

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. Steiger<sup>1)</sup>, K. Boustany<sup>2)</sup> et Ch. G. Boissonnas<sup>2)</sup>

(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  $-80^\circ$ , 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,  $^{108}\text{Ag}$  ( $T_{1/2} = 2,3$  min) et  $^{110}\text{Ag}$  ( $T_{1/2} = 24$  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  $-80^\circ$  la mobilité des ions  $\text{Ag}^+$  est certainement inférieure à celle

<sup>1)</sup> CIBA PHOTOCHEMIE S.A., Fribourg.

<sup>2)</sup> Institut de chimie, Université de Neuchâtel.

qui correspondrait à une activité mesurable, soit à  $7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Cette méthode présente des inconvénients. En effet, l'utilisation d'isotopes de courte durée de vie limite à quelques minutes la durée utile de l'électrolyse. L'application d'électrodes

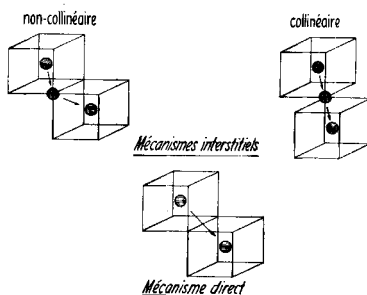


Fig. 1. Schéma des mécanismes interstitiels et direct de la migration des ions argent

métalliques sur les faces du cristal peut aussi conduire, lors d'une électrolyse prolongée, à un court-circuit par formation de filaments d'argent. D'autre part, l'irradiation par neutrons lents ne peut convenir au bromure d'argent, la section efficace des ions bromure étant suffisamment grande pour entraîner une activité notable.

**Méthode expérimentale.** — On précipite le bromure d'argent en laissant couler une solution de nitrate d'argent dans une solution de bromure de potassium. Le précipité est lavé, puis séché et fondu. Une masse cristalline, formée de cristaux de quelques mm de diamètre, est obtenue par la méthode de KYROPOULOS. Cette masse est tournée en disques de 1,5 à 2 cm de diamètre. Les disques sont polis sur du velours de soie imprégné de cyanure de potassium 1N, et amincis jusqu'à une épaisseur de 2 à 3 mm. Puis, comme décrit précédemment [1], une des faces est laissée en contact, pendant 24 h environ, avec une solution de nitrate d'argent contenant de l'isotope  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  ( $T_{1/2} = 253 \text{ j}$ ). Le disque cristallin est alors serré (fig. 2) entre deux demi-cellules de verre, conte-

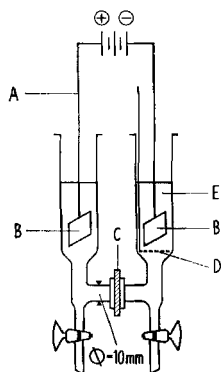


Fig. 2. Dispositif expérimental pour l'étude de la migration d'ions argent radioactifs

- A: Fil de Pt
- B: Electrodes de Pt
- C: Cristal de AgBr
- D: Disque de verre fritté
- E:  $\text{H}_2\text{O}$

nant de l'eau pure et dans lesquelles plongent deux électrodes de platine. La face activée (sauf dans l'essai N° 5, voir tableau) est orientée vers l'anode. La surface de contact entre le cristal et l'eau des cellules est de  $1 \text{ cm}^2$  environ. On applique une différence de potentiel stabilisée comprise entre 50 et 200 V; la chute de potentiel entre les deux faces du cristal est mesurée entre deux électrodes au calomel saturé (non représentées dans la figure), aboutissant au voisinage des faces par l'intermédiaire de deux sondes de polyéthylène (diamètre intérieur 2 mm) contenant du nitrate de potassium aqueux saturé, immobilisé par de l'agar-agar. Un disque de verre fritté, placé immé-

diatement au-dessous de la cathode, permet de recueillir l'argent qui, dans les conditions décrites, n'adhère pas entièrement au platine. L'activité gamma de l'argent, déposé sur la cathode, est mesurée au moyen d'un compteur à scintillation, dans des conditions de géométrie reproductibles.

Après interruption de l'électrolyse, on détermine la distribution des ions radioactifs dans le cristal en dissolvant successivement, par frottement sur du velours de soie imprégné d'une solution de cyanure 0,1N, des couches de 5 microns environ, et en mesurant chaque fois l'activité restante du cristal, au moyen du compteur. L'épaisseur des couches dissoutes est mesurée par pesée, comme décrit dans [1], avec une approximation comprise entre 1 et 2%.

**Résultats.** – Lorsque le disque cristallin est marqué sur la face cathodique, l'argent déposé sur la cathode présente dès le début de l'électrolyse une activité qui croît proportionnellement au temps. Au contraire, si le disque est marqué sur la face anodique, l'activité du dépôt ne se manifeste qu'après plusieurs dizaines d'heures et augmente alors très lentement, proportionnellement au temps (fig. 3).

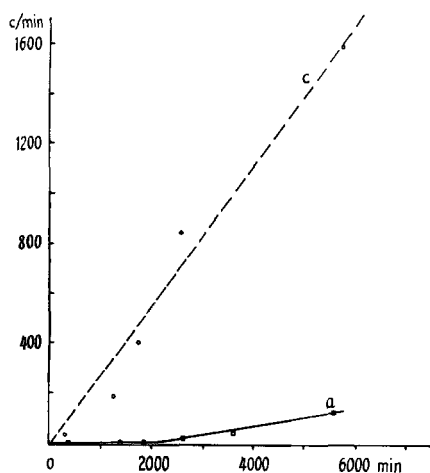


Fig. 3. *Activité (en c/min) de l'argent déposé, en fonction de la durée de l'électrolyse*  
c: cristal marqué sur la face cathodique  
a: cristal marqué sur la face anodique

Les résultats principaux, tous obtenus à la température ordinaire, sont contenus dans le tableau.

*Mesures effectuées*

Face activée	Etat	Courant ( $\mu$ A)	Activité initiale (c/min)	Durée de l'électrolyse (h)	Masse Ag déposée (mg)	Activité de l'Ag déposé (c/min)	
1	anod.	polycrist.	23	6730	41	4,4	65 (1%)
2	anod.	polycrist.	22	5540	97	7,3	130 (2%)
3	anod.	polycrist.	60	6210	90	9,0	$\pm 30$ (1%)
4	anod.	polycrist.	15	5570	68	8,7	140 (2,5%)
5	cath.	polycrist.	23	5260	90	3,2	1590 (30%)
6	anod.	monocrist.	44	3010	71	3,5	$\pm 30$ (1%)

Les disques étaient activés sur la face anodique, sauf le N° 5. Ils étaient polycristallins, sauf le N° 6. Ce dernier, monocristallin, avait été préparé suivant VUILLE [4], par refroidissement très lent de bromure d'argent fondu. L'intensité du courant augmente au cours du temps. Seule est indiquée l'intensité initiale. Les activités sont corrigées du mouvement propre ( $760 \pm 20$  c/min).

La masse d'argent déposée ne représente qu'une très petite fraction (moins de 1%) de celle qui correspond à la quantité d'électricité écoulée. En effet, dans les conditions décrites, presque tout le courant est employé au dégagement d'hydrogène, ce qui est d'ailleurs sans importance.

Le tableau montre que, lorsque c'est la face anodique du disque cristallin qui est marquée, l'activité de l'argent déposé ne dépasse pas 2,5% de l'activité initiale du bromure d'argent. Ceci est vrai aussi bien pour le monocristal (N° 6) que pour les masses polycristallines, et ceci pour des masses d'argent qui, pour les essais 3 et 4, atteignent 9 mg. La faible activité (2,5%) de l'argent déposé peut être due à une migration d'ions argent suivant les défauts de la masse cristalline (dislocations ou surfaces intercrystallines). En revanche, comme le montre l'essai 5, lorsque la face cathodique est marquée, l'activité de l'argent atteint 30% de l'activité totale, après un dépôt de 3 mg d'argent seulement. La distribution de l'activité à l'intérieur du cristal est telle que plus de 90% de l'activité initiale se retrouvent dans une épaisseur de 50 microns environ, comptés à partir de la face activée. Les coefficients de diffusion sont du même ordre que les coefficients d'autodiffusion que nous avons obtenus précédemment [1]<sup>3)</sup>, soit environ  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s.

À la fin de l'électrolyse, la plaque cristalline montre une attaque, très évidente à l'œil nu, de la face anodique, alors que la face cathodique reste inchangée, même vue au microscope sous de forts grossissements. Ceci est en accord avec le fait que les ions bromure ne se déplacent pas dans le réseau.

*Conclusions.* — COHEN & SCHMORAK [3] ont supposé que les ions argent migrent suivant le mécanisme «direct», passant d'une position interstitielle directement dans une nouvelle position interstitielle. Nous pensons, au contraire, que nos résultats sont en faveur du mécanisme «interstitiel». Suivant ce dernier, un ion argent interstitiel activé placé sur la face anodique du cristal, a très peu de chances de parvenir sur la face cathodique et de là sur la cathode. En effet, il doit nécessairement passer en position normale chaque fois qu'il parcourt une distance interréticulaire, et son passage en position interstitielle est alors, comme on sait, très peu probable. Le fait que, comme le montrent nos essais, les ions actifs ne parviennent pas à traverser le cristal même après de très grandes durées d'électrolyse et le dépôt de quantités importantes d'argent inactif, est donc en faveur du mécanisme «interstitiel». De même, la distribution des ions actifs à l'intérieur du cristal n'est pas très différente de celle qui résulte de l'autodiffusion qui, comme nous l'avons montré, obéit au mécanisme interstitiel.

#### SUMMARY

A cylindrical disk of macrocrystalline silver bromide marked on one side with radioactive silver ions (<sup>110m</sup>Ag) has been used as a diaphragm for electrolysis between two cells filled with water in which two platinum electrodes were immersed.

After a certain time of electrolysis, the crystal has been dissolved, layer after layer, in aqueous potassium cyanide, and the residual activity measured after each dissolution. The absence of radioactivity on the cathode and the distribution of the activity in the crystal prove that the electrolytic migration obeys the interstitial mechanism,

<sup>3)</sup> Par suite d'une erreur de calcul, les coefficients de diffusion indiquées dans [1] sont environ deux fois trop grandes.

according to which a silver ion belonging to the lattice is replaced by an interstitial ion and pushed in turn into another interstitial site, and does not proceed by direct jumps from one interstitial site to the next.

Laboratoire de chimie physique  
Institut de chimie  
Université de Neuchâtel

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. STEIGER, *Chimia* 18, 306 (1964).  
[2] F. SEITZ, *Acta crystallogr.* 3, 355 (1950).  
[3] S. G. COHEN & M. SCHMORAK, *Bull. Res. Council Israel* 3, 312 (1954).  
[4] R. VUILLE, *Helv.* 37, 2264 (1954).

## 92. Die Zusammensetzung der Neutrallipide aus normalen Hirnen alter Menschen

von Peter Lesch, Sylvia Meler und Karl Bernhard

(27. XII. 65)

Das wachsende Interesse, das der Neurochemie entgegengebracht wird, geht deutlich auch aus den zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre über die Lipide des Gehirnes hervor. Wir fanden zum Teil ausgeprägte Unterschiede in der Zusammensetzung der Fettsäuren aus verschiedenen Hirnregionen isolierter reiner Lipidfraktionen [1] [2]. Indessen scheinen uns Analysen nur eines Hirnes ungenügend, vielmehr Reihenuntersuchungen unter Berücksichtigung von Alter und Gesundheitszustand notwendig. Wir haben nun sechs menschliche Hirne untersucht, welche von Probanden im Alter von 60–73 Jahren stammten und keinerlei makroskopisch sichtbare Veränderungen zeigten. Auch auf Grund der Todesursachen bestanden keine Bedenken, dieses Untersuchungsmaterial als normal zu bezeichnen. Mit Hilfe bereits beschriebener und z. T. verbesserter Methoden isolierten wir aus Grosshirn-Rinde, Grosshirn-Mark, Zwischenhirn, Mittelhirn und Rautenhirn neutrale und saure Lipide

Tabelle 1. Gesamt-Trockensubstanz und Reinlipide in Prozenten des Frischgewichtes (Mittelwerte<sup>1)</sup>)

		Grosshirn		Zwischenhirn	Mittel- Rautenhirn
		Rinde	Mark		
Reinlipide	$\bar{x}$	5,6	13,3	9,5	9,1
	s	0,64	1,28	1,46	1,50
Gesamttrockensubstanz	$\bar{x}$	18,6	32,5	26,4	23,6
	s	1,27	3,13	2,03	2,69

<sup>1)</sup> Mittelwerte von 6 Gehirnen.