

170. Développement électrolytique et photolyse de plaques minces d'halogénures d'argent

par J. G. Fernández-García, M. Guillemin et Ch. G. Boissonnas

(26 VI 67)

KLEIN & MATEJEC [1] développant des feuilles minces de bromure d'argent flottant sur de l'eau pure, au moyen d'une goutte de révélateur photographique posée sur elles, ont observé des cavités, d'un diamètre de 1μ environ, sur la face inférieure, se situant uniquement au-dessous de la goutte de révélateur. Les auteurs expliquent leurs observations par une diffusion d'ions argent de préférence par les interfaces à partir de la face inférieure en direction du lieu de développement. Des ions bromure quitteraient alors le cristal, provoquant les cavités observées. Le mécanisme qui empêche l'accumulation de charges négatives non compensées, n'a pas été discuté.

LEVENSON, WEST & SAUNDERS [2] ayant remplacé le révélateur par un solvant capable de former des complexes avec l'ion argent, constatent les mêmes effets. Pour expliquer la formation des cavités à la face inférieure, ces auteurs supposent que des ions argent migrent de l'intérieur du cristal à la face supérieure pour se complexer avec le solvant. Des ions bromure libérés à la face inférieure quittent ainsi le cristal, d'où l'attaque observée. Des charges positives non spécifiées migreraient à travers les interfaces pour compenser la disparition de la charge des ions bromure.

STEIGER [3], au moyen d'un dispositif utilisé précédemment par MITCHELL [4], a montré que l'électrolyse d'une feuille de bromure d'argent polycristalline avec une cathode formée d'un fil de platine, n'est pas accompagnée de la formation de cavités sur la face opposée. Il a attribué ce fait au contact du liquide entre les deux faces par les espaces intercrystallins. Ainsi les ions bromure se dégagent au voisinage de la cathode (platine) et migrent vers la face opposée, par l'intermédiaire du milieu aqueux.

SAUNDERS & WEST [5] ont montré que des expériences du même type, effectuées sur des plaquettes de bromure d'argent monocristallines, donnent sur la face anodique des cavités semblables à celles qui ont été obtenues par développement chimique. De plus, des protubérances de bromure d'argent se forment sur la face cathodique, dans la région couverte par la gouttelette d'eau entourant le fil de platine. Les auteurs pensent que l'explication donnée par STEIGER [3] n'est valable que dans le cas de masses polycristallines. Pour les plaques de bromure d'argent monocristallines, ils proposent un mécanisme différent. Un ion argent situé en surface est réduit au contact du fil de platine. Le ion bromure ainsi isolé s'associe à un ion argent provenant de l'intérieur du réseau et contribue à la formation des protubérances observées. A la face anodique, un ion bromure passe en solution et un ion argent migre dans le réseau, d'où l'attaque sur cette face.

A l'appui de cette explication par double mécanisme, nous avons observé qu'en marquant avec du bromure radioactif (^{82}Br) la face cathodique d'une plaquette polycristalline de bromure d'argent, on constate après électrolyse une activité dans le

liquide en contact avec la face anodique. Ce qui ne peut s'expliquer que si des ions bromure radioactifs ont traversé la plaque par des interfaces.

A notre connaissance, ni le développement électrolytique, ni l'effet sur celui-ci d'une illumination par éclair («flash»), n'ont été étudiés pour un autre halogénure d'argent. Nous avons cherché à voir si le chlorure d'argent se comporte de la même manière que le bromure.

Le chlorure d'argent a été préparé de la manière suivante: à une solution de chlorure de potassium 3M, portée à 60°, on ajoute lentement, en agitant, la quantité équivalente d'une solution de nitrate d'argent 2M, acidifiée par quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Le précipité est recueilli sur un disque de verre fritté, abondamment lavé à l'eau et séché 24 h dans une étuve à 100°.

Les plaques minces (0,2 à 0,3 mm d'épaisseur) ont été obtenues par ascension capillaire du sel fondu, entre deux plaques de verre porte-objet, comme décrit précédemment pour le bromure d'argent [6].

En développant au moyen d'un révélateur du type hydroquinone/sulfite de sodium/carbonate de sodium, additionné de 1 à 2% de gélatine, on obtient des figures géométriques, témoins de l'orientation du réseau [7]. Ce sont des carrés orientés parallèlement sur toute la surface, montrant que nous avons affaire à une plaque monocristalline d'orientation [001] (fig. 1). Il est remarquable que toutes les feuilles

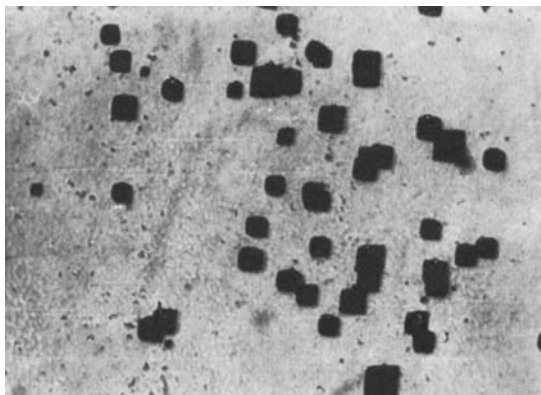


Fig. 1. Grains géométriques d'argent d'orientation [001] développés à la surface d'une plaque de chlorure d'argent

Agrandissement 200 fois

monocristallines de chlorure d'argent que nous avons obtenues par ascension capillaire présentent cette orientation.

Le développement électrolytique a été conduit de la même manière que pour le bromure d'argent [6].

Le dispositif est reproduit schématiquement sur la figure 2. La feuille cristalline est posée sur la surface de l'eau pure contenue dans un petit cristalliseur. Une gouttelette d'eau est déposée au centre de la plaque, puis le fil de platine (\varnothing 0,2 mm) formant cathode est amené au contact du cristal. Le pôle positif de la batterie est joint à un fil de platine plongeant dans l'eau sur laquelle flotte le cristal. Un galvanomètre (HILGER Fr. 300,302, sensib. 0,5 nA par mm) permet de suivre l'évolution de l'intensité du courant.

Pour un cristal de 0,2 mm d'épaisseur, l'intensité du courant est de 10 nA environ. Elle croît lentement avec la grandeur du grain d'argent. Si l'électrolyse est continuée

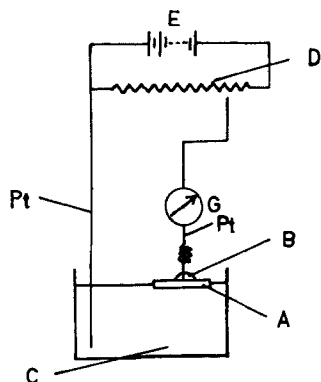


Fig. 2. Dispositif de développement

- | | | | |
|---|---------------------------|---|--------------------------|
| A | Plaque cristalline (AgCl) | D | Potentiomètre |
| B | Goutte d'eau | E | Batterie d'accumulateurs |
| C | Eau | G | Galvanomètre |

longtemps, il peut se produire que l'argent traverse le cristal de chlorure d'argent de part en part, ce qui se traduit par une rapide augmentation du courant. Le grain d'argent se développant alors plus vite, se déforme. La figure 3 montre quatre aspects successifs d'un grain d'argent. On constate que les côtés tendent à être perpendiculaires, en accord avec une orientation [001] du support. Après interruption du développement,



Fig. 3. Croissance d'un grain d'argent à la surface d'une plaque monocristalline [001] de chlorure d'argent

La 4^e photo montre la déformation du grain lorsque le cristal a été complètement traversé; le flou est dû à l'électrode de platine. Agrandissement 50 fois

l'examen au microscope électronique (agrandissement 4000 fois) montre des protubérances parallèles de chlorure d'argent d'orientation [001] sur la face cathodique (fig. 4), dans le périmètre correspondant à la gouttelette d'eau. La dimension de ces cristallites est de 1μ environ. Sur la face anodique, on constate une attaque diffuse, mais pas de cavités géométriques (fig. 5). Il semble ainsi que le mécanisme proposé par SAUNDERS & WEST et rappelé plus haut, soit confirmé dans le cas de l'électrolyse du chlorure d'argent.

GODDARD & URBACH [7] ont fixé une plaque polycristalline de bromure d'argent, de quelques millimètres d'épaisseur, entre deux tubes de verre contenant l'un une solution de nitrate d'argent, l'autre une solution de bromure de potassium. Dans chaque compartiment plongeait un fil de platine servant d'électrode. L'anode se trouvait dans le nitrate d'argent, la cathode dans la solution de bromure de potassium. Avec une différence de potentiel de 100 volts, ils ont obtenu, après quelques heures d'électrolyse, une augmentation de la masse du bromure d'argent, augmentation correspondant, comme les auteurs l'attendaient, à la formation sur la face cathodique d'une couche de bromure d'argent. L'intérêt de cette expérience a été de mettre en

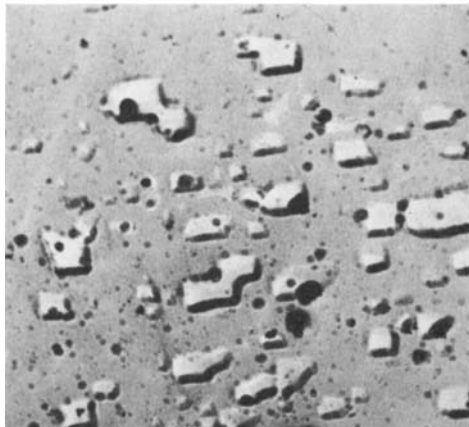


Fig. 4. Micrographie électronique correspondant à une réplique au carbone de la face cathodique d'une plaque de chlorure d'argent après électrolyse

Agrandissement 4000 fois

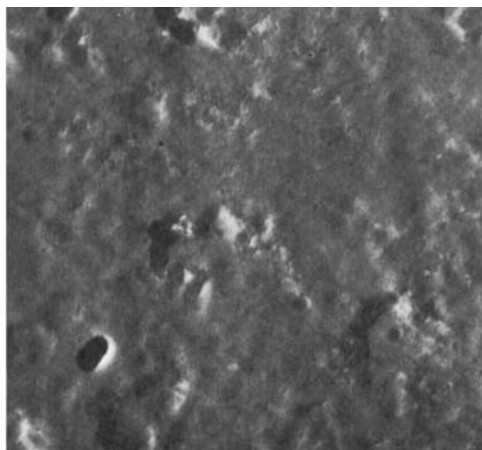


Fig. 5. Micrographie électronique de la face anodique

évidence un relief sur la trace des jonctions intercristallines, montrant clairement que le transport des ions argent se fait le long des interfaces, de préférence à l'intérieur du réseau.

Nous avons adopté, pour le chlorure d'argent, un dispositif semblable à celui de GODDARD & URBACH (fig. 6), différant toutefois en ce que nous avons utilisé des plaques monocristallines de chlorure d'argent et une solution marquée de nitrate d'argent (110 *mAg*) dans le compartiment anodique.

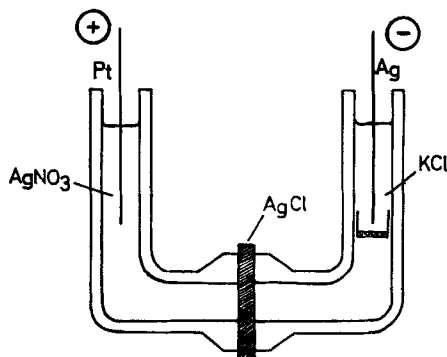


Fig. 6. Dispositif de diffusion

Un disque monocristallin de chlorure d'argent d'une épaisseur de 2 à 3 mm a été préparé dans une capsule de porcelaine, par une suite de fusions suivies de lents refroidissements. La masse transparente est coupée en disques, puis polie sur du velours imprégné de cyanure de potassium dilué. L'état monocristallin, ainsi que l'orientation du réseau, ont alors été contrôlés par développement chimique. Les trois monocristaux que nous avons utilisés présentaient une section d'orientation [001]. Le disque est alors serré entre deux tubes de verre munis d'électrodes,

d'argent à la cathode et de platine à l'anode. Une plaque de verre fritté, placée sous la cathode, est destinée à retenir l'argent qui pourrait se détacher. Le compartiment cathodique est rempli d'une solution de chlorure de potassium 1 M, et le compartiment anodique, d'une solution de nitrate d'argent 0,1 M marquée avec de l'argent 110 m.

Sous une différence de potentiel de 100 volts, l'intensité du courant était en moyenne de 38 μ A. Après 46 heures, l'électrolyse est interrompue, et l'appareil démonté. On ne constate aucun dépôt d'argent sur la cathode. La face anodique du cristal n'a subi aucune modification apparente. En revanche, la face cathodique est recouverte d'un dépôt de chlorure d'argent et la masse du cristal a augmenté de 11 mg. La masse de chlorure d'argent correspondant à la charge électrique déplacée est de 13 mg environ. Nous avons alors établi la distribution des ions argent radioactifs dans le cristal par dissolution de couches successives avec une solution de cyanure de potassium et comptage. Les ions argent radioactifs ne pénètrent pas au delà de 50 μ environ, ce qui est en faveur du mécanisme «interstitiel». Cette dissolution par étapes montre donc que le dépôt de chlorure d'argent sur la face cathodique du cristal ne présente aucune activité. Dans ces conditions, la migration des ions argent ne peut avoir lieu que par le réseau, en confirmation de l'hypothèse de SAUNDERS & WEST [5].

Nous avons aussi étudié l'influence d'un éclair (flash) sur le courant d'électrolyse du chlorure d'argent. Comme cela a été constaté pour le bromure d'argent [6], la présence d'argent colloïdal est nécessaire pour qu'une chute de courant se produise au moment de l'éclairement. La subite élévation de courant suivant l'éclair, attribuable à l'apparition de charges, électrons et trous positifs, est beaucoup plus importante dans le cas du chlorure d'argent que dans celui du bromure. Cela peut être mis en rapport avec le fait que la lumière de l'éclair est absorbée dans une couche très mince de bromure d'argent, alors qu'elle pénètre beaucoup plus profondément dans le chlorure. Ce qui semble confirmé lorsqu'on constate que l'excitation augmente avec l'épaisseur du cristal de chlorure d'argent.

Nous avons, à plusieurs reprises, remplacé la gouttelette d'eau placée au contact du fil de platine cathodique et du cristal, par une suspension de gélatine ainsi que par du glycérol. La gélatine, accepteur d'halogène, entraîne la suppression de la chute de courant, alors que le glycérol, qui n'est pas accepteur, a pour effet une diminution de l'intensité du courant d'électrolyse plus prononcée qu'avec l'eau. Nous attribuons ces résultats au fait que, dans la gélatine, le chlore formé lors de l'éclair est tout de suite absorbé et ne peut donc pas retenir les ions chlorure qui passent en solution. Dans ces conditions, la chute d'intensité du courant ne se manifeste pas. Dans le glycérol nous obtenons un effet contraire, le chlore formé au cours de l'éclairement reste plus longtemps à la surface du cristal, retardant ainsi le passage en solution des ions chlorure, ce qui provoque la forte diminution de l'intensité du courant.

Le mécanisme invoqué pour expliquer l'effet du flash sur l'électrolyse du bromure d'argent, semble donc être valable pour le chlorure.

Un effet de solarisation a pu être mis en évidence sur des plaquettes de chlorure d'argent contenant de l'argent colloïdal (obtenu par décomposition thermique). En effet, si, entre deux éclairs, on expose le cristal d'une manière continue à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure, l'effet d'abaissement de courant diminue en rapport avec la disparition superficielle de l'argent colloïdal. La figure 7 met en évidence

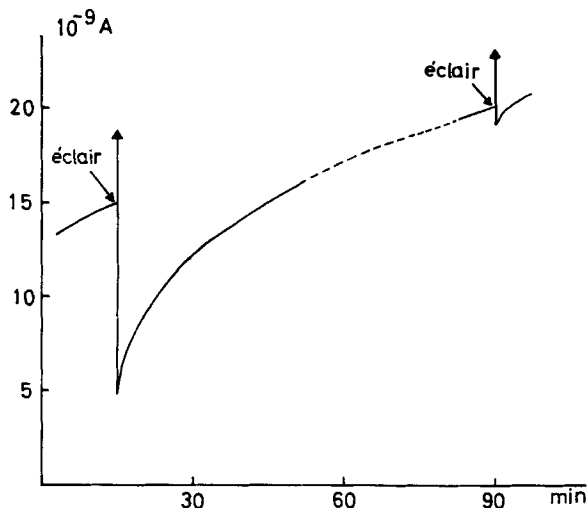


Fig. 7. Effet de solarisation sur une plaque de chlorure d'argent contenant de l'argent colloïdal.
La partie de la courbe en pointillée correspond à l'exposition en lumière UV

cette diminution. De même, si on traite un cristal contenant de l'argent colloïdal dans une atmosphère de chlore ou avec une solution d'acide chromique, on supprime l'effet d'abaissement de l'intensité du courant lors de l'éclair.

SUMMARY

The silver grains, formed by the reduction of a monocrystalline surface of silver chloride (obtained by capillary ascension of molten chloride between two plates of glass), with an hydroquinone developer containing 1–2% of gelatine are orientated only in [001] planes.

On electrolysis, silver chloride crystals floating on water behave similarly to silver bromide crystals. It seems however that silver chloride gives more readily monocrystals than silver bromide. The increase of the electrolysis current, following immediately a flash, is more important in silver chloride, as it is more transparent to light.

By exposure of thin sheets of silver chloride to the light of a mercury lamp, the diminution of current following a flash disappears progressively thus proving the solarisation of the surface.

Laboratoire de Chimie-Physique
Université, Neuchâtel

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. KLEIN & R. MATEJEC, *Z. Elektrochem.* **61**, 1127 (1957).
- [2] G. I. P. LEVENSON, W. WEST & V. I. SAUNDERS, *Phot. Sci. Eng.* **6**, 135 (1962).
- [3] R. STEIGER, *Chimia* **18**, 56/105 (1964).
- [4] H. D. KEITH & J. W. MITCHELL, *Phil. Mag.* [7] **44**, 277 (1953).
- [5] V. I. SAUNDERS & W. WEST, *Phot. Sci. Eng.* **10**, 42 (1966).
- [6] J. G. FERNÁNDEZ-GARCÍA, R. STEIGER, M. GUILLEMIN & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* **50**, 175 (1967).
- [7] CH. G. BOISSONNAS, «Fundamentals of Photographical Sensitivity», Butterworth, London 1951, p. 36; *Experientia* **5**, 282 (1949); *C. r. heb. Séances Acad. Sci.* **230**, 1278 (1951).
- [8] P. E. GODDARD & F. URBACH, *J. chem. Physics* **20**, 1975 (1952).