

- [15] A. C. BRATTON & E. K. JR. MARSHALL, *J. biol. Chemistry* 128, 537 (1939).
 [16] J. L. FAHEY & A. P. HORBETT, *J. biol. Chemistry* 234, 2645 (1959).
 [17] J. J. SCHEIDEGGER, *Int. Arch. Allergy appl. Immunol.* 7, 103 (1955).
 [18] F. W. PUTNAM, M. TAN, L. T. LYNN, C. W. EASLEY & S. MIGITA, *J. biol. Chemistry* 237, 717 (1962).
 [19] A. S. MCFARLANE, *Nature* 182, 53 (1958).
 [20] R. W. HELMKAMP, R. L. GOODLAND, W. F. BALE, I. L. SPAR & L. E. MUTSCHLER, *Cancer Res.* 20, 1495 (1960).

90. Exposition à la lumière de plaques cristallines de bromure d'argent, au cours de leur développement électrolytique

par R. Steiger¹⁾ et Ch. G. Boissonnas²⁾

(26 XI 65)

L'un de nous a décrit, dans deux publications préliminaires [1] [2], des observations effectuées au cours du développement de plaques polycristallines de bromure d'argent pur, d'épaisseur comprise entre 50 et 200 microns et de 2 cm de diamètre environ.

Le dispositif est reproduit schématiquement sur la fig. 1. La plaque de bromure d'argent flotte sur de l'eau. Un fil de platine est en contact avec la face supérieure. Une goutte d'eau recouvre le point de contact. Afin d'obtenir une différence de potentiel permettant le développement d'un grain d'argent, on place un révélateur photographique dans le récipient de gauche, un pont ionique au nitrate de potassium faisant communiquer les deux récipients. On peut aussi brancher une batterie sur le conducteur métallique si on désire obtenir une réduction plus rapide, le pôle négatif se trouvant du côté du contact platine-bromure d'argent (ce dernier dispositif n'est pas représenté sur la figure). Dans ces conditions on obtient, comme on sait, un grain d'argent s'étendant à partir du point de contact et, lors d'une électrolyse prolongée, traversant la plaque.

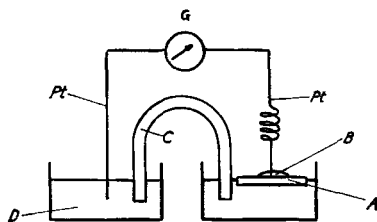


Fig. 1.

Dispositif schématique d'expérimentation

- A: Plaque de AgBr flottant sur l'eau
 B: Goutte de révélateur ou de solvant
 C: Pont ionique (KNO_3)
 D: Révélateur
 G: Galvanomètre

Dans la première communication [1] il a été montré que l'intensité du courant d'électrolyse est déterminée par le nombre d'ions bromure quittant le cristal pour passer en solution. Dans la deuxième communication il a été constaté que, si au cours du développement le cristal est exposé à la lumière d'un éclair électronique³⁾, l'intensité du courant s'abaisse brusquement, parfois d'un tiers ou même de la moitié de sa valeur, pour reprendre lentement, après une durée qui peut atteindre 20 minutes, la

¹⁾ CIBA PHOTOCHEMIE S.A., Fribourg.

²⁾ Institut de chimie, Université de Neuchâtel.

³⁾ BRAUN BABY F 60, env. 10^8 lux pendant $1/1000$ s.

valeur qui se serait présentée en l'absence de l'éclair. Cette chute de courant se manifeste d'une manière d'autant plus évidente que le courant d'électrolyse est plus faible (fig. 2).

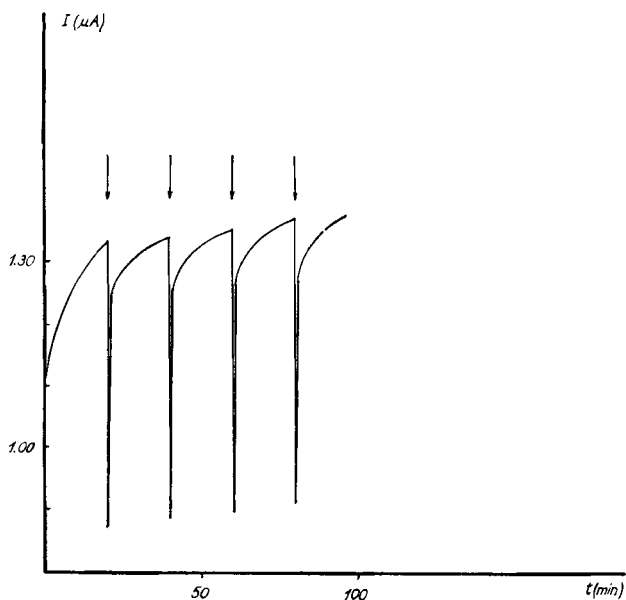


Fig. 2. Variations de l'intensité du courant par l'exposition du cristal à la lumière d'un éclair électronique

Aussi longtemps que le grain d'argent ne s'est pas agrandi jusqu'à atteindre la face inférieure du disque de AgBr, la chute d'intensité accompagnant chaque éclaircissement est toujours la même. Au moment où l'argent a traversé, le développement se produit sur la face inférieure à un régime beaucoup plus rapide et l'abaissement d'intensité devient moins grand.

L'effet n'est pas modifié si le contact platine-bromure d'argent-liquide est protégé de la lumière directe de l'éclair par un écran. Ainsi il ne peut s'agir d'un effet photochimique au contact. D'autre part, l'effet est indépendant de la température, entre 6 et 60°.

Notre conclusion était que la chute de courant est probablement due à une diminution de la vitesse de passage des ions bromure, du cristal vers la solution, les ions bromure étant retenus dans le cristal par les trous positifs créés lors de l'éclaircissement.

Le présent travail a été entrepris afin de discuter cette hypothèse.

Nous avons constaté tout d'abord que les résultats décrits plus haut sont maintenus sans changement si le disque cristallin est préalablement traité, pendant dix minutes environ, par une solution 0,1M en thiosulfate de sodium, ou encore si la goutte d'eau placée au contact du fil de platine et du bromure d'argent, est remplacée par une solution contenant du KBr (saturé ou 0,1M), du NaNO₂, Na₂S₂O₃, KNO₃, AgNO₃, AuCl₃, BiCl₃ (0,1M). Ils ne sont pas modifiés non plus par adsorption de

diéthyl-1,1'-cyanine-2,2', colorant sensibilisateur du groupe des cyanines, placé en milieu légèrement acide.

En revanche, les traitements qui ont pour effet de capter les trous positifs, ou encore de faciliter l'échappement du Br^\ominus à l'état de brome, suppriment la chute de courant. Ainsi, en incorporant au bromure d'argent 1% de bromure de cadmium, ce qui augmente énormément le nombre des vacances de cations, lesquelles peuvent agir comme capteurs de trous positifs, l'effet disparaît complètement. Une incorporation de sulfure d'argent entraîne aussi la suppression de l'effet, l'ion sulfure agissant comme accepteur de brome [3].

De même, des disques de bromure d'argent d'une épaisseur de 200μ obtenus par compression de AgBr précipité, dans une presse hydraulique (telles qu'elles servent à la confection de pastilles pour spectroscopie IR.), ne présentent pas de chute de courant. On peut attribuer ceci au fait que le rapport surface/volume très élevé de cette substance microcristalline à l'origine, permet au brome de s'échapper [4]. Enfin l'application sur le disque cristallin d'une couche de gélatine (d'une épaisseur de $0,1 \text{ mm}$ après séchage), ne supprime pas complètement la chute de courant, mais la diminue considérablement. En revanche, en soumettant à l'éclair une plaque monocristalline de 6 mm d'épaisseur environ, nous avons observé une déviation rapide du galvanomètre dans le sens d'une très faible augmentation de courant (env. $3 \cdot 10^{-8} \text{ A}$), cessant immédiatement après l'excitation. Celle-ci est probablement due aux électrons libérés par la photolyse, comme cela a été constaté depuis longtemps par POHL et coll. [5]. Il s'agit alors d'un effet photoélectrique positif.

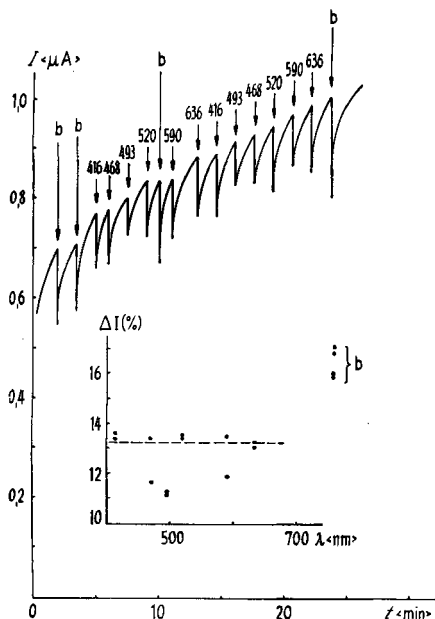


Fig. 3. Influence de la longueur d'onde de l'éclair sur la chute d'intensité du courant
b: essais en lumière blanche

Influence de l'intensité et de la longueur d'onde de l'éclair. Dans toutes les expériences décrites jusqu'ici, la lampe-éclair se trouvait à une distance de 20 cm . Si on éloigne la lampe, on obtient une décroissance linéaire de la chute de courant

(vérifiée jusqu'à 1 m de distance). Ceci correspondrait, si la source était ponctuelle, à un effet proportionnel à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

Nous avons ensuite placé entre la lampe-éclair et la plaque cristalline (distantes de 20 cm) des filtres à interférence (BALZERS $\Delta\lambda = \pm 1\%$) correspondant aux longueurs d'onde 416, 468, 493, 520, 590 et 636 nm.

La figure 3 montre le résultat d'une expérience de ce type. Les expositions en lumière monochromatique alternent avec des essais en lumière blanche (b). Le graphique inférieur montre que la chute de courant électrique semble indépendante de la longueur d'onde. La puissance de l'éclair étant à peu près deux fois plus petite en lumière rouge qu'en lumière bleue, l'effet par quantum paraît être approximativement le même.

D'autre part, les abaissements d'intensité du courant sont du même ordre de grandeur pour la lumière monochromatique et pour la lumière blanche. Il est donc probable que la lumière passant à travers les filtres ait une énergie suffisante pour que l'abaissement de l'intensité du courant soit proche de la plus grande valeur qu'il puisse atteindre avec le dispositif utilisé.

Conclusions. Nous ne pensons pas que le phénomène observé soit en relation avec l'effet photovoltaïque négatif décrit par WEST et coll. [6] sur des plaques non recuites de bromure d'argent pur, ainsi que par YAMADA et coll. [7] sur des plaques de bromure d'argent contenant des impuretés, comme Ag, Au et S^{2-} respectivement. Nos résultats ne peuvent non plus être expliqués par des charges de surface, telles que les a décrites MATEJEC [8]. Ces nouvelles expériences nous semblent, au contraire, confirmer l'explication que nous avons proposée précédemment, suivant laquelle les trous positifs formés au moment de l'exposition, s'associeraient aux vacances de cations, ou directement aux ions bromure de surface, empêchant ces derniers de quitter le cristal. L'intensité du courant étant déterminée, comme nous l'avons montré [1], par la vitesse d'échappement des ions bromure dans la solution, il en résulterait un abaissement de l'intensité du courant. L'autocaptage des trous positifs, avec formation de complexes Br_2^- , a été proposé par MITCHELL [9]. On sait aussi que les vacances de cations peuvent servir de trappes pour les trous positifs (formation de centres V). Toutefois la mobilité des vacances de cations ne représente qu'une petite fraction de la mobilité totale.

Afin d'écarter la possibilité que la chute d'intensité du courant provoquée par l'éclair soit liée au champ d'électrolyse (30 V/cm), nous avons effectué les deux contrôles suivants: Tout d'abord, nous avons, à plusieurs reprises, interrompu le courant quelques secondes avant l'éclairement, pour le rétablir quelques secondes après, sans que la courbe courant-temps fût modifiée. Nous avons ensuite fait passer la chute de potentiel de 300 à 500 mV, sans que la chute relative d'intensité $\Delta I/I$, fût influencée.

SUMMARY

Thin polycrystalline sheets of pure or doped silver bromide have been developed indirectly at the contact of a platinum wire connecting the crystal with a photographic developer. During the development, the crystals have been exposed several times to an intense flash of white or monochromatic light.

A sudden decrease of the electrical current measured during the development shows that fewer bromide ions leave the crystal at the moment of the exposure. A mechanism is discussed, involving the trapping of positive holes by bromide ions or by cation vacancies. This mechanism is supported by the fact that no drop of current is observed with crystals doped with cadmium bromide or silver sulfide, or with sheets of microcrystalline AgBr.

Laboratoire de chimie physique
Institut de Chimie
Université de Neuchâtel

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. STEIGER, *Chimia* 18, 56 (1964).
- [2] R. STEIGER, *Chimia* 18, 105 (1964).
- [3] H. FRIESER & E. RANZ, *Ber. Bunsenges.* 68, 389 (1964).
- [4] CH. G. BOISSONNAS, «Photographic Sensitivity», Butterworth, London 1951, p. 36.
- [5] HILSCH & POHL, *Z. Physik* 77, 421 (1932).
- [6] W. WEST, «Photographic Sensitivity», Butterworth, London 1951, p. 99.
- [7] K. YAMADA, S. OKA & T. MUKAIBO, *Symp. Phot. Konf. Köln, Helwich, Darmstadt 1958*, p. 99.
- [8] R. MATEJEC, *Symp. Phot. Konf. Köln, Helwich, Darmstadt 1958*, p. 60.
- [9] J. W. MITCHELL, *Rep. Progr. Physics* 20, 433 (1957); «Photographic Sensitivity», Butterworth, London 1951, p. 254; *idem*, *J. physical Chemistry* 1962, 2359.

91. Migration électrolytique d'ions argent radioactifs dans des macrocristaux de bromure d'argent

par R. Steiger¹⁾, K. Boustany²⁾ et Ch. G. Boissonnas²⁾

(26 XI 65)

Dans une publication précédente, l'un de nous [1] a montré que l'autodiffusion d'ions argent dans les macrocristaux de bromure d'argent a lieu probablement suivant le mécanisme dit «interstitiel» [2], un ion argent en position interstitielle prenant la place d'un ion argent en situation normale dans le réseau cristallin, ce dernier ion passant, à son tour, en position interstitielle (fig. 1). Dans le présent travail, afin d'obtenir une confirmation du mécanisme proposé, nous avons étudié la migration d'ions argent radioactifs dans des cristaux de bromure d'argent soumis à une électrolyse.

COHEN & SCHMORAK [3] ont tenté d'étudier cette migration, à -80° , dans des cristaux de chlorure d'argent marqué d'un côté par exposition à des neutrons thermiques, ce qui conduit à la formation de deux isotopes, ^{108}Ag ($T_{1/2} = 2,3$ min) et ^{110}Ag ($T_{1/2} = 24$ s). Après une électrolyse de quelques minutes entre deux électrodes de platine, sous un champ de 1000 V/cm, ces auteurs ne purent constater, au moyen d'un compteur de GEIGER-MÜLLER, aucune activité sur la face cathodique du cristal. Ils en ont déduit qu'à -80° la mobilité des ions Ag^+ est certainement inférieure à celle

¹⁾ CIBA PHOTOCHEMIE S.A., Fribourg.

²⁾ Institut de chimie, Université de Neuchâtel.