

23. Exposition et développement simultanés de plaques cristallines de bromure d'argent. II

par J. G. Fernandez-Garcia, R. Steiger¹⁾, M. Guillemin et C. G. Boissonnas

(2 XII 66)

Nous avons constaté précédemment que, lorsque des plaques minces de bromure d'argent sont soumises à un développement électrolytique, un brusque éclaircissement entraîne un abaissement du courant d'électrolyse [1]. Dans le présent travail nous montrerons, en particulier, que l'argent colloïdal est responsable de ce phénomène.

Nous avons préparé le bromure d'argent de la façon suivante: dans une solution contenant 33% de KBr²⁾, chauffée entre 60–70°C, nous ajoutons lentement et en agitant constamment le même volume d'une solution de AgNO₃³⁾ à 38%, additionnée de quelques gouttes₃ de HNO₃, conc. L'excès stoechiométrique de KBr est ainsi d'environ 50%. Les solutions ont été préalablement débarrassées des poussières éventuellement présentes, par filtration sur un disque de verre fritté. Le précipité est recueilli sur un même filtre, lavé abondamment à l'eau distillée et finalement séché à l'étuve à 140°C.

Pour préparer des plaques minces monocristallines, 7–8 g de AgBr sec sont placés dans un couvercle de creuset en porcelaine à l'intérieur d'un four électrique. Un thermocouple permet de contrôler la température et d'éviter ainsi une décomposition. Lorsque le AgBr est fondu, on le fait monter par capillarité entre deux plaques de verre porte-objets maintenues à distance par un ou plusieurs couvre-objets. On laisse ensuite refroidir lentement, pendant 3 à 4 h, en diminuant progressivement l'intensité du courant de chauffage du four. Le AgBr solidifié est séparé des plaques de verre par immersion dans une solution très diluée d'acide bromhydrique.

Certaines plaques ont été analysées par spectrogramme d'absorption de flamme. On obtient, en ppm, [Na] < 0,05; [Ca] < 0,01; [Cu] < 0,005; [Mg] < 0,003.

On obtient, par ce procédé, des plaques monocristallines de bromure d'argent de quelques cm² de surface et d'une épaisseur comprise entre 50 et 200 μ . Pour vérifier la qualité monocristalline des plaques on développe avec un révélateur du type hydroquinone – sulfite de sodium – carbonate de sodium [2]. L'observation au microscope (grossissement environ 50 fois) permet en effet de constater que les grains géométriques d'argent sont tous orientés dans la même direction. De même que la diffraction des rayons X, cette méthode ne permet d'ailleurs pas de décider si nous avons affaire à un seul monocristal ou au contraire, à un très grand nombre de monocristaux orientés dans la même direction. Au microscope électronique (grossissement 30000 fois) on observe, en fait, des interfaces.

Le dispositif de développement est reproduit schématiquement sur la figure 1. La feuille de bromure d'argent (1 cm² env.) flotte sur l'eau. Le fil de platine (Pt) (diam. 0,05 mm) est en contact avec la face supérieure du cristal. Une gouttelette d'eau (diam. compris entre 3 et 4 mm) est placée sur le point de contact.

Lors de l'électrolyse il se forme un grain d'argent au contact du fil de platine et du bromure d'argent. La diffraction électronique (fig. 2) montre qu'il est formé d'un grand nombre de microcristaux, d'un diamètre de 150 Å environ. La constante de réseau mesurée est $a = 4,09 \pm 0,02$ Å, alors que les tables [3] donnent $a = 4,078$ Å.

¹⁾ CIBA PHOTOCHEMIE, Fribourg.

²⁾ KBr SIEGFRIED qualité Ph. H. V.

³⁾ AgNO₃ puriss, MÉTAUX PRÉCIEUX S.A., Neuchâtel.

Une autoradiographie (fig. 3) montre que les ions Ag^+ réduits proviennent principalement de la surface du cristal.

Nous avons montré précédemment [1] que l'intensité du courant d'électrolyse est déterminée par la vitesse avec laquelle les ions bromure quittent le cristal pour passer en solution. D'autre part, nous avons aussi montré [1] que si au cours de l'électrolyse

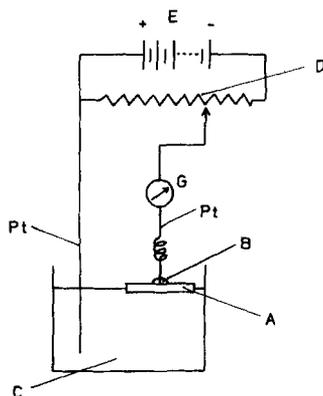


Fig. 1. Dispositif de développement

A	Plaque cristalline (AgBr)	D	Potentiomètre
B	Goutte d'eau	E	Batterie d'accumulateurs
C	Eau	G	Galvanomètre ^{a)}

^{a)} Galvanomètre HILGER Fr. 300,302; sens.: 10^{-10} A · mm⁻¹; résistance interne: 450 Ω .

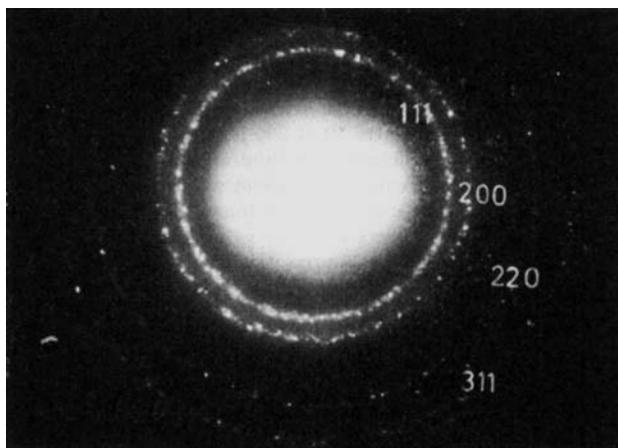


Fig. 2. Diffractogramme électronique d'un grain d'argent développé à la surface d'une plaque cristalline de bromure d'argent

d'une feuille mince de bromure d'argent au moyen du dispositif de la figure 1, on soumet la plaque à un éclair photographique⁴⁾ (flash), le courant d'électrolyse s'abaisse brusquement, pour revenir lentement, après plusieurs minutes, à sa valeur primitive.

⁴⁾ BROWN HOBBY F 60.

Nous avons répété ces essais et constaté de plus que le mode de préparation des cristaux de bromure d'argent joue un rôle important. Si, lors de la préparation des plaquettes, le bromure d'argent a été maintenu à l'état liquide, à une température ne dépassant que de 5 à 10 degrés la température de fusion, l'effet de l'éclair est radicalement différent de celui qui est obtenu à partir de bromure d'argent maintenu à une température supérieure de plusieurs dizaines de degrés à la température de fusion. La figure 4 donne des exemples de trois types de comportement du courant d'électrolyse lors de l'éclair.

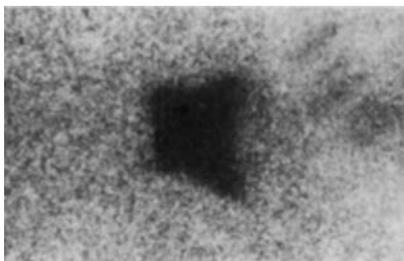


Fig. 3. Autoradiographie d'un grain d'argent.

développé électrolytiquement sur un macrocristal^{a)} de bromure d'argent (section d'orientation (100) environ) échangé par contact avec une solution de AgNO_3 contenant de l'argent radioactif ($^{110\text{m}}\text{Ag}$) selon la technique décrite dans [4]. La couche marquée a une épaisseur de $6\ \mu$ env.

a) Macrocristal de AgBr préparé selon la méthode de KYROPULOS [5].

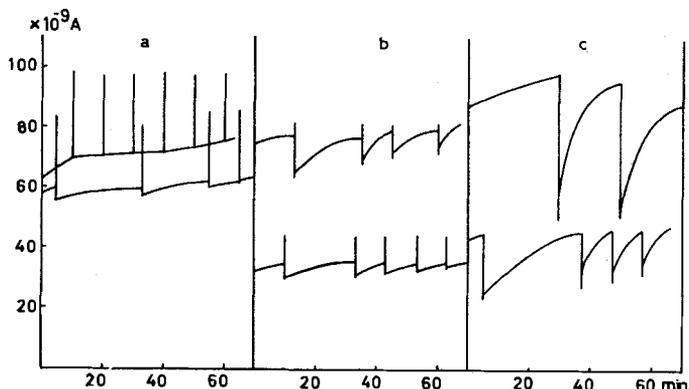


Fig. 4. Effet de l'éclair sur 3 qualités de bromure d'argent a, b, c

Chaque éclair correspond à un brusque changement d'intensité. La courbe supérieure du graphique correspondant à la qualité a, a été obtenue avec un cristal de qualité e, traité au brome et qui avait donné, avant le traitement, la courbe inférieure du graphique c.

Le type a, soit une brève élévation de courant, qui revient à sa valeur initiale après une durée de l'ordre de la seconde, appartient au bromure maintenu à l'état liquide peu de temps, et à une température relativement basse. Il s'agit probablement du phénomène qui a été décrit il y a longtemps, par POHL et coll. [6], et attribué à la libération, lors de l'éclair, de porteurs de charges, électrons et trous positifs. Le type c, qu'on obtient avec des cristaux provenant du liquide surchauffé, correspond à celui qui a été décrit précédemment [1], soit un abaissement du courant suivi d'un lent réta-

blissement. Il est à remarquer que cet abaissement tend à diminuer d'importance lorsque les éclairs sont répétés. Enfin, lorsque le bromure d'argent a été plus fortement soumis à l'action de la température que pour le cas **a**, mais moins que pour le cas **c**, on obtient l'effet intermédiaire du type **b**, où, après brusque élévation du courant, il y a abaissement et lent retour à la valeur initiale.

Nous pensons pouvoir attribuer ces phénomènes à la décomposition partielle du bromure d'argent sous l'effet de l'élévation de la température, avec formation d'argent colloïdal. Celui-ci servirait de trappe aux électrons libérés par l'éclair. La recombinaison des électrons et des trous positifs serait ainsi partiellement empêchée et les trous positifs seraient alors libres de migrer au travers du cristal et de retenir en surface les ions bromure, retardant leur passage dans la solution, d'où la chute de courant. Lentement ensuite, les trous positifs quitteraient le cristal pour passer, sous forme de brome, en solution, et le courant se rétablirait.

La présence ainsi que le rôle de l'argent colloïdal sont confirmés par plusieurs observations. Tout d'abord, l'addition, avant fusion, d'une petite quantité (1% env.) d'argent colloïdal [7] fait passer l'échantillon du type **a** au type **c**, c'est-à-dire qu'on obtient alors les mêmes effets qu'après traitement prolongé à haute température. En deuxième lieu, si on soumet une plaquette du type **c** à l'action de vapeurs ou d'eau de brome, elle présente l'effet **a**. Cela serait dû à une réoxydation de l'argent. Par exemple, sur la figure 4, une plaquette qui donnait l'effet **c**, suivant la courbe inférieure du graphique **c**, se comporte après traitement par le brome suivant la courbe supérieure du graphique **a**, ne donnant plus aucun abaissement du courant lors de l'éclair. La différence d'intensité du courant est sans relation avec ce traitement et dépend en fait du diamètre de la goutte d'eau et du point de contact du fil de platine. Ensuite, comme nous l'avons déjà signalé plus haut, par répétition de l'éclair, l'effet **c** diminue. Ceci pourrait être dû à une réoxydation partielle de l'argent; par les trous positifs libérés lors de l'éclair, suivant un mécanisme analogue à celui qui est invoqué parfois pour expliquer le phénomène de solarisation photographique.

Tous les essais précédents ont été effectués en lumière blanche. Les chutes de courant se produisent de la même manière en lumière bleue (filtre interférentiel⁵⁾ $\lambda 450 \pm 10$ nm). En revanche elles ne se produisent pas si on utilise des filtres de même provenance $\lambda 656 \pm 10$ nm ou $\lambda 553 \pm 10$ nm. Les effets que nous avons cru constater précédemment [1] avec des longueurs d'onde correspondant au vert ou au rouge étaient en fait dus à la mauvaise qualité des filtres alors utilisés.

SUMMARY

Thin monocrystalline sheets of silver bromide have been developed at the contact of a platinum wire connected with a battery. It is shown by electron diffraction that the developed silver grains are composed of silver crystals with a diameter of approximately 150 Å. Autoradiography proves that most of the reduced silver ions are located in a thin superficial layer of the crystalline sheet of silver bromide.

During the development, the crystals have been exposed several times to an intensive flash of white light. The sudden diminution of the intensity of the electrolysis current is shown to be influenced by the presence of colloidal silver which can act as an electron trap, preventing the recombination of electrons and holes. The latter

⁵⁾ SCHOTT, Jéna, qualité DAL.

becoming available for surface bromine ion trapping, a sudden decrease of the development current is observed.

In the absence of colloidal silver, a sudden increase of the current occurs at the moment of the exposure, due to the fact that the AgBr crystal becomes an electronic conductor during the flash.

Laboratoire de Chimie Physique
Université de Neuchâtel

RÉFÉRENCES

- [1] R. STEIGER & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* **49**, 783 (1966).
 [2] CH. G. BOISSONNAS, *Sc. Ind. Phot.* **20**, 361 (1949), *Experientia* **5**, 282 (1949).
 [3] LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen, 6^e éd. *I*, **4**, p. 86.
 [4] R. STEIGER, *Chimia* **18**, 306 (1964).
 [5] S. KYROPULOS, *Z. anorg. Chem.* **154**, 308 (1926).
 [6] R. HILSCH & R. W. POHL, *Z. Physik* **77**, 421 (1932).
 [7] G. BRAUER, «Handbuch der präp. anorg. Chemie», p. 909, Enke, Stuttgart 1962.

24. Die Cardenolide der Samen von *Strophanthus gratus* (WALL. et HOOK.) FRANCH. 2. Mitteilung¹⁾ 2)

Glykoside und Aglykone, 284. Mitteilung³⁾

von U. P. Geiger, Ek. Weiss und T. Reichstein

(2. XII. 66)

Die Samen von *Strophanthus gratus* (WALL. et HOOK.) FRANCH. enthalten reichliche Mengen von Ouabain als Hauptglykosid, daneben eine ganze Anzahl weiterer Cardenolide in kleinen Mengen. Eine erste orientierende Prüfung ist kürzlich publiziert worden [1], weitere noch unpublizierte Untersuchungen erfolgten von ABISCH *et al.* [3]⁴⁾. Wir beschreiben hier eine genauere Analyse besonders der hochpolaren Glykoside.

Tabelle 1⁵⁾. Ausbeuten an rohen Extrakten aus 680 g Samen von *Strophanthus gratus*

Art des Extraktes	Menge		KEDDE- Reaktion [4] ⁶⁾	Flecke im PC	Weitere Verarbeitung
	in g	in %			
Pe	228,5	33,61	—	—	nicht unters.
Chf	4,54	0,67	+	A, B, C, D (E) (F) (G)	nicht getrennt
Chf-Alk-(2:1)	21,17	3,11	+++	(G) (H) (J) (K) (L) M, P, R	Verteilungsschr.
Chf-Alk-(3:2)	46,63	6,86	+++	(K) M, P, R	Krist.

¹⁾ Erste Mitteilung vgl. HORST H. JÄGER *et al.* [1].

²⁾ Auszug aus Diss. URS PETER GEIGER, Basel 1966.

³⁾ 283. Mitteilung, vgl. R. BRANDT *et al.* [2].

⁴⁾ Wir danken Frau Dr. E. ABISCH und Herrn Dr. E. ANGLIKER, Entwicklungslaboratorien der SANDOZ AG., auch hier bestens für die Mitteilung einiger ihrer Resultate vor deren Publikation.

⁵⁾ Abkürzungen für Lösungsmittel etc. vgl. Einleitung zum Exper. Teil.

⁶⁾ Alle Butenolide geben mit diesem Reagens eine violette Färbung. Empfindlichkeit bei direkter Tüpfelprobe auf Papier ca. 0,001 mg, im PC ca. 0,01 mg.