

- [6] *A. O. Gübeli, J. Hébert, R. Taillon & P. A. Côté*, *Helv.* **53**, 1229 (1970).  
[7] *G. Schwarzenbach & M. Widmer*, *Helv.* **46**, 2613 (1963).  
[8] *A. O. Gübeli & R. Taillon*, *Helv.* **54**, 2559 (1971).  
[9] *J. Kleinberg*, «Inorganic Synthesis», Volume VII, McGraw-Hill, New York, 1963, p.128.  
[10] *A. I. Vogel*, «Textbook of Quantitative Inorganic Analysis», J. Wiley and Sons, New York, 3ème éd., 1961, p. 370.  
[11] *Y. Claire, H. Tachoire & M. Laffitte*, *Bull. Soc. chim. France* 3152 (1968).  
[12] *R. D. DeMars & I. Shain*, *Anal. Chem.* **29**, 1825 (1957).  
[13] *W. Kemula & Z. Kublik*, *Analyt. chim. Acta* **18**, 104 (1958).  
[14] *R. Neeb*, *Z. analyt. Chem.* **171**, 321 (1959).  
[15] *J. Ste-Marie, A. E. Torma & A. O. Gübeli*, *Canad. J. Chem.* **42**, 662 (1964).  
[16] *M. C. Mehra*, Thèse, Univ. Laval, Québec (Canada) 1968.  
[17] *M. Widmer & G. Schwarzenbach*, *Helv.* **47**, 266 (1964).  
[18] *W. M. Latimer*, «Oxidation Potentials», Prentice-Hall, New York, 2ème éd., 1952, p. 164.  
[19] *H. Gamsjäger, W. Kraft & W. Rainer*, *Mh. Chem.* **97**, 833 (1966).  
[20] *G. Schwarzenbach, O. Gübeli & H. Züst*, *Chimia* **12**, 84 (1958).  
[21] *G. Schwarzenbach & M. Widmer*, *Helv.* **49**, 111 (1966).

## 142. Formation d'images photolytiques sur les macrocristaux d'halogénure de plomb

par **J. F. Reber, J. G. Fernandez-Garcia, R. Steiger\*** et **Ch. G. Boissonnas**

Laboratoire de chimie physique de l'Université, 51, av. de Bellevaux, 2000 Neuchâtel

(11 IV 72)

*Summary.* The preparation and some properties of large lead halide crystals are described. The photolysis of these crystals was followed by chemical etching (photosolubilization), showing that the rate of solubilization decreases if the crystal is exposed in the presence of oxygen.

**Introduction.** – La photolyse des halogénures de plomb a fait l'objet de nombreux travaux, spécialement en ce qui concerne les phénomènes de transport, ainsi que l'étude optique des images directes résultant de la photodécomposition. Entre autres, *Kaldor & Somorjai* [1], ainsi que *Verwey* [2], décrivent l'influence du milieu ambiant sur la photolyse du chlorure de plomb, en particulier l'effet de «photo-oxydation» dû à la présence d'oxygène adsorbé sur la surface et se caractérisant par l'absence de toute image directe.

Le sujet de ce présent travail est la préparation de macrocristaux de chlorure et de bromure de plomb, ainsi que l'étude de leur photolyse. La méthode de «développement» utilisée pour mettre en évidence les «images latentes» résultant de la photolyse a été décrite dans le cas du bromure d'argent par *Boissonnas* [3] qui montra qu'une image visible se formait sur un monocristal de bromure d'argent préalablement exposé à la lumière, lorsqu'on le traitait par une solution concentrée de bromure de potassium. On donne une description des différents types d'images obtenues en fonction du solvant utilisé, ainsi que du milieu ambiant lors de l'exposition lumineuse. Suit une discussion sur la nature des figures d'attaque et sur l'influence de la photolyse sur la vitesse de dissolution des cristaux. D'autre part, des hypothèses sont for-

\*) Ciba-Geigy Photochimie S.A., 1701 Fribourg.

mulées sur le rôle de l'oxygène dans les effets observés et la nature des images développées. On citera quelques observations concernant l'influence du milieu ambiant sur la stabilité des «images latentes développables».

**Préparation des cristaux.** – Le chlorure de plomb est précipité à partir de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et de nitrate de plomb. (Des échantillons de même qualité ont été aussi préparés à partir d'acétate de plomb). A une solution de HCl 2M, portée à une température de 60 à 70°, on ajoute lentement, et en agitant constamment, le même volume d'une solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,8M de même température. L'excès stoechiométrique d'acide a pour but de réduire l'adsorption des molécules d'eau sur la surface du précipité. En effet, d'après *Lewin* [4], les ions hydronium participeraient au processus de croissance cristalline en diminuant le nombre des défauts et des inclusions de liqueur-mère.

Après refroidissement à la température ambiante, le précipité est recueilli sur un disque de verre fritté, lavé plusieurs fois avec une solution de HCl 0,1M, puis recristallisé dans une solution de HCl 0,1M, filtré, lavé deux fois à l'acétone et séché à l'étuve à 80°.

Des échantillons de bromure de plomb ont été préparés de manière identique à partir de solutions d'acide bromhydrique et de nitrate ou d'acétate de plomb. Tous les produits utilisés étaient des produits p. a. *Merck*.

La méthode de préparation des cristaux dérive des méthodes décrites par *Bridgman* [5], *Stockbarger* [6] [7] et *Obreimov-Shubnikov* [8]. Basée sur la cristallisation lente du produit en fusion, elle nécessite deux fours à chauffages indépendants et consiste à laisser descendre très lentement une ampoule, scellée sous atmosphère contrôlée, du premier four, qui se trouve à une température dépassant de quelques degrés le point de fusion du  $\text{PbCl}_2$ , dans un second four dont la température se situe légèrement en-dessous du point de fusion (fig. 1).

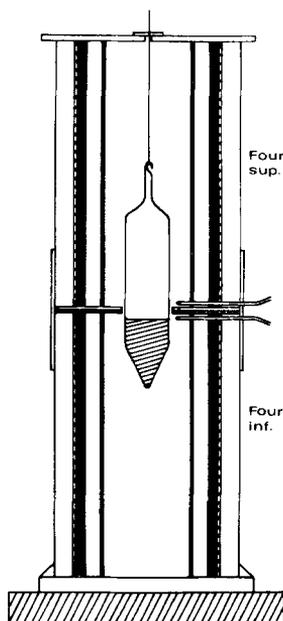


Fig. 1. Dispositif pour la préparation de monocristaux de chlorure de plomb sous atmosphère contrôlée

Chaque four est composé d'un cylindre de porcelaine (hauteur = 16 cm, diamètre = 8 cm, épaisseur = 7 mm) sur lequel est enroulé un fil de Ni-chrome. A l'intérieur de chacun est placé un cylindre d'argent (diamètre = 5,5 cm, épaisseur = 1 mm) destiné à uniformiser la température. Les deux fours sont enroulés d'une couche d'amianté d'environ 2 cm d'épaisseur afin de réduire les

échanges thermiques avec l'extérieur. Une séparation munie d'un orifice (diamètre = 3,2 cm) et composée d'une plaque d'aluminium et d'une feuille d'amiante est intercalée entre les deux fours. De part et d'autre de cette séparation, un thermocouple mesure la température (supérieure: 520°, inférieure: 490°). Le four est fermé dans sa partie inférieure par une plaque d'amiante.

Le  $\text{PbCl}_2$  est séché sous vide, puis fondu en présence de chlore afin d'éviter une décomposition. Pour cela, l'ampoule de verre Pyrex (hauteur = 10 cm, diamètre = 2,5 cm, angle du cône inférieur de 60 degrés environ) dans laquelle on a introduit 80 g de  $\text{PbCl}_2$ , est reliée à une pompe à vide et maintenue pendant six heures à 200°, sous une pression de 0,5 Torr. Après refroidissement à la température ambiante, on réduit la pression à l'intérieur de l'ampoule et on introduit une quantité de chlore telle que sa pression atteigne environ 1 atmosphère à 501°, température de fusion du  $\text{PbCl}_2$ . L'ampoule, d'abord scellée, est ensuite suspendue au fil de descente. Après fusion, on la tape légèrement pour éliminer les bulles de chlore réparties dans la masse. Le moteur est mis en marche et l'ampoule descend à raison de 1 mm/h. Après cristallisation complète, elle est refroidie très lentement pendant 24 h, de manière à éviter que le cristal se fissure. Le bloc obtenu est souvent formé de plusieurs cristaux rayonnant à partir de l'axe central de l'ampoule.

On a aussi préparé [9] des cristaux de bromure de plomb de deux qualités différentes: l'une à partir de  $\text{PbBr}_2$  anhydre de qualité commerciale<sup>1)</sup>, l'autre à partir du produit obtenu par la méthode décrite ci-dessus. Après introduction du  $\text{PbBr}_2$ , l'ampoule est soudée à un petit réservoir destiné à contenir du brome. Le produit est alors séché pendant 6 h à 130° et sous une pression d'environ 0,5 Torr. Après refroidissement à la température ambiante, on introduit environ 1 ml de brome<sup>2)</sup> dans le réservoir. Ce dernier étant plongé dans de la neige carbonique afin de solidifier le brome, on réduit la pression et le tube de remplissage du réservoir est scellé. L'ampoule contenant le produit est alors introduite dans un four afin de fondre le bromure de plomb (p.f. 373°). Après retour à la température ambiante, on plonge le dispositif dans un bain d'eau à 37° pour que la pression de la vapeur de brome soit d'environ 1 atmosphère au point de fusion du  $\text{PbBr}_2$  et on scelle l'ampoule qui est alors introduite dans le four décrit ci-dessus (température supérieure = 390°, inférieure = 360°). Le reste du procédé est identique à celui qui a été décrit pour le chlorure de plomb.

Les masses d'halogénure de plomb sont façonnées sur du papier de verre, polies sur du velours imprégné de  $\text{HCl}$  0,1M ( $\text{HBr}$  0,1M pour  $\text{PbBr}_2$ ), et rincées avec de l'éthanol ou séchées sur du papier absorbant. Les cristaux obtenus se présentent sous la forme de plaques d'environ 1 à 3 cm<sup>2</sup> et de 3 à 6 mm d'épaisseur. Leur nature cristalline a été contrôlée au microscope par attaque de la surface avec une solution diluée de  $\text{HCl}$  ( $\text{HBr}$  pour  $\text{PbBr}_2$ ). A titre d'exemple, la fig. 2 montre la surface attaquée d'une plaque composée de plusieurs cristaux d'orientations différentes.

La rugosité moyenne des cristaux polis est de 25 à 35 nm (mesurée par microscopie interférentielle) et l'indice de réfraction déterminé par ellipsométrie sur un cristal de  $\text{PbCl}_2$  poli est de 2,264 pour  $\lambda = 546,1$  nm.

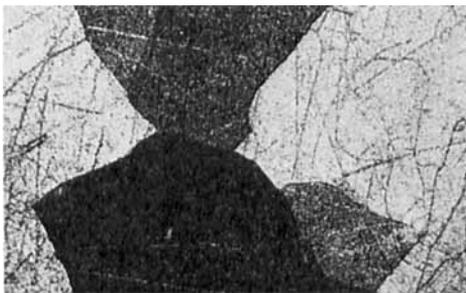


Fig. 2. Surface d'une plaque de  $\text{PbCl}_2$  traitée par  $\text{HCl}$  0,1M et composée de plusieurs cristaux d'orientations différentes

1)  $\text{PbBr}_2$  p. a. Schuchardt, Munich.

2)  $\text{Br}_2$  «Suprapur» Merck.

L'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique d'un cristal de  $\text{PbCl}_2$ , confirmée par spectroscopie d'émission, a révélé les impuretés suivantes (en ppm) :

K 40; Ag 1; Na 3; Cu 4; Al < 20; Mn < 0,2; Ni < 0,1; Si < 2; Fe < 0,1; Ca, Mg  $\geq$  10.

La concentration élevée de cations monovalents dans les cristaux de  $\text{PbCl}_2$  étudiés se traduit par une augmentation de la concentration des lacunes d'ions chlorure. L'énergie d'activation calculée à partir du coefficient de température de la conductivité ( $E = 0,30$  eV) est plus faible que la valeur généralement citée dans la littérature ( $E = 0,47$  eV) [10]. La valeur calculée correspond à l'énergie d'activation pour la migration des lacunes d'ions chlorure [11].

#### Action de différents solvants sur des cristaux exposés aux rayons U.V. –

Dans une première suite d'expériences, les cristaux d'halogénure de plomb sont éclairés à l'air et à température ambiante par un faisceau de lumière polychromatique d'environ 1 mm de largeur provenant d'une lampe à vapeur de mercure (type *Osram* 3739 spektral Hg/3 KLX de 230 watt) placée à 20 cm du cristal. Les durées d'exposition sont comprises entre 30 secondes et 5 heures. On dépose quelques gouttes de solvant sur la face exposée et le cristal est examiné au microscope, en lumière transmise. Notons que dans toutes ces expériences, les cristaux utilisés n'ont jamais montré une image directe.

Si un cristal de  $\text{PbCl}_2$  éclairé par un pinceau de lumière U.V. est traité avec une solution 0,1M d'HCl, on remarque que les régions non éclairées deviennent opaques, alors que la zone illuminée reste parfaitement transparente. Au microscope, on observe la formation d'une bande claire de la largeur du faisceau lumineux et se détachant sur un voile foncé (fig. 3). L'examen du cristal rincé dans de l'éthanol, puis séché, montre qu'un dépôt formé de microcristaux blancs s'est développé sur les surfaces non éclairées.

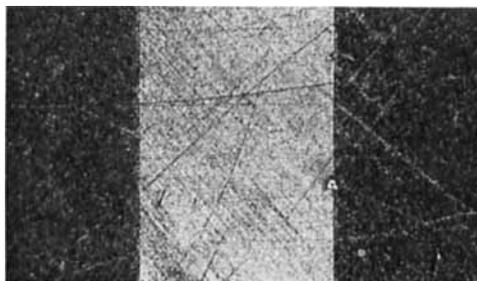


Fig. 3. Image développée sur un cristal de  $\text{PbCl}_2$  traité avec HCl 0,1M

Exposition: 15 min. à 20 cm de la lampe. Les traits parallèles descendant de gauche à droite correspondent à l'orientation des cristallites

Un cristal exposé aux rayons U.V. et traité avec une solution de KCl 1M montre une réactivité identique bien que l'image ait tendance à disparaître si on poursuit l'attaque pendant un certain temps (10 à 15 min). Cette solution donne des résultats moins reproductibles que la précédente. Nous avons parfois observé un phénomène d'inversion du contraste (fig. 4). Dans ce cas, la formation de dépôt sur les surfaces non éclairées du cristal est suivie d'une précipitation très rapide sur la zone exposée qui devient alors plus opaque que le voile. Au microscope, ce phénomène se traduit par l'obscurcissement de la région éclairée.

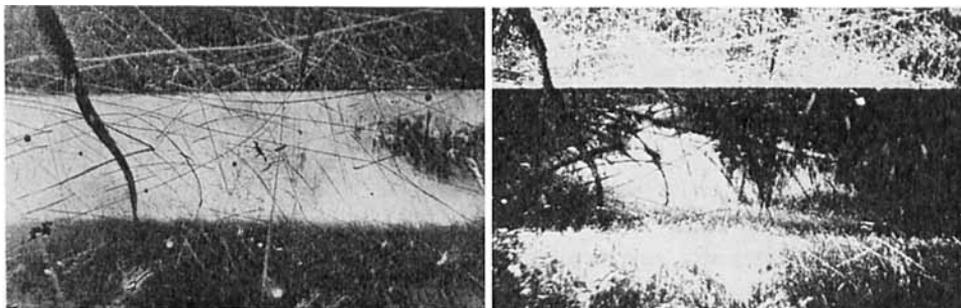


Fig. 4. *Inversion du contraste d'une image développée sur  $PbCl_2$  par  $KCl$  1M*  
Exposition: 30 min. à 20 cm de la lampe

On note aussi que dans le cas où un cristal n'est pas bien poli, une solution 1M en  $KCl$  et 0,1M en  $HCl$  donne des bandes opaques dès le début de l'attaque. Celle-ci, d'ailleurs peu reproductible, se porte sur les rayures et les défauts de surface (fig. 5).

Le  $PbCl_2$  exposé aux rayons U.V. et traité avec une solution saturée de nitrate de plomb présente une bande transparente, cependant moins contrastée qu'avec  $HCl$ .

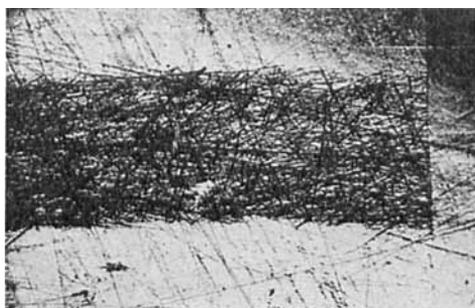


Fig. 5. *Image développée sur  $PbCl_2$  par action d'une solution 1M en  $KCl$  et 0,1M en  $HCl$*   
Exposition: 10 min. à 20 cm de la lampe

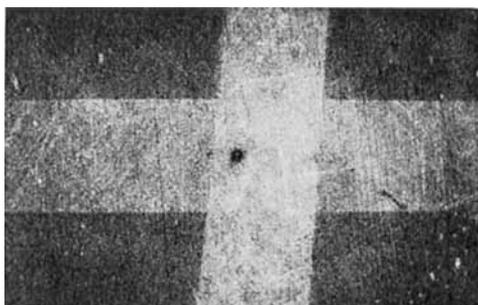


Fig. 6. *Image développée sur un cristal de  $PbBr_2$  par traitement avec  $Pb(NO_3)_2$  0,1M*  
Exposition: horizontale, 3 min.; verticale, 5 min., à 20 cm de la lampe

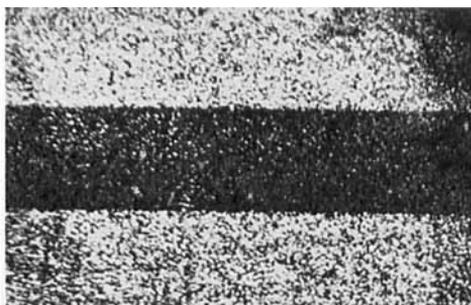


Fig. 7. *Image développée sur  $PbBr_2$  par action de thiosulfate de sodium 1M*  
Exposition: 20 min. à 20 cm de la lampe

Dans le cas où le thiosulfate et le sulfite de sodium (respectivement 1M et 0,1M) sont employés, les bandes révélées sont foncées.

Le traitement des cristaux de  $\text{PbBr}_2$  éclairés avec des solutions d'acide bromhydrique, de bromure de potassium, de nitrate de plomb, de thiosulfate et de sulfite de sodium fournit des images du même type que celles qui sont observées pour le chlorure de plomb (fig. 6 et 7).

Les caractéristiques des images obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

	Solvant	Image	Remarques
$\text{PbCl}_2$	HCl 0,1M	claire	Bonne reproductibilité
	KCl 1M	claire	Inversions observées
	KCl 1M + HCl 0,1M	claire ou opaque	Contraste dépendant de l'état de surface
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sat.	claire	Bonne reproductibilité
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1M	opaque	Attaque rapide
	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 0,1M	opaque	
$\text{PbBr}_2$	HBr 1M	claire ou opaque	Bonne reproductibilité
	KBr 1M	claire	Inversions observées
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M	claire	Bonne reproductibilité
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1M	opaque	Surface rugueuse
	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 0,1M	opaque	Fort contraste

**Influence de l'oxygène sur la photolyse des halogénures de plomb.** – Dans une deuxième suite d'expériences, on a cherché à étudier l'influence du milieu ambiant lors de l'exposition lumineuse. Pour ce faire, on a éclairé des cristaux dans différents milieux gazeux, soit l'air, l'oxygène, l'argon, l'azote, l'hydrogène ou sous vide ( $10^{-5}$  Torr).

Bien que les conditions de développement soient les mêmes que ci-dessus, seuls deux solvants ont été utilisés en raison de la reproductibilité des résultats, soit HCl pour  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dans le cas de  $\text{PbBr}_2$ . Les cristaux d'halogénure de plomb sont placés dans une enceinte munie d'une fenêtre de quartz (fig. 8) et éclairés dans

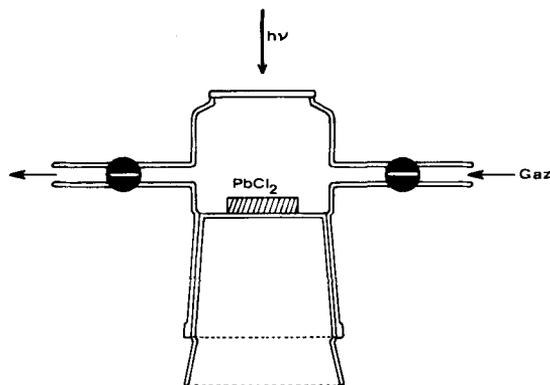


Fig. 8. Dispositif d'exposition sous atmosphère contrôlée

des conditions semblables à celles qui sont décrites ci-dessus. Deux robinets permettent au gaz de circuler. Les cristaux sont «développés» à l'air.

La fig. 9 montre, à titre d'exemple, ce qui est observé sur un cristal de  $\text{PbCl}_2$ . L'image verticale correspond à une exposition faite à l'air, l'image horizontale à une exposition sous argon. La bande éclairée en absence d'oxygène apparaît, au début du développement, plus foncée que le voile (alors qu'elle est claire en présence d'oxygène) (fig. 9a). Si on laisse le solvant poursuivre son action, la bande foncée disparaît après 30 secondes environ (fig. 9b), puis s'inverse (fig. 9c). Le dépôt formé sur la région exposée en absence d'oxygène est plus abondant que sur le reste du cristal. Il se dissout cependant plus rapidement que dans les zones non éclairées où il semble pratiquement insoluble. Il ne disparaît toutefois pas complètement et la bande reste plus opaque que celle qui est obtenue en présence d'oxygène.

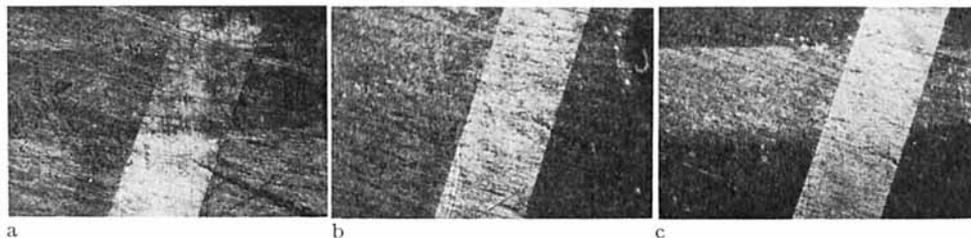


Fig. 9. Attaque d'un cristal de  $\text{PbCl}_2$  par  $\text{HClO}_4$  0,1M, après exposition pendant 20 min. à 20 cm de la lampe. Evolution de l'image en fonction du temps de développement. L'image verticale correspond à l'exposition à l'air, l'image horizontale à l'exposition sous argon

Dans le cas de  $\text{PbBr}_2$ , les résultats sont aussi très différents suivant que l'exposition a eu lieu en présence ou en absence d'oxygène (fig. 10). Toutefois, on n'a pas observé d'inversion.

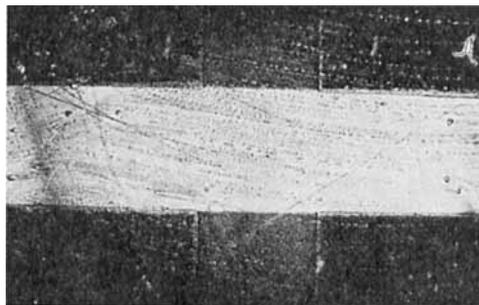


Fig. 10. Image développée sur un cristal de  $\text{PbBr}_2$  par action de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1M. Exposition: 15 min. à 20 cm de la lampe; horizontale, à l'air; verticale, sous argon

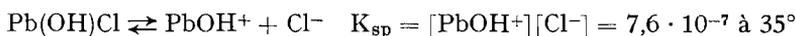
**Nature des dépôts.** – Le mécanisme de dissolution des halogénures de plomb a été étudié sur des monocristaux par *Kataev & Kulikov* [12] [13]. D'après ces auteurs, la dissolution du  $\text{PbCl}_2$  dans l'eau est accompagnée par la formation d'un film d'hydroxychlorure de plomb ( $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ ) qui se dépose sur la surface du cristal.

Comme le dépôt formé sur le bromure de plomb est plus abondant et adhère moins à la surface que celui qui est formé sur le chlorure, il a pu être détaché et la

poudre obtenue a été analysée par diffraction des rayons X (méthode de *Debye-Scherrer*, diffractomètre *Philips* à baie transistorisée). Afin de limiter une éventuelle photodécomposition, la vitesse d'analyse était rapide (2 degrés/min). Bien que l'intensité relative des raies de diffraction ne soit pas totalement respectée, étant donné la petite quantité de substance, leur examen montre qu'il s'agit d'hydroxybromure de plomb ( $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$ ).

D'après ces considérations, on peut admettre que les dépôts formés lors de l'action de solvants neutres ou légèrement acides sur les surfaces polies de macrocristaux d'halogénure de plomb sont des hydroxyhalogénures.

Il est probable que le film formé par action de  $\text{HCl}$  0,1M sur du  $\text{PbCl}_2$  soit aussi du  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ . Il a en effet la même apparence que celui qui se forme à un pH voisin de 7. D'autre part, le solvant ne dissout pas facilement le dépôt tant que celui-ci adhère à la surface du cristal. Comme le dépôt ne se forme pas en milieu acide nitrique 0,1M, il est probable que les ions  $\text{Cl}^-$  influencent, au voisinage immédiat de la surface de  $\text{PbCl}_2$ , la réaction de dissociation de l'hydroxychlorure qui aurait lieu, d'après *Yadava, Pandey & Lal* [14], de la manière suivante:



Il a été constaté d'autre part que l'orientation de la face du cristal influence non seulement la densité du dépôt, mais aussi l'orientation des cristallites formés à la surface du cristal (fig. 2 et 3). C'est pourquoi le contraste existant en lumière transmise entre les différentes orientations cristallines et résultant des différences de densité du dépôt est aussi influencé par l'orientation des cristallites qui causent une réflexion de la lumière.

**Influence de l'exposition sur la vitesse de dissolution du  $\text{PbCl}_2$ .** – Les observations décrites ci-dessus montrent que l'exposition d'un cristal d'halogénure de plomb aux rayons U.V. et en présence d'oxygène a pour effet d'empêcher (ou de diminuer dans le cas de faibles expositions) la formation du dépôt en milieu neutre ou acide.

Afin de voir si l'absence de dépôt est liée à une modification de la vitesse de dissolution du cristal, l'influence de la photolyse en présence d'oxygène sur la vitesse de dissolution de cristaux de  $\text{PbCl}_2$  dans  $\text{HCl}$  0,1M a été étudiée.

Un cristal de  $\text{PbCl}_2$  est noyé dans un disque de paraffine de façon que seule sa partie supérieure émerge. Le disque de paraffine et une partie du cristal sont recouverts de vernis afin de délimiter une surface bien déterminée et bien polie. Un cylindre de verre est collé sur le disque de façon à former un récipient. On dépose 10 ml de  $\text{HCl}$  0,1M et on effectue, au cours du temps, des prélèvements de 1 ml qui sont analysés par photométrie sous forme de diéthylthiocarbamate de plomb. Le dispositif est agité à intervalles réguliers de façon à homogénéiser la solution. La face du cristal est ensuite repolie et le même procédé est appliqué après exposition du cristal aux rayons U.V. et à l'air durant 60 minutes (distance = 30 cm).

A titre d'exemple, la fig. 11 montre les résultats obtenus sur un des cristaux de  $\text{PbCl}_2$  (surface =  $1 \text{ cm}^2$ ). On voit que l'exposition d'un cristal de  $\text{PbCl}_2$  aux rayons U.V. et en présence d'oxygène inhibe non seulement la formation du dépôt, mais réduit aussi sa vitesse de dissolution dans  $\text{HCl}$  0,1M. La vitesse moyenne de dissolu-

tion dans l'intervalle de temps compris entre 5 et 10 minutes passe de 0,15 mg/min. cm<sup>2</sup> à 0,03 mg/min. cm<sup>2</sup>.

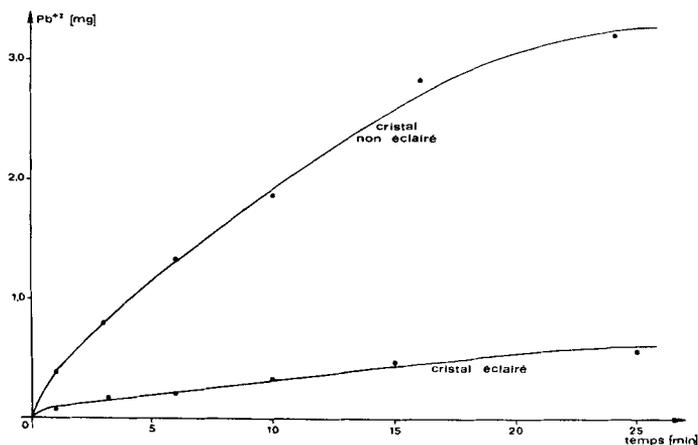


Fig. 11. Cristal de  $PbCl_2$  attaqué par  $HCl\ 0,1\ M$ . Influence de la présence d'oxygène lors de l'éclairage sur la vitesse de dissolution

Remarquons d'autre part que l'orientation cristalline de la face influence non seulement la vitesse de dissolution du cristal non éclairé, mais aussi l'intensité du phénomène de «photo-insolubilisation», ainsi que l'inhibition de la formation du dépôt.

**Nature des images développées.** – A la suite des observations décrites ci-dessus, il apparaît que l'oxygène joue un rôle déterminant dans la formation des images.

L'effet de l'oxygène sur la photolyse de  $PbCl_2$  a déjà été observé par plusieurs auteurs. Remarquant que l'exposition en présence d'oxygène (1 at) de couches minces vaporisées ne livrait aucune image directe, *Kaldor & Somorjai* [1] conclurent que l'oxygène provoquait l'oxydation du  $PbCl_2$  en oxychlorures du type  $xPbO \cdot yPbCl_2$  ayant les mêmes caractéristiques d'absorption que celles du chlorure de plomb. *Verwey* [2] [15] observa que l'illumination subséquente à 365 nm et à l'air d'un cristal de  $PbCl_2$  exposé sous vide provoquait un affaiblissement de la densité de l'image directe. Il fit l'hypothèse que la lumière de cette longueur d'onde causait l'excitation dans la bande de conduction des électrons du plomb métallique qui pouvaient ainsi être trappés par des molécules d'oxygène adsorbées sur la surface.

En admettant ces hypothèses et en les étendant au cas de  $PbBr_2$ , la «photo-insolubilisation» des surfaces d'halogénure de plomb, de même que l'inhibition du dépôt, seraient alors dues à la présence d'une «image latente» formée d'oxyhalogénure de plomb résultant de l'oxydation sous l'effet de la lumière de l'halogénure de plomb ou du plomb photolytique par l'oxygène adsorbé en surface. L'abaissement de la vitesse de dissolution du cristal serait alors dû à la présence de ce film d'oxyhalogénure, moins soluble que l'halogénure correspondant.

Comme on ne peut envisager, lors de faibles expositions lumineuses, un recouvrement complet de la surface du cristal par l'oxyde de plomb, il est probable que l'oxy-

gène va réagir à des endroits déterminés de la surface, créant ainsi un réarrangement local du réseau superficiel. Par analogie avec les halogénures d'argent [16], si on admet que la dissolution des cristaux d'halogénure de plomb commence en des endroits déterminés, la «photo-insolubilisation» résulterait alors de l'inactivation de ces centres par l'oxydation de l'halogénure sous l'action directe de la lumière U.V. Comme l'abaissement de la vitesse de dissolution correspond à une inhibition de la formation du dépôt, ce dernier doit probablement commencer à se former sur ces mêmes centres. Les cristallites observés ayant une orientation bien déterminée (fig. 3), il est probable que ces endroits de forte dissolution soient orientés le long des plans réticulaires. C'est peut-être la raison pour laquelle la vitesse de dissolution du cristal non éclairé, l'intensité du phénomène de «photo-insolubilisation», ainsi que le degré d'inhibition du dépôt, sont liés à l'orientation cristalline de la face.

Les inversions observées dans les cas d'expositions en absence d'oxygène sont éventuellement dues à des traces résiduelles d'oxygène adsorbé en surface.

Contrairement au cas de la photolyse de monocristaux d'halogénure d'argent où la largeur de la bande révélée croît en fonction de la racine carrée du temps d'exposition (image du type solarisée) [3] [17] [18], les images développées sur les cristaux d'halogénure de plomb ont toujours une largeur égale à celle du pinceau lumineux. Cette constatation exclut probablement le phénomène de diffusion superficielle de l'halogène à température ambiante, et par là, la possibilité d'obtenir des images de nature solarisée.

L'exposition à la vapeur de brome et à température ambiante d'un cristal de  $\text{PbBr}_2$  éclairé aux rayons U.V. en présence et en absence d'oxygène a pour effet de rendre dans les deux cas l'«image latente» non développable. Cet effet peut être interprété comme résultant d'une oxydation des produits de la photolyse par le brome. Par contre, dans le cas du  $\text{PbCl}_2$  éclairé en présence ou en absence d'oxygène, l'exposition au chlore (même pendant 8 jours) ne provoque, à température ambiante, aucune modification des images.

Les essais concernant la stabilité des images obtenues sur le  $\text{PbCl}_2$  en présence d'oxygène ont montré que l'image développable ne subissait aucune modification, même après deux semaines d'intervalle entre l'exposition et le «développement».

Les effets observés sont étroitement liés à l'état de la surface. Cette observation doit probablement être en liaison avec le fait que, contrairement à la photolyse des halogénures d'argent, les produits de la photodécomposition des halogénures de plomb sont situés très près de la surface.

**Conclusions.** – La photolyse de macrocristaux d'halogénure de plomb peut être suivie par attaque de la surface avec des solvants inorganiques. La réactivité de la surface varie fortement selon qu'elle a été exposée ou non à la lumière actinique. L'aspect des images développées est non seulement lié au pH du solvant employé, mais aussi au milieu gazeux lors de l'exposition lumineuse. Comme l'aspect de l'image dépend de la présence ou de l'absence d'oxygène lors de l'exposition, ce gaz semble jouer un rôle important dans la photolyse des halogénures de plomb. Ainsi dans le cas d'expositions en présence d'oxygène, la vitesse de dissolution du cristal est plus faible dans la partie éclairée que dans la région non éclairée. Cette diminution de la vitesse de dissolution est accompagnée par l'absence totale ou partielle du dépôt d'hydroxy-

halogénure qui se forme lorsqu'une surface d'halogénure de plomb est mise en contact avec un solvant aqueux neutre ou légèrement acide. La photo-insolubilisation observée dans ce cas est probablement due à la présence d'une «image latente» formée d'oxyhalogénure de plomb, moins soluble que l'halogénure correspondant, et résultant de l'oxydation, sous l'effet de la lumière, de l'halogénure de plomb ou du plomb photolytique par l'oxygène adsorbé en surface.

Dans le cas d'expositions en absence d'oxygène, l'action du solvant se traduit par un dépôt d'hydroxyhalogénure plus abondant dans la partie éclairée que sur le reste du cristal.

Nous remercions le Dr *Francis Persoz* de sa contribution dans l'analyse par diffraction des rayons X et *Ciba-Geigy*, Photochimie S.A. de la mise à disposition de différents appareils de mesure.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *A. Kaldor & G. A. Somorjai*, J. phys. Chem. **70**, 3538 (1966).
- [2] *J. F. Verwey*, Thèse, Utrecht (1967).
- [3] *Ch. G. Boissonnas*, Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, J. W. Mitchell éd., London (Butterworths Scientific Publications), 36 (1951).
- [4] *S. Z. Lewin*, J. phys. Chem. **59**, 1030 (1955).
- [5] *P. W. Bridgman*, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **60**, 303 (1925).
- [6] *H. E. Buckley*, Crystal Growth, Wiley, New York, 77 (1951).
- [7] *D. C. Stockbarger*, Rev. scient. Instr. **7**, 133 (1936).
- [8] *L. M. Balyaev, M. V. Koshuashvili, K. S. Chernyshev, G. I. Gorshtein & V. S. Nechaeva*, Rost Kristallov **3**, 338 (1961).
- [9] *D. Roulet*, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel (1970).
- [10] *W. Seith*, Z. Physik **56**, 802 (1929).
- [11] *K. J. de Vries & J. H. van Santen*, Physica **29**, 482 (1963).
- [12] *G. A. Kataev & B. A. Kulikov*, Tr. Tomskogo Gos. Univ., Ser. Khim. **157**, 221 (1963).
- [13] *B. A. Kulikov & G. A. Kataev*, Zh. Fiz. Khim. **44** (7), 1696 (1970) & Zh. Fiz. Khim. **44** (9), 2257 (1970).
- [14] *K. L. Yadava, U. S. Pandey & K. M. Lal*, J. inorg. nucl. Chem. **30**, 2915 (1968).
- [15] *J. F. Verwey & N. G. Westerink*, Physica **42**, 293 (1969).
- [16] *R. K. Blake*, Phot. Sci. Eng. **9**, 91 (1965).
- [17] *R. Steiger & Ch. G. Boissonnas*, Chimia **19**, 459 (1965).
- [18] *M. Guillemin*, Thèse, Neuchâtel (1969).

### 143. Thermochemische Untersuchungen an cyclischen Ketonen

von **G. Wolf**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(6. 3. 72)

*Summary.* The enthalpies of formation of the nine cyclic ketones  $C_nH_{2n-2}O$  ( $n = 4-12$ ) were determined by combustion calorimetry. The heats of vaporization were determined by measuring the vapor pressure as a function of temperature and the heats of fusion of the three compounds with  $n = 8, 9, 12$  which are solids at room temperature, by DSC.