

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL - FACULTÉ DES SCIENCES

Recherches sur la photolyse
et le développement
de macrocristaux de bromure d'argent

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

ROLF STEIGER

Ingénieur chimiste diplômé

Bâle

Imprimerie Birkhäuser S. A.

1966

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs CH. G. BOISSONNAS, W. F. BERG et A. JACOT-GUILLARMOD, autorise l'impression de la présente thèse, intitulée « Recherches sur la photolyse et le développement de macrocristaux de bromure d'argent », sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 23 février 1966

Le doyen :
W. SÖRENSEN

Le présent travail a été effectué de novembre 1961 à décembre 1964 au Laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le professeur CH. G. BOISSONNAS.

Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner au cours de ce travail.

Un exemplaire complet de la présente thèse peut être consulté à la Bibliothèque de l'Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel.

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

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.

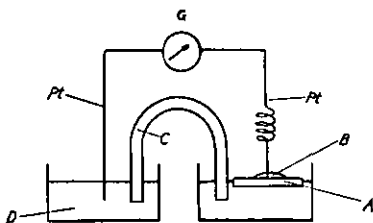


Fig. 1.

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

³⁾ BRAUN HOBBY 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).

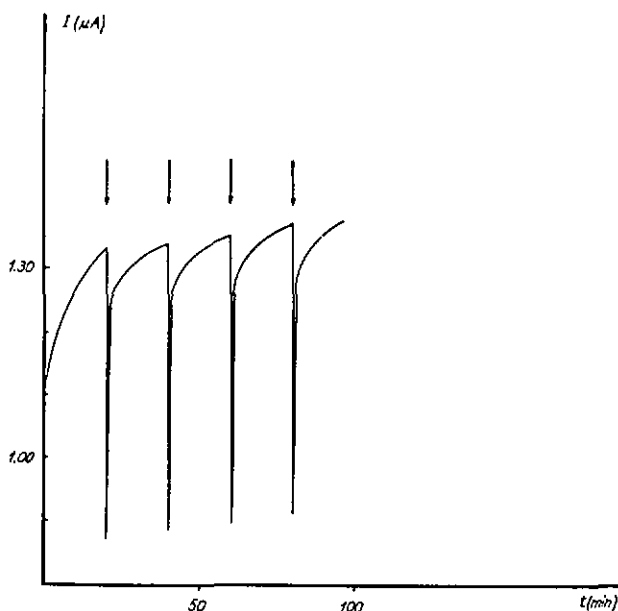


Fig. 2. Variations de l'intensité du courant par l'exposition du cristal à la lumière d'un éclair électronique

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 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. $3 \cdot 10^{-8}$ 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.

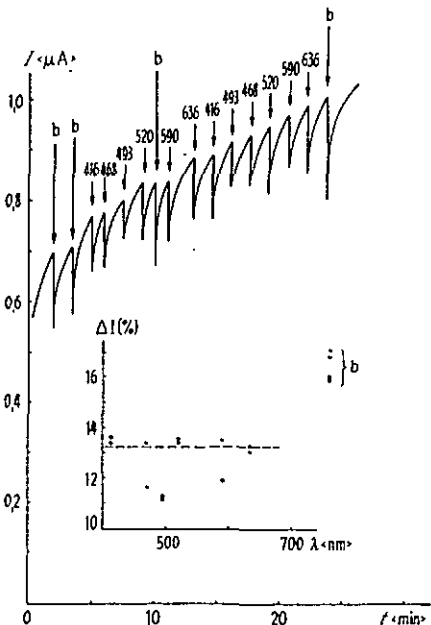


Fig. 3. Influence de la longueur d'onde de l'éclair sur la chute d'intensité du courant
b: essais en lumière blanche

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 (distances 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 abaissments 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.

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; R. STEIGER, *Chimia* 19, 459 (1965).
 [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.

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

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

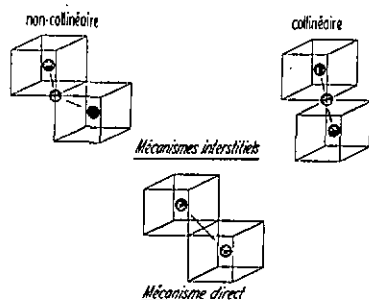


Fig. 1. Schéma des mécanismes interstitiels et direct de la migration des ions argent

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 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 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-

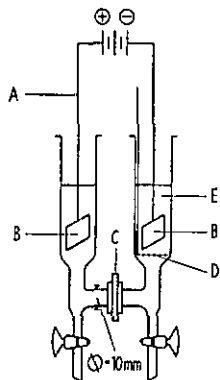


Fig. 2. Dispositif expérimental pour l'étude de la migration d'ions argent radioactifs

- A: Fil de Pt
- B: Electrodes de Pt
- C: Cristal de AgBr
- D: Disque de verre fritté
- E: H_2O

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 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 immédiatement 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 ano-

dique, l'activité du dépôt ne se manifeste qu'après plusieurs dizaines d'heures et augmente alors très lentement, proportionnellement au temps (fig. 3).

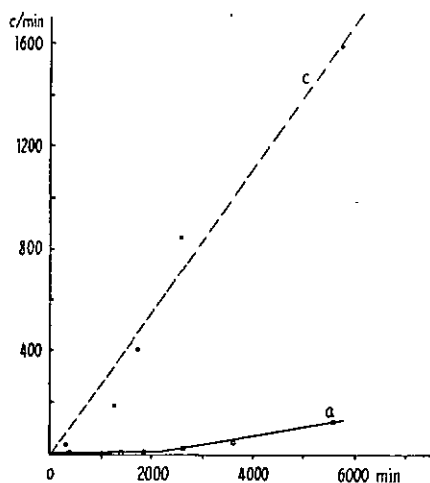


Fig. 3. *Activité (en c/min) de l'argent déposé, en fonction de la durée de l'électrolyse*

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 (μ 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	± 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	± 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 ± 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]³⁾, soit environ 10^{-12} cm²/s.

A 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 (^{110m}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, 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.

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).

³⁾ Par suite d'une erreur de calcul, les coefficients de diffusion indiqués dans [1] sont environ deux fois trop grands.
