

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 travail<sup>1)</sup>, 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*<sup>2)</sup> 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.

<sup>1)</sup> R. Vuille, Helv. 37, 2264 (1954).

<sup>2)</sup> A. J. Rabinovitch, Trans. Faraday Soc. 34, 920 (1938).

Les résultats généraux sont exprimés sur les fig. 1–3 représentant chacune un exemple tiré de nombreuses familles de courbes.

Les fig. 1 et 2 montrent respectivement l'influence de la forme et de la situation du grain d'argent par rapport à ses voisins, dans le cas d'un développement normal à l'aide d'un révélateur à l'hydroquinone<sup>1)</sup>. La fig. 3 donne les courbes obtenues dans le cas d'un développement électrolytique.

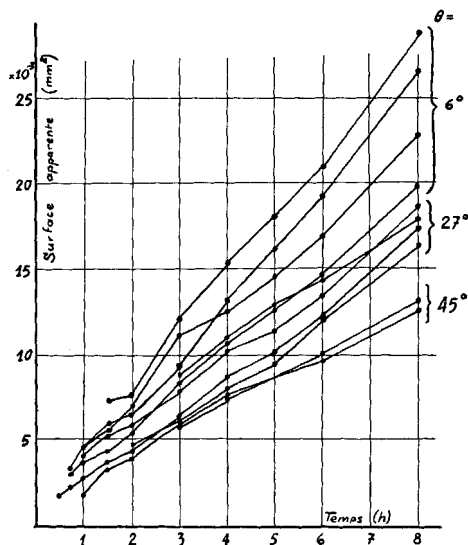


Fig. 1.

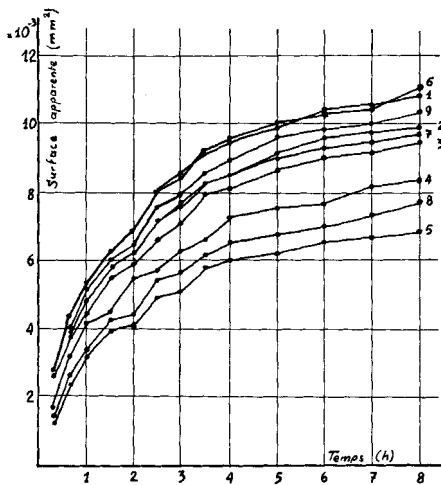


Fig. 2.

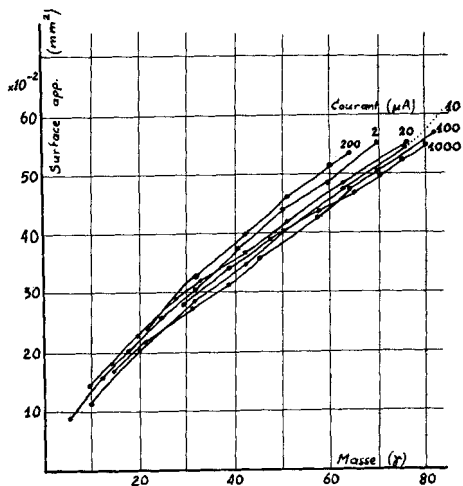


Fig. 3.

<sup>1)</sup> Hydroquinone 0,1 à 1%; sulfite de sodium 0,4 à 4%; carbonate de sodium 0,25 à 2,5%.

Dans le cas du développement normal, le macrocristal de bromure d'argent est placé dans un cristalliseur contenant le révélateur. Le cristal est examiné au microscope dans le cours du développement et les régions intéressantes sont photographiées.

Le développement électrolytique (déjà appliqué par *Keith & Mitchell*<sup>1</sup>), est conduit de la manière suivante:

Un cristalliseur, placé sur la platine d'un microscope, contient une solution conductrice renfermant le macrocristal de bromure d'argent. Une petite électrode constituée par un fil d'argent de 40  $\mu$  de diamètre est fixée perpendiculairement à la surface du macrocristal de manière à le toucher en un point. Cette électrode est reliée au pôle négatif d'un générateur de courant continu dont le pôle positif est connecté à une électrode au calomel en contact avec la solution conductrice et assurant le retour des électrons au générateur.

Le courant est maintenu constant par un stabilisateur électromécanique.

Les courbes de la fig. 1 se rapportent à plusieurs grains d'argent appartenant à plusieurs cristallites différents. D'une manière générale, on constate qu'un grain d'argent croît d'autant plus rapidement que la surface sur laquelle il se développe est plus voisine d'une face cristalline du type  $\langle 100 \rangle$ .

La position de la surface du cristal est déterminée par l'angle  $\theta$  correspondant à l'angle entre les normales de la face considérée et de la face (001)<sup>2</sup>. Les divergences observées pour les grains d'un même cristallite sont dues à l'influence du nombre et de la position des voisins du grain considéré.

Les courbes de la fig. 2 correspondent à des grains appartenant au même cristallite. La fig. 4 représente les grains d'argent correspondant aux courbes précédentes et photographiés 2 h. après le début du développement.

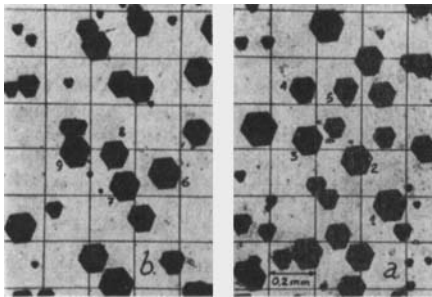


Fig. 4.

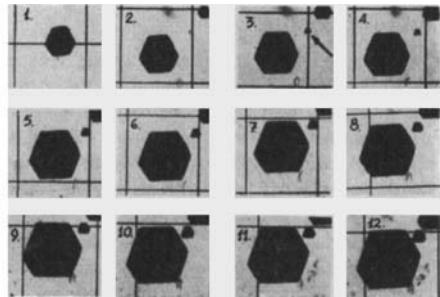


Fig. 5.

1. Nous avons déterminé (fig. 2) les courbes de croissance des grains 1 à 5 de la fig. 4a. Le grain 1, placé dans un bord du groupe envisagé, donc possédant moins de voisins que les autres grains, croît plus rapidement que ceux-ci. Les grains 2 et 3, dont l'entourage est à peu près identique, ont des courbes de croissance très rapprochées. Quant

<sup>1</sup>) *H. D. Keith & J. W. Mitchell*, *Phil. Mag.* [7] **44**, 877 (1953).

<sup>2</sup>) Les angles  $\theta$  sont déterminés selon une méthode décrite précédemment: *R. Vuille*, *Helv.* **37**, 2264 (1954).

au grain 4, sa croissance est ralentie du fait de la proximité de deux grains importants. Il en est de même pour le grain 5, entouré de toutes parts.

2. Fig. 4b: le grain le plus isolé, 6, croît le plus rapidement. Des autres grains, les nos 7 et 8 se développent plus lentement que 9, du fait de leur position désavantageuse.

Les petits grains que l'on aperçoit sur les deux figures sont apparus, dans le cours du développement, après les grains 1 à 9, ce qui explique leur taille restreinte.

3. La fig. 5 montre plusieurs phases de la croissance d'un grain. Dans son voisinage immédiat, on voit apparaître, dès le 3<sup>e</sup> stade, un petit grain dont la croissance est considérablement ralentie par l'effet de la présence du grain primitif. Les 8 premières photographies sont prises au cours du développement à 30 min. d'intervalle, la première 30 min. après l'introduction du cristal dans le révélateur. Le début de la croissance du grain primitif est beaucoup plus rapide que le début de la croissance du second grain, apparaissant dès la 3<sup>e</sup> photographie. La surface apparente du premier grain après 30 min. de développement est environ 7 fois plus grande que la surface du second grain après 3 heures de développement.

Ce phénomène est tout à fait général et a été constaté dans de nombreux cas. Nous pouvons donc en conclure que la présence de grains d'argent voisins exerce une forte influence retardatrice sur la croissance du grain observé, et ceci est d'autant plus marqué que la distance est plus faible et les voisins plus grands.

Les expériences décrites ici sont en trop petit nombre pour pouvoir en déduire une loi quantitative.

La fig. 3 exprime l'un des résultats obtenus en développant un macrocristal électrolytiquement. L'allure des courbes diffère de celles des fig. 1 et 2. Ces dernières s'incurvent en effet beaucoup plus rapidement vers l'axe des abscisses; ceci est dû au fait que dans le développement électrolytique, on ne développe qu'un grain à la fois, alors que dans le développement normal il en apparaît une grande quantité, s'influençant mutuellement et retardant la croissance de chaque grain.

La grandeur de chaque grain, très variable d'une expérience à l'autre, est fonction de la durée du développement et de la densité de distribution des grains, dépendant elle-même du pouvoir réducteur du révélateur. Nous avons observé des grains dont le diamètre ne dépassait pas  $10 \mu$ , alors que dans d'autres cas, la plus grande dimension des grains d'argent pouvait atteindre 0,8 mm. Dans tous les cas, la forme géométrique était cependant parfaitement déterminée et les angles entre les différents côtés du polygone pouvaient être aisément mesurés.

Au-dessus d'une certaine dimension, les grains laissent apparaître une structure tridimensionnelle très nette; ils affectent la forme d'une pyramide dont le sommet est tronqué. Le volume manquant pour parfaire la pyramide est très faible et ne dépasse pas la centième partie du volume total. La fig. 6 montre l'aspect d'une plage d'un cristal de bromure d'argent développé dans un révélateur de faible pouvoir réducteur. La photographie a été prise sous un faible grossissement. L'éclairage presque rasant sur un fond sombre, fait ressortir en clair les pyramides d'argent et en noir leurs ombres portées.

L'examen des cristaux en lumière réfléchie peut donner d'autres renseignements. En particulier, si l'on interrompt le développement d'un cristal et qu'on le reprenne ensuite, l'examen microscopique en lumière réfléchie permet de voir la limite correspondant à l'arrêt du développement. La fig. 7 montre un grain hexagonal ayant subi sept développements successifs dont on remarque très nettement les limites. La photographie laisse également voir la forme pyramidale (ici très aplatie) de ce grain d'argent.

La même méthode d'observation permet de voir comment se comportent deux grains comme leur croissance a fait se souder l'un à l'autre.



Fig. 6.

La fig. 8 montre un tel cas. On voit que les grains une fois soudés se comportent comme un seul individu. Les régions formées avant la soudure conservent leur intégrité, tandis qu'on ne remarque aucune limite sur une zone formée après la soudure. D'autre part, en comptant les zones de croissance, on peut dire que les deux grains du bas de la figure sont apparus au cours du 3<sup>e</sup> développement du grain carré adjacent.

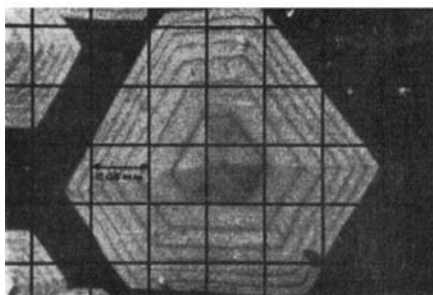


Fig. 7.



Fig. 8.

Il suffit donc qu'il y ait contact métallique entre deux grains pour qu'ils se comportent comme un seul. Si l'on met en contact un fil métallique avec la surface du bromure d'argent en cours de développement, on remarque au point de contact un développement rapide. La surface du fil en contact avec le révélateur capte les électrons de ce dernier comme le fait la surface d'un grain d'argent. Le développement qui en résulte est donc plus rapide. Tous les grains entrant en contact avec la masse à croissance rapide se développent avec la même vitesse que cette dernière, parce que les électrons captés par le fil peuvent leur parvenir par une liaison métallique.

La fig. 9 illustre cet exemple. A la surface d'un cristal de bromure d'argent en cours de développement normal (grains 1, 2 et 3), on a piqué, à l'endroit marqué d'une flèche, l'extrémité d'un fil d'argent pointu. Le développement qui en résulte est beaucoup plus rapide que le développement normal; il s'est étendu au grain 2 dès que le contact métallique a été établi. Une fois l'électrode retirée, toute la masse d'argent a continué de croître sous l'influence du révélateur seul; le développement correspondant à cette dernière phase est visible sur le pourtour de l'agglomérat.

Tous les métaux moins oxydables que l'argent peuvent être utilisés de la manière décrite ci-dessus. Les résultats obtenus sont identiques. Les métaux oxydables, comme le zinc et le fer, donnent lieu à des phénomènes secondaires, variables selon la place qu'occupe

le métal considéré dans la série électrochimique; pour le zinc, le développement est très rapide, le zinc supplantant le révélateur dans la réduction du bromure d'argent. Le fil de zinc est rapidement entouré d'une gaine blanche de carbonate de zinc; la réaction libre des ions  $Zn^{+2}$  se combinant immédiatement avec les ions  $CO_3^{-2}$  présents dans le révélateur.

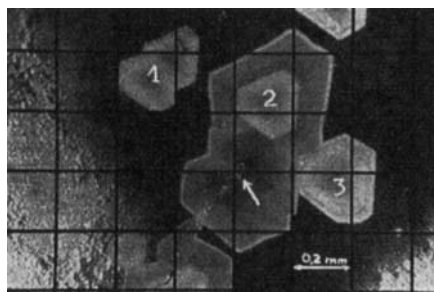


Fig. 9.

Il semble que ces résultats soient un argument en faveur des mécanismes dits de l'«électrode», puisque seule une liaison métallique est indispensable entre le cristal et le révélateur. D'autre part, un accroissement artificiel de la surface du grain d'argent provoque un accroissement de la vitesse de développement, ce qui permet de penser que seule l'interface Ag-solution joue un rôle dans le transfert des électrons du révélateur sur l'électrode, alors que l'interface Ag-AgBr commande le transfert des électrons de l'électrode sur les ions  $Ag^+$  du cristal.

Des expériences sont actuellement en cours pour déterminer l'influence de l'étendue de la surface du fil d'argent sur la vitesse de croissance des grains d'argent développés.

En complément des mesures de vitesses de croissance, nous avons établi un bilan des masses et un bilan approximatif des volumes des grains d'argent.

1. *Bilan des masses*: pour autant que l'on n'utilise pas de révélateur contenant des solvants du bromure d'argent, le nombre d'atomes d'argent formés lors du développement doit correspondre au nombre d'ions  $Br^-$  quittant le cristal pour la solution afin d'y compenser les électrons perdus par le révélateur. Un certain nombre de déterminations<sup>1)</sup> nous ont montré que pour une quantité d'argent de l'ordre de  $1$  à  $3 \cdot 10^{-3}$  moles, le nombre de moles de  $Br^-$  disparu et le nombre de moles d'argent formé présentent un écart expérimental n'excédant jamais  $\pm 1,2\%$ .

2. *Bilan approximatif des volumes*: nous avons choisi, pour établir ce bilan, une plaque de  $8 \times 9$  mm à la surface d'un cristal de bromure d'argent dont le développement avait fourni des grains particulièrement volumineux et bien formés. Les 193 grains d'argent étudiés sont répartis à peu près uniformément dans la région examinée et leurs dimensions ne varient que peu d'un grain à l'autre.

Les volumes de 10 grains pris au hasard ont été déterminés par la méthode suivante:

La surface extérieure des grains, en forme de pyramide tronquée, est légèrement granuleuse. Lorsqu'on l'examine au microscope avec un grossissement moyen ( $100 \times$ ) et un éclairage par réflexion, on constate que la profondeur de champ dessine une mince

<sup>1)</sup> R. Vuille, Sc. Ind. Phot. [2] 22, 215 (1951).

bande horizontale (une «courbe de niveau») nettement visible, le reste de la pyramide étant flou. On peut ainsi explorer verticalement la pyramide et obtenir une famille de courbes de niveau, qui ont été photographiées avec une équidistance de 10  $\mu$ . Chaque pyramide est ainsi reconstituée et on en détermine les dimensions au moyen d'une échelle micrométrique photographiée avec la même combinaison optique.

Une série d'opérations analogues aux précédentes permet, après dissolution de l'argent dans un bain d'acide nitrique concentré, de déterminer la forme et de calculer le volume des cavités laissées libres par le départ de l'argent. Les formes de ces cavités sont assez complexes; on peut les assimiler, en première approximation, à des segments sphériques.

Les valeurs moyennes tirées des mesures précédentes permettent de trouver une relation simple entre la surface apparente du grain d'argent (qui est facilement mesurable) et son volume total (pyramide émergente + segment sphérique encastré), si l'on admet que tous les grains sont homothétiques<sup>1)</sup>:

$$V = 0,169 S^{3/2} + 0,164 S^{3/2} = 0,333 S^{3/2}$$

pyramides                      segments sphériques

V = volume du grain d'argent.

S = surface apparente de la base de la pyramide.

Les surfaces apparentes des 193 grains d'argent sont déterminées au planimètre. Les volumes sont calculés en appliquant la relation qui précède; le volume total d'argent développé sur la plage étudiée est égal à la somme des volumes individuels, soit 3,54 mm<sup>3</sup>, alors que le volume encastré est de 1,74 mm<sup>3</sup>.

L'argent formé lors du développement n'est pas de l'argent massif<sup>2)</sup>. On ne connaît pas sa densité; on peut tout au plus dire qu'elle est plus petite que celle de l'argent massif:  $d_{Ag} < 10,5$  mg/mm<sup>3</sup>. Sur la base de ces données, on peut calculer le volume de bromure d'argent réduit en argent lors du développement:  $V_{AgBr} < 9,93$  mm<sup>3</sup>.

$V_{AgBr}$  se compose de deux termes: le volume des cavités (égal au volume de l'argent encastré) et une couche d'épaisseur constante répartie sur toute l'étendue de la plage étudiée. La couche d'épaisseur constante a donc un volume  $V < 8,19$  mm<sup>3</sup>, et la hauteur correspondant à la différence de niveau entre la surface primitive avant développement et la surface finale est de

$$H_{AgBr} < 0,114 \text{ mm.}$$

Or, la hauteur moyenne des pyramides d'argent émergeant au-dessus de la surface du cristal a été trouvée égale à 0,180 mm.

Il est donc certain que pendant le développement, les grains sont partiellement expulsés hors du bromure d'argent. Nous discuterons ce point plus loin, en relation avec les théories de *Mott*<sup>3)</sup> et de *Berg*<sup>4)</sup>.

Il n'est pas possible d'attribuer l'émergence du sommet des pyramides au-dessus du niveau du bromure d'argent primitif à une dissolution de bromure d'argent, car les réactifs les plus sensibles ne permettent pas de trouver d'ions  $Ag^+$  dans la solution. D'autre part, dans le cas d'une dissolution, le bilan des masses laisserait apparaître une erreur systématique.

<sup>1)</sup> Comme nous l'avons dit précédemment, le volume de la partie tronquée est plus petit que la centième partie du volume total; on ne tient pas compte dans les calculs de cette erreur inférieure à 1%.

<sup>2)</sup> *H. D. Keith & J. W. Mitchell*, *Phil. Mag.* [7] **44**, 877 (1953).

<sup>3)</sup> *N. F. Mott*, *Phot. J.* **88 B**, 119 (1948).

<sup>4)</sup> *W. F. Berg*, *Rep. on Prog. in Phys.* **9**, 248 (1948).

En outre, les expériences d'électrolyse directe font aussi apparaître des pyramides qui ne peuvent être expliquées que par l'expulsion d'argent, car alors, l'abaissement de  $\text{AgBr}$  lors de l'électrolyse est négligeable, puisqu'on ne développe qu'un seul grain à la fois.

*Conclusions.* L'étude des graphiques des fig. 1 à 3 permet de tirer les conclusions suivantes:

1. Les courbes présentent une allure différente selon que l'on développe en même temps beaucoup de grains au moyen d'un révélateur ou un seul à la fois par électrolyse. Les courbes de la première série de mesures s'incurvent vers l'axe des abscisses plus rapidement que celles de la dernière série. Cette différence est certainement due au fait que l'interaction des grains les uns sur les autres est très forte dans le premier cas, alors qu'elle est inexistante dans le second.

2. Dans le cas du développement électrolytique direct, la vitesse d'apport des électrons sur les grains d'argent est constante durant tout le développement. Aucun voisin ne se trouve dans les environs immédiats du grain d'argent. La dispersion que l'on observe entre les différentes courbes de croissance peut provenir du fait que la croissance en profondeur varie suivant l'orientation du cristallite sur lequel croît le grain d'argent. D'autre part, l'examen des grains d'argent en lumière réfléchie montre que le relief de l'argent développé varie d'un grain à l'autre; les variations locales de profondeur et de relief pourraient donc expliquer la divergence observée dans les courbes de croissance. Il faut encore remarquer que cette divergence ne peut être mise en relation avec la valeur du courant d'électrolyse dans les limites des valeurs appliquées ici; les courbes correspondant aux différentes intensités de courant (soit entre 2 et 1000 microampères) se placent de manière tout à fait quelconque entre les deux limites.

3. Si, toujours dans le cas du développement électrolytique, on porte sur un graphique  $S^{3/2} = f(m)$  au lieu de  $S = f(m)$ , on remarque que la première partie des courbes obtenues est constituée par une droite (fig. 10), c'est-à-dire que  $S^{3/2}$  est proportionnel à la masse. On peut l'expliquer de la manière suivante: dans la première partie du développement, le volume du grain d'argent croît proportionnellement au temps, et la forme est conservée.

Pour des durées de développement plus grandes, la courbe  $S^{3/2} = f(m)$  s'incurve vers le haut et la courbe  $S = f(m)$  devient rectiligne. Ceci nous montre que la profondeur moyenne n'augmente plus, puisque pour ce tronçon, la surface croît linéairement avec la masse développée. Pour des développements encore plus prolongés, la courbe  $S = f(m)$  s'incurve à son tour, mais vers l'axe des abscisses, montrant que la surface augmente relativement moins rapidement que dans les deux premiers stades du développement. Comme il n'est guère probable que la profondeur augmente à nouveau après



avoir cessé toute progression, on peut admettre que la hauteur du grain au-dessus de la surface du cristal de bromure d'argent commence à croître, et le grain est dès lors chassé hors de son alvéole par un mécanisme qui pourrait être celui proposé par *Mott & Gurney*<sup>1)</sup> 2) pour l'explication de la formation des filaments d'argent. A ce mécanisme se superpose un abaissement de la surface du cristal de bromure d'argent provoqué par le départ d'ions  $\text{Br}^-$  dans la solution.

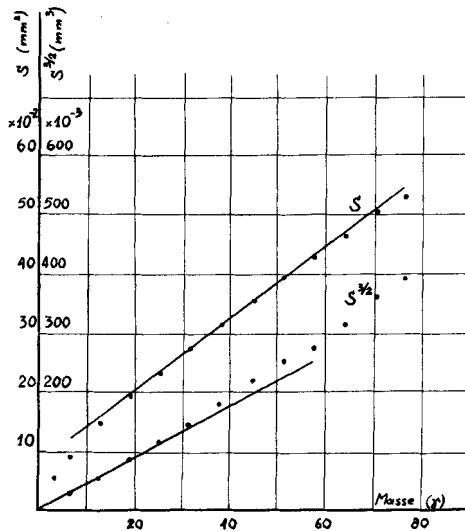


Fig. 10.

Un autre fait expérimental est à l'appui de cette hypothèse: Comme nous l'avons montré plus haut, les grains ayant subi un développement très prolongé se présentent sous forme de pyramides dont le sommet est tronqué. La surface plane se trouvant au sommet de la pyramide correspond au premier stade de la croissance, stade durant lequel le grain s'enfonce dans le cristal. Ensuite, la dissolution superficielle ainsi que l'expulsion se font sentir progressivement et le grain émerge de la surface du cristal. Le mouvement relatif d'ascension du grain, combiné à sa croissance dans le sens horizontal, contribue à lui donner sa forme pyramidale.

En dernier lieu, l'expulsion de l'argent semble aussi appuyée par la constatation suivante: lors du développement par électrolyse, on remarque assez souvent un brusque changement dans la position de l'électrode. Tout se passe comme si celle-ci avait glissé sur la surface inclinée du grain d'argent.

1) *N. F. Mott, Phot. J.* **88 B**, 119 (1948).

2) *R. W. Gurney & N. F. Mott, Proc. Roy. Soc.* **164 A**, 151 (1938).

En outre, dans les conditions expérimentales utilisées au cours de ce travail, nous n'avons jamais remarqué un apport d'argent par la solution. Si tel avait été le cas, les zones marquant la limite entre deux développements (fig. 7 à 9) n'auraient pas persisté jusqu'à la fin de la croissance du grain d'argent. D'autre part, nous n'avons jamais observé de dépôt d'argent sur les fils métalliques servant d'électrodes.

Il serait prématuré, sur la base de ces constatations, d'établir un mécanisme d'extrusion des grains pyramidaux. Nous nous proposons de poursuivre des recherches dans ce sens.

#### SUMMARY.

When we reduce a monocrystalline surface of silver bromide with an hydroquinone developer, the rate of growth of the silver grains depends, among other factors, on the surface orientation and on the distribution density of the grains.

The rate of reaction rises when the grain surface is artificially increased by contact with a metallic wire, showing that the contact metal-solution is the determining factor. Besides we have verified that the silver grains are pushed out of the crystal when their size exceeds a certain dimension.

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel.

## 265. Veratrum-Alkaloide.

5. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Über die Konstitution der Decebinsäure

von F. Gautschi, O. Jeger, V. Prelog und R. B. Woodward.

(13. X. 54.)

Die sauerstoffreichen Veratrum-Ester-Alkaloide<sup>2)</sup>, von welchen einige neuerdings therapeutische Verwendung bei der Bekämpfung der Hypertension finden, wurden in letzter Zeit in verschiedenen Laboratorien intensiv chemisch bearbeitet. Es konnten dabei nicht

<sup>1)</sup> 3. Mitt., Helv. **36**, 2022 (1953); 4. Mitt., Chem. & Ind. **1953**, 1365.

<sup>2)</sup> Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen: a) *T. A. Henry*, The Plant Alkaloids, 4<sup>th</sup> Ed., London 1949, S. 700; b) *L. F. Fieser & M. Fieser*, Natural Products Related to Phenanthrene, 3<sup>rd</sup> Ed., New York 1949, S. 600; c) *V. Prelog & O. Jeger* in *R. H. F. Manske & H. L. Holmes*, The Alkaloids, Chemistry and Physiology, vol. III, New York 1953, S. 270; d) *J. Mc. Kenna*, Quart. Rev. **7**, 231 (1953); sowie folgende in c) nicht referierte neuere Arbeiten: *H. Auterhoff*, Arch. Pharm. **286**, 319 (1953); *H. Auterhoff & H. P. Kraft*, Arch. Pharm. **287**, 332 (1954); *D. H. R. Barton & J. F. Eastham*, Soc. **1953**, 424; *D. H. R. Barton & C. J. W. Brooks*, Chem. & Ind. **1953**, 1366; *D. H. R. Barton, C. J. W. Brooks &*