1,25}$). At a concentration of 10^{-4} molar the absolute values of the limiting current were about 10 times greater than those predicted from the theory.

With wire electrodes the limiting current was proportional to the concentration, especially with thin wires (diameter 0,15 mm) at small concentrations. The reason of the behavior of the microwires has been discussed from the point of view of a possible application to the polarography with solid electrodes in unstirred solutions.

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

263. Recherches sur la réduction de macrocristaux de bromure d'argent.

I. Formes des figures de développement

par R. Vuille.

(13 X 54)

Lorsqu'on développe un macrocristal de bromure d'argent à l'aide d'un révélateur à l'hydroquinone, on observe la formation de figures géométriques constituées par de l'argent microcristallin réduit. Selon *Boissonnas*¹⁾²⁾³⁾, qui observa de telles formations microcristallines sur des disques de bromure d'argent préparés selon la méthode de *Kyropoulos*⁴⁾, et en détermina dans les grandes lignes les propriétés, les côtés limitant les polygones d'argent développés sont des intersections de la surface du cristal ayant subi l'action du révélateur, et du système de plans $\langle 111 \rangle$ du réseau cristallin.

*Keith & Mitchell*⁵⁾, reprenant ces travaux en opérant sur des lamelles de bromure d'argent préparées par fusion, ont pu photographier, après avoir dissous l'argent formé, des alvéoles à forme pyramidale inversée, correspondant aux orientations du système de plans $\langle 111 \rangle$.

¹⁾ *Ch. G. Boissonnas*, *Exper.* **5**, 282 (1949).

²⁾ *Ch. G. Boissonnas*, *Sc. Ind. Phot.* [2] **20**, 361 (1949).

³⁾ *Ch. G. Boissonnas*, *C. r.* **230**, 1278 (1951).

⁴⁾ *S. Kyropoulos*, *Z. anorg. Ch.* **154**, 308 (1926).

⁵⁾ *H. D. Keith & J. W. Mitchell*, *Phil. Mag.* [7] **44**, 877 (1953).

Dans les recherches que nous avons entreprises sur le développement de macrocristaux de bromure d'argent, nous avons utilisé les techniques de développement mises au point par *Boissonnas*, en les modifiant quelque peu selon les circonstances. Nous avons ainsi observé, sur des macrocristaux soumis à un développement lent dans une grande quantité de révélateur très dilué, des grains d'argent microcristallin dont les contours sont plus complexes que ceux des grains décrits par *Boissonnas*. En particulier, il apparaît des côtés supplémentaires qui ne peuvent pas être expliqués par une intersection du système de plans $\langle 111 \rangle$ avec la surface du cristal. Sur la fig. 1, on voit représentées des figures de développement obtenues par deux développements successifs du même cristal. Les figures octogonales résultent d'un premier développement lent. Un 2^e développement, plus rapide, a provoqué la croissance des quadrilatères se plaçant entre les grains primitifs. Il semble au premier abord que ce résultat soit en contradiction avec ceux de *Boissonnas*; selon cet auteur, les grains d'argent développés sur un même cristallite sont identiques entre eux. En fait, dans le cas de la fig. 1, si l'on prolonge, pour les grains octogonaux, certains des côtés, on retrouve des figures homothétiques aux grains formés lors du deuxième développement.

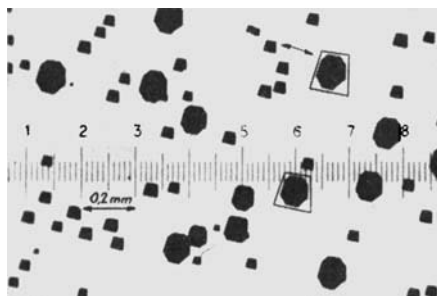


Fig. 1.

Si ces derniers, et cela semble bien être le cas d'après les travaux cités plus haut, sont formés par des intersections de plans $\langle 111 \rangle$ avec la surface du cristal, les côtés supplémentaires apparaissant sur les grains formés lors du premier développement sont probablement, vu leur situation, dus à des intersections de plans $\langle 100 \rangle$ avec la surface du cristal.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons imaginé une méthode de calcul permettant de trouver l'orientation de la surface du bromure d'argent en connaissant la forme des figures de développement dérivant des plans $\langle 111 \rangle$. En introduisant dans ce calcul les plans $\langle 100 \rangle$ du cristal, on retrouve, avec une bonne approximation, les côtés supplémentaires observés. Nous décrirons cette méthode

en détail, car il nous semble qu'elle peut être appliquée à d'autres domaines que celui-ci.

Le système de plans $\langle 111 \rangle$ intercepté sur une face quelconque (hkl) (la surface du cristal), y dessine une figure géométrique dont les angles sont bien déterminés. Le nombre de côtés de ce polygone peut être de 8 au maximum, parallèles 2 à 2. Il suffit donc de connaître 4 angles pour pouvoir, sur la base du polygone observé, déterminer les indices (hkl), autrement dit l'orientation de la surface du cristal.

En utilisant la projection stéréographique, il est assez long de trouver, par construction géométrique, la position de la face (hkl). C'est pourquoi nous avons préféré calculer une série de polygones correspondant à un certain nombre de faces (hkl), et de mettre sous forme d'abaque la solution complète.

En projection stéréographique, le problème peut géométriquement se résoudre de la manière suivante:

Soit à déterminer la forme d'une figure de développement possible sur une face cristalline (hkl).

On pose un papier calque sur le diagramme stéréographique I, et le fixe en son centre par une épingle servant d'axe de rotation. Les 8 points représentatifs des plans $\langle 111 \rangle$ (octaèdre) sont marqués sur le calque, ainsi que celui représentant la face (hkl) (fig. 2, a). Il s'agit maintenant d'amener par deux rotations la face (hkl) au centre du diagramme, c'est-à-dire au point (001). La première rotation (d'un angle φ) est effectuée autour de l'axe vertical, en faisant tourner le calque, de manière que la face (hkl) vienne se placer sur la zone [100] (fig. 2, b). La seconde rotation a lieu autour de l'axe de cette zone. Chaque point du dessin décrit alors un arc de petit cercle d'une valeur θ et prend sa position définitive lorsque la face (hkl) se trouve au centre du diagramme (fig. 2, c). On peut dès lors tracer les zones formées par chaque paire de faces octaédriques parallèles et la face (hkl) devenue (001) (fig. 2, d). Ces 4 zones ont chacune leur axe dans le plan de la projection. Les axes des zones donnent la direction des intersections de chaque face octaédrique avec la face considérée. Les projections O_1, O_2, O_3, O_4 , des zones sur le plan horizontal font entre elles des angles $\alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{34}, \alpha_{41}$, représentant les suppléments des angles entre les côtés correspondants du polygone.

En effectuant cette construction pour un certain nombre d'angles φ et θ , on pourra construire un abaque donnant φ et θ pour un groupe d'angles $\alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{34}, \alpha_{41}$ donnés.

Les imprécisions de la construction géométrique nous ont amené à déterminer cet abaque par le calcul suivant: on situe les plans $\langle 111 \rangle$ dans un système d'axes rectangulaires Oxyz dont l'origine coïncide avec le centre de la projection stéréographique, en prenant pour coordonnées les composantes des vecteurs représentatifs des plans $\langle 111 \rangle$. Le système cubique possédant une symétrie centrale, il n'est nécessaire de calculer les changements de coordonnées lors des rotations que pour les faces situées au-dessus du plan Oxy.

Les plans octaédriques sont numérotés de la manière suivante:

$$1: 111; \quad 2: \bar{1}\bar{1}1; \quad 3: \bar{1}\bar{1}\bar{1}; \quad 4: 1\bar{1}\bar{1}.$$

Nous utiliserons désormais cette notation. Ainsi, l'angle α_{12} désignera l'angle entre la projection de (111) et la projection de ($\bar{1}\bar{1}1$) après rotation.

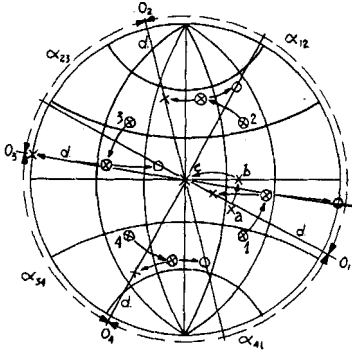


Fig. 2.

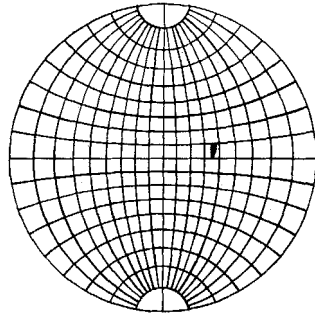


Diagramme I.

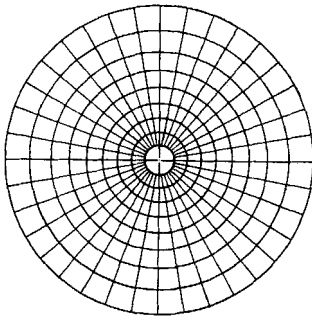


Diagramme II.

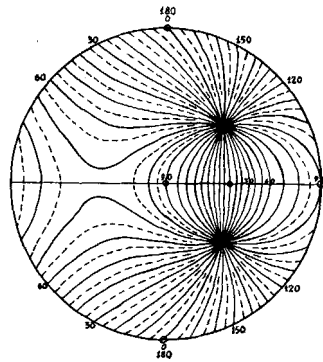


Diagramme III.

Les points 1, 2, 3, 4 auront les coordonnées suivantes :

$$\begin{aligned}
 x_1 &= 1 & y_1 &= 1 & z_1 &= 1 \\
 x_2 &= \bar{1} & y_2 &= 1 & z_2 &= 1 \\
 x_3 &= \bar{1} & y_3 &= \bar{1} & z_3 &= 1 \\
 x_4 &= 1 & y_4 &= \bar{1} & z_4 &= 1
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Après rotation d'un angle φ autour de l'axe Oz, les coordonnées deviendront :

$$\begin{aligned}
 x_1' &= \cos \varphi - \sin \varphi & y_1' &= \cos \varphi + \sin \varphi \\
 x_2' &= -\cos \varphi - \sin \varphi & y_2' &= \cos \varphi - \sin \varphi \\
 x_3' &= -\cos \varphi + \sin \varphi & y_3' &= -\cos \varphi - \sin \varphi \\
 x_4' &= \cos \varphi + \sin \varphi & y_4' &= -\cos \varphi + \sin \varphi \\
 z_1' &= z_2' = z_3' = z_4' = 1.
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Après la seconde rotation d'un angle θ autour de l'axe Ox, les nouvelles coordonnées sont :

$$\begin{aligned}
 x_1'' &= \cos \varphi - \sin \varphi & y_1'' &= (\cos \varphi + \sin \varphi) \cos \theta - \sin \theta \\
 x_2'' &= -\cos \varphi - \sin \varphi & y_2'' &= (\cos \varphi - \sin \varphi) \cos \theta - \sin \theta \\
 x_3'' &= -\cos \varphi + \sin \varphi & y_3'' &= (-\cos \varphi - \sin \varphi) \cos \theta - \sin \theta \\
 x_4'' &= \cos \varphi + \sin \varphi & y_4'' &= (-\cos \varphi + \sin \varphi) \cos \theta - \sin \theta
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Le système étant ultérieurement projeté sur le plan Oxy, il n'est nécessaire de calculer les changements de coordonnées que pour x et y .

En projetant les points représentatifs des plans octaédriques 1, 2, 3, 4 sur le plan Oxy, on obtient des traces qui, reliées à l'origine, constituent chacune une des moitiés de la projection des zones précédemment définies. Les coordonnées x_1'' et y_1'' calculées par le groupe d'équations (3) permettent de trouver les angles $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, formés par chacune des projections avec l'axe Ox:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{y_1''}{x_1''}. \quad (4)$$

Les angles entre les différentes projections se trouvent par soustraction: par exemple:

$$\operatorname{tg} \alpha_{12} = \operatorname{tg} (\alpha_2 - \alpha_1) = \frac{x_1'' y_2'' - x_2'' y_1''}{x_1'' x_2'' + y_1'' y_2''} = F_{12}(\varphi, \theta). \quad (5)$$

En remplaçant x_1'' et y_1'' par leurs valeurs respectives, on trouve finalement, après simplifications, un groupe de 4 équations donnant les tangentes des angles α_{ij} en fonction des angles φ et θ .

$$\begin{aligned} F_{12}(\varphi, \theta) &= \operatorname{tg} \alpha_{12} = \frac{\cos \theta - \sin \theta \cos \varphi}{\sin^2 \theta \sin^2 \varphi - \sin \theta \cos \theta \cos \varphi}; \\ F_{23}(\varphi, \theta) &= \operatorname{tg} \alpha_{23} = \frac{\cos \theta + \sin \theta \sin \varphi}{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \sin \theta \cos \theta \sin \varphi}; \\ F_{34}(\varphi, \theta) &= \operatorname{tg} \alpha_{34} = \frac{\cos \theta + \sin \theta \cos \varphi}{\sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \sin \theta \cos \theta \cos \varphi}; \\ F_{41}(\varphi, \theta) &= \operatorname{tg} \alpha_{41} = \frac{\cos \theta - \sin \theta \sin \varphi}{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi - \sin \theta \cos \theta \sin \varphi}. \end{aligned} \quad (6)$$

L'examen de ces équations montre qu'elles appartiennent toutes au même type; en effet, on peut poser:

$$\begin{aligned} F_{23}(\varphi, \theta) &= F_{12}\left(\varphi - \frac{\pi}{2}, \theta\right); \\ F_{34}(\varphi, \theta) &= F_{12}(\varphi - \pi, \theta); \\ F_{41}(\varphi, \theta) &= F_{12}\left(\varphi - \frac{3\pi}{2}, \theta\right) = F_{12}\left(\varphi + \frac{\pi}{2}, \theta\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Il suffira donc de calculer le diagramme définitif pour α_{12} ; par rotations de 90, 180, 270°, nous disposerons successivement des diagrammes correspondant aux angles $\alpha_{23}, \alpha_{34}, \alpha_{41}$.

Sur la base de ces données, nous avons tracé un réseau de courbes $\alpha_{12} = f(\varphi, \theta)$. Nous avons calculé ces courbes en donnant à θ les valeurs successives $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots$ distantes de 5°. Pour chacune de ces valeurs particulières de θ , nous avons calculé α_{12} pour une suite de valeurs de φ distantes de 5°. Les relations trigonométriques classiques permettent d'abrégier considérablement ce calcul.

A l'aide du diagramme obtenu, on peut enfin graphiquement tracer l'abaque définitif (diagramme III) donnant $\theta = f(\varphi)$ pour une série de valeurs de α_{12} déterminées¹⁾.

Sur le diagramme III, les traits pleins correspondent à des valeurs de α_{12} croissant de 10 en 10 degrés. Dans les régions où les courbes sont suffisamment espacées, nous avons intercalé des courbes à 5° d'équidistance (traits interrompus).

Il est à remarquer ici que les courbes correspondant à deux angles α_{12} différents de 180° sont dans l'exact prolongement l'une de l'autre. On peut donc les assimiler à une seule et même courbe et l'on adoptera pour cette dernière la valeur de celui des deux angles α_{12} qui est positif.

D'autre part, seules les valeurs de θ comprises entre 0 et 90° sont portées sur ce diagramme, afin d'éviter un trop grand enchevêtrement de courbes. Si l'on veut, dans certains cas, dessiner les courbes correspondant à des valeurs de θ comprises entre 90 et 180°, il suffit de tourner le diagramme de 180° autour de l'axe vertical passant par son centre.

L'exemple suivant montrera la méthode utilisée pour la détermination des orientations des surfaces cristallines à partir des formes des figures de développement, ainsi que la manière dont on introduit les côtés des polygones inexplicables par des intersections de plans octaédriques avec la surface du cristal.

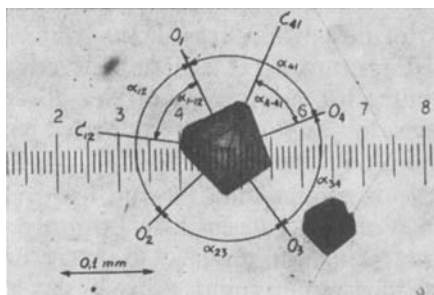


Fig. 3.

Soit à déterminer l'orientation de la surface du cristal sur lequel se sont développés des grains d'argent de la forme de celui de la fig. 3.

L'expérience montre que les côtés provenant d'intersections de plans octaédriques avec la surface du cristal sont généralement plus développés que ceux provenant d'intersections de plans cubiques avec la même surface. Nous désignerons par O_1, O_2, O_3, O_4 les 4 côtés du polygone supposés «octaédriques», et par C_{12} et C_{41} les côtés «cubiques» situés respectivement entre O_1-O_2 et O_4-O_1 .

Les angles entre les normales des différents côtés octaédriques, mesurés sur un agrandissement photographique du grain étudié valent respectivement:

$$\alpha_{12} = 108^\circ \quad \alpha_{23} = 79^\circ \quad \alpha_{34} = 78^\circ \quad \alpha_{41} = 95^\circ.$$

¹⁾ Nous avons construit les courbes $\theta = f(\varphi)$ en coordonnées sphériques sur un réseau plan établi stéréographiquement (diagramme II).

Sur un papier calque, fixé par une épingle au centre du diagramme III, on marque l'un des axes d'un repère et on dessine la courbe correspondant à l'angle $\alpha_{12} = 108^\circ$. On fait ensuite tourner le papier calque de 90° et on dessine $\alpha_{23} = 79^\circ$. L'opération est répétée pour les angles $\alpha_{34} = 78^\circ$ et $\alpha_{41} = 95^\circ$.

Chaque courbe indiquant le lieu des positions pour lesquelles on observe un angle α donné, l'intersection de deux courbes fixera le point du diagramme pour lequel on obtient deux angles α donnés, et le point commun aux 4 courbes correspond au point cherché, puisque c'est sur cette face-ci que l'on observe une figure dont les 4 angles principaux correspondent aux données.

Le papier calque est ensuite reporté sur le diagramme II. On peut alors lire directement les valeurs de φ et θ de la face trouvée. Dans le cas particulier, ces valeurs sont $\varphi = 30^\circ$ et $\theta = 18^\circ$.

Pour vérifier la construction, le papier calque est reporté sur le diagramme I. On y trace le système de plans $\langle 111 \rangle$ ainsi que les deux faces du cube C_{12} et C_{41} . Il suffit maintenant de faire tourner la figure d'un angle φ autour de l'axe Oz, puis d'un angle θ autour de l'axe Ox, comme nous l'avons fait précédemment. On peut ensuite tracer les zones correspondantes à toutes les faces entraînées dans la rotation: $O_1, O_2, O_3, O_4, C_{12}, C_{41}$, et mesurer directement les différents angles à contrôler. Voici les valeurs obtenues:

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &= 107^\circ (108^\circ); & \alpha_{23} &= 79^\circ (79^\circ); & \alpha_{34} &= 77^\circ (78^\circ); \\ \alpha_{41} &= 96^\circ (95^\circ); & \alpha_{1-12} &= 50^\circ (56^\circ); & \alpha_{4-41} &= 50^\circ (49^\circ). \end{aligned}$$

Les valeurs indiquées entre parenthèses sont celles mesurées sur l'agrandissement photographique.

Ces résultats montrent avec une assez bonne approximation que ceux des côtés des polygones d'argent réduit qui sont inexplicables à l'aide des intersections de plans octaédriques avec la surface du cristal sont dus à des plans cubiques $\langle 100 \rangle$.

Nous avons obtenu des résultats semblables pour 14 autres grains d'argent de formes différentes. Dans tous les cas, les 4 courbes construites sur le diagramme III se coupent en un point et l'écart maximum absolu entre les valeurs des angles observées et les valeurs retrouvées ne dépasse en aucun cas 3° pour les côtés „octaédriques“ et 6° pour les côtés „cubiques“.

Conclusions: Nous avons montré que les grains d'argent développés à la surface d'un macrocristal de bromure d'argent sont bien limités par des intersections de plans $\langle 111 \rangle$ avec la surface du cristal. Cependant, et ceci particulièrement dans le cas de développements lents, des côtés formés par l'intersection de la surface du cristal avec des plans cubiques peuvent apparaître.

*Boissonnas*¹⁾ avait émis l'hypothèse que les grains d'argent étaient, lors de leur croissance, alimentés par des ions Ag^+ véhiculés dans des plans $\langle 111 \rangle$, qui tout naturellement formaient eux-mêmes les limites du grain d'argent. D'après nos résultats, il semble bien que cela doit être le cas pour les grains à croissance rapide; pour les grains à croissance lente, limités partiellement par des intersections de plans cubiques avec la surface du cristal, il semble qu'une migration des ions Ag^+ dans des plans $\langle 100 \rangle$ soit également possible.

¹⁾ *Ch. G. Boissonnas, C. r. 230, 1278 (1951).*

On peut également penser que l'état de la surface cristalline sur laquelle croissent les grains d'argent intervient dans l'apparition des côtés limités par des plans cubiques. Des recherches sont en cours dans cette direction et nous reprendrons cette question dans un prochain travail.

SUMMARY.

The silver grains formed by the reduction of a monocrystalline surface of silver bromide with an hydroquinone developer are confined by $\langle 111 \rangle$ plans and sometimes (in the case of slow development) by $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ plans. We describe a method of calculation of the crystal surface when the angles of development figures are known.

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel.

264. Recherches sur la réduction de macrocristaux de bromure d'argent.

II. Vitesses de développement

par R. Vuille.

(13 X 54)

Nous avons décrit, dans un précédent travail¹⁾, les formes géométriques que l'on obtient en développant un macrocristal de bromure d'argent. Nous nous proposons maintenant de dégager quelques conclusions quant aux vitesses avec lesquelles croissent les grains d'argent développés.

Les expériences de *Rabinovitch*²⁾ effectuées sur des émulsions avaient conduit cet auteur à énoncer la règle suivante: le rayon de la particule d'argent développée est proportionnel au temps de développement. Nous n'avons pas, pour notre part, retrouvé cette loi; il faut cependant remarquer que nos conditions expérimentales diffèrent de celles de cet auteur. En particulier l'ordre de grandeur des taches d'argent observées est totalement différent; de 10^{-3} à 10^{-2} mm pour *Rabinovitch*, de 0,02 à 0,8 mm pour nos observations.

Nous avons établi des courbes de croissance en portant en abscisse le temps de développement (la masse d'argent, dans le cas particulier du développement électrolytique) et en ordonnée la surface apparente du grain d'argent, mesurée sur des agrandissements photographiques des grains observés.

¹⁾ R. Vuille, Helv. 37, 2264 (1954).

²⁾ A. J. Rabinovitch, Trans. Faraday Soc. 34, 920 (1938).