**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 26 (1953)

Heft: III-IV

Artikel: Essai de contrôle expérimental de l'hypothèse de J.W. Mitchell sur la

formation de l'image latente photographique

Autor: Perakis, Nicolas

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-112412

## Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 19.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

# Essai de contrôle expérimental de l'hypothèse de J. W. Mitchell sur la formation de l'image latente photographique

## par Nicolas Perakis

Institut de Physique de l'Université de Strasbourg. (4 IV 1953)

### I. Introduction.

Stasiw et Teltow¹) ont fait une étude photochimique détaillée de cristaux d'halogénures d'argent contenant des traces, quelques dix-millièmes, de sulfure d'argent en solution solide, qu'ils ont obtenus à haute température, vers 400° C. Sur les résultats de cette étude, Mitchell²) a édifié sa théorie de la formation de l'image latente photographique, qui diffère sensiblement de celle de Gurney et Mott³), généralement admise. Il est possible toutefois de soumettre la théorie de Mitchell à l'épreuve de l'expérience, le processus d'incorporation du sulfure dans l'halogénure d'argent proposé par Mitchell comportant un effet paramagnétique. Ce contrôle expérimental constitue l'objet de ce travail; il consiste en une étude thermomagnétique du bromure et du sulfure d'argent en contact.

La diffusion d'ions soufre dans un cristal de bromure d'argent peut se faire à la faveur de défauts existant dans le cristal en équilibre thermique à haute température, suivant un mécanisme différant avec la nature des défauts qui y prédominent à cette température. Il y a des raisons d'admettre que les défauts prédominant dans le bromure d'argent, à haute température du moins, sont du type Schottky, consistant en vacances d'anions et de cations en nombre égal. Cependant, l'énergie de formation des défauts Schottky serait légèrement supérieure à celle des défauts Frenkel<sup>4</sup>), ions d'argent interstitiels avec un nombre correspondant de vacances de ces ions.

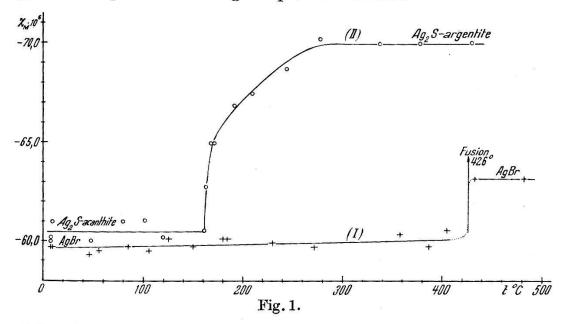
Pour former un cristal mixte de bromure et de sulfure d'argent, deux ions Br- doivent être éliminés pour chaque ion S- incorporé dans AgBr, de sorte que dans le cristal il doit y avoir au moins autant de vacances Br- qu'il y a d'ions S-. MITCHELL admet que la vacance Br- supplémentaire est occupée par un électron. Cela revient à substituer à l'ion divalent S- un ion monovalent S- et

un centre F, indépendant l'un de l'autre dans le réseau, selon MITCHELL. Cette substitution, élément fondamental de la théorie de la formation de l'image latente de Mitchell, comporte un effet paramagnétique, l'ion S-centre F, qui remplace l'ion S-diamagnétique, étant paramagnétique, théoriquement tout au moins.

Considérant l'ion monovalent S-, indépendant du centre F, comme transitoire, il est possible de substituer au paramagnétisme supposé de cet ion le paramagnétisme expérimentalement établi de l'ion divalent Ag++, sans rompre l'équilibre électrique du cristal muni de centres F, simplement en rétablissant l'ion soufre dans sa valence normale:

$$Ag^{+}$$
  $S^{-}$  centre  $F$   $\rightarrow$   $S^{--}$   $Ag^{++}$  centre  $F$  paramagnétique

Des cas de valence induite ont été déjà signalés<sup>5</sup>) et si l'induction de valence envisagée ici peut soulever des objections, elle n'en a pas moins l'avantage de substituer à l'ion monovalent S<sup>-</sup> l'ion divalent Ag<sup>++</sup>, chimiquement et magnétiquement connu.



L'ion  $Ag^{++}$  a un paramagnétisme de Weiss<sup>6</sup>):  $0.390 = \chi_A(T - \Theta)$ , où  $\Theta$  est négatif, assez faible pour être négligé ici. Son moment\*), 177, et celui 1.73 ( ${}^2S_{1/2}$ ) du centre F (un électron) donneraient pour la phase paramagnétique équivalente « $Ag^{++}$  centre F» un moment de  $2 \times 1.73$  magnétons de Bohr environ. L'effet magnétique résultant de l'hypothèse de Mitchell serait donc considérable; il était intéressant d'essayer de le mettre en évidence.

<sup>\*)</sup> Il augmente sensiblement ( $\sim 2$ ) lorsque l'ion Ag<sup>++</sup> est très dilué magnétiquement<sup>7</sup>).

# II. Etude thermomagnétique du système AgBr, Ag<sub>2</sub>S.

Les monocristaux de bromure et de sulfure d'argent utilisés, fournis par Johnson et Matthey, de Londres, étaient de grande pureté commerciale (légère dépendance avec le champ). Les substances, manipulées pratiquement à l'abri de la lumière, étaient

Tableau I.

Tableau I.							
Température	AgBr = 187,80		$ m Ag_2S=247.83$				
o C	χ·10 <sup>6</sup>	$\chi_M \cdot 10^6$	χ·106	χ <sub>M</sub> :106			
9,0	-0,318	- 59,7	-0,242	-60,0			
9,0	, seed € and 10 miles	500 × 500 × 500	-0,243	-60,2			
10,0			-0.246	-61,0			
10,5	-0,318	- 59,7	,	Section 2 vers			
46	-0,316	- 59,3					
48			-0,242	-60,0			
56	-0.317	- 59,5					
80	Í		-0.246	-61,0			
85	-0,318	-59,7		9019-207 <b>→</b> 7937			
102	3	-	-0,246	-61,0			
106	-0,317	- 59,5		100000000 (0010)			
120			-0,243	-60,2			
125	-0,320	-60,1		Vice(100 to 0.0 € 20 min			
150	-0,318	-59,7					
161	, ,		-0,244	-60,5			
163			-0,253	-62,7			
168		18	-0,262	-64,9			
171			-0,262	-64,9			
180	-0.320	-60,1	,	,			
184	-0,320	-60,1					
192	-,		-0,269	-66,8			
210			-0,272	-67,4			
230	-0,319	-59,9	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	,			
244	,		-0,277	-68,7			
272	-0.318	- 59,7	,,_,,	,			
278			-0,283	-70,1			
338			-0,282	-69,9			
357	-0,321	- 60,3	,,	,			
378	-,		-0,282	-69,9			
387	-0,318	-59,7	,	7 7 2 7			
405	-0,322	-60,5					
430	.,		-0,282	-69,9			
433	-0.336	-63,1	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	,.			
482	-0,336	-63,1					

scellées dans des ampoules de quartz, dans le vide. Les susceptibilités étaient mesurées au moyen du pendule de translation, qui manque plutôt de sensibilité pour de telles recherches, et les températures à l'aide d'un couple étalonné magnétiquement.

## A. Bromure d'argent.

Le bromure d'argent cristallise dans le système cubique, du type NaCl. Son diamagnétisme est pratiquement constant,  $\chi=-0.319\times 10^{-6}$ , de la température ordinaire jusqu'au voisinage du point de fusion (426° C), où il augmente d'environ 5%:  $\chi=-0.336\times 10^{-6}$  à 433° C. La masse de AgBr utilisée pour les mesures était 0, 9135 g.

Les résultats de cette étude thermomagnétique, traduits graphiquement par la courbe (I) de la fig. 1, sont consignés dans le tableau I, où  $\chi$  et  $\chi_M$  représentent les diamagnétismes rapportés respectivement au gramme et à la molécule.

## B. Sulfure d'argent.

La masse de  $Ag_2S$  mise en expérience était 0, 8670 g. Le diamagnétisme de ce sel, d'abord constant,  $\chi = -0.244 \times 10^{-6}$ , augmente brusquement vers 160° C et continue à croître jusqu'aux environs de 280° C, après quoi il redevient constant:  $\chi = -0.282 \times 10^{-6}$ . Ce changement brusque de susceptibilité correspond à un changement du réseau de  $Ag_2S$ , qui de rhombique (acanthite) devient cubique (argentite), du type  $Cu_2O$ . Selon les auteurs, la température de transition varie entre 170 et 250° C, ces deux températures indiquant probablement le début et la fin de la transformation, ainsi que le montre la courbe (II) de la fig. 1, qui traduit graphiquement les résultats consignés dans le tableau I.

De la température ordinaire à  $161^{\circ}$  C, les diamagnétismes moléculaires du sulfure et du bromure d'argent sont pratiquement les mêmes:  $-60 \times 10^{-6}$ .

## C. Bromure et sulfure d'argent en contact.

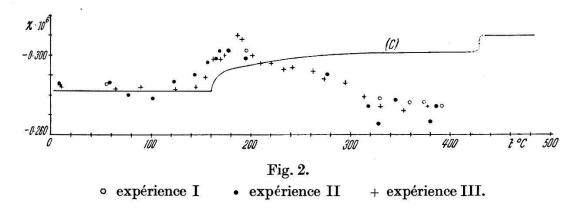
Trois ampoules ont été étudiées, correspondant aux expériences I, II et III du graphique (fig. 2) et du tableau II. Dans l'une des ampoules (expérience II) les substances étaient mélangées, dans les deux autres simplement superposées. Les masses de bromure et de sulfure d'argent différaient peu dans les trois expériences. Les symboles  $\chi_{\text{mes.}}$  et  $\chi_{\text{calc.}}$  du tableau II représentent respectivement le coefficient d'aimantation mesuré et celui obtenu additivement

Tableau II.

Temp.		γ ×10 <sup>6</sup>		$\Delta \chi \times 10^6 =$	
		$\chi_{ m mes.}  imes 10^6$			$(\chi_{\rm mes.} - \chi_{\rm calc.})$
• C	expér. I	expér. II	exper. III	$\chi_{\rm calc.} \times 10^6$	×10 <sup>6</sup>
0.0		0.906		0.909	0.004
9,0 10,0		-0,286	-0,285	$-0,282 \\ -0,282$	-0,004 -0,003
10,0	-0,284		-0,285	-0,282 $-0,282$	-0,003 -0,002
11,0	-0,204		-0,284	-0,282 $-0,282$	-0,002 -0,002
56	-0,285		-0,204	-0,282 $-0,282$	-0,002
59	-0,200	-0,286		-0,282 $-0,282$	-0,003
65		- 0,200	-0,283	-0,282	-0,001
77		-0,280	0,200	-0,282	+0,002
90		-0,200	-0,284	-0,282	-0,002
102		-0,278	0,201	-0,282	+0,004
123		-0,286		-0.282	-0.004
124		0,200	-0,283	-0,282	-0,001
144		-0,290	,	-0,282	-0,008
145		8	-0.284	$-0,\!282$	-0,002
154			-0.289	-0,282	-0,007
157		-0,296		-0,282	-0.014
163			-0,298	-0.287	-0,011
166		-0,298	150	-0,290	-0,008
169		-0,302		-0,291	-0,011
170			-0,298	-0,291	-0,007
174			-0,300	-0,292	-0,008
178		-0,302		-0,293	-0,009
187			-0,310	-0,294	-0,016
192			-0,308	-0,294	-0,014
195	0.000	-0,298		-0.295	-0,003
196	-0,302		0.000	-0.295	-0.007
202			-0,300	-0.295	-0,005
210			-0.296	-0.296	0,000
$\begin{array}{c} 221 \\ 233 \end{array}$			-0,296	-0.297	+0,001
$\begin{array}{c} 255 \\ 242 \end{array}$			-0.293	-0.298	+0.005
263			$ \begin{array}{c c} -0.294 \\ -0.292 \end{array} $	$-0,299 \\ -0,300$	$+0,005 \\ +0,008$
274			-0.282 -0.288	-0.300	$+0,003 \\ +0,012$
277		-0,290	-0,200	-0,300	+0,012 + 0,010
295		0,200	-0,286	-0.301	+0,015
314			-0,230 -0,279	-0.301	+0,022
318		-0,274	٠,٣٠٠	-0.301	$+0,022 \\ +0,027$
328		-0.265		-0.301	+0,036
330	-0,278	2,200	$-0,\!274$	-0.301	+0,025
345		-0,277	,,,,,,	-0.301	+0,024
354			-0.272	-0,301	+0,029
360	$-0,\!276$		**** <b>*</b> *******************************	-0,301	+0,025
375	-0,276			-0,301	+0,025
378	•		-0,274	-0,301	+0,027
380		-0,266		-0,301	+0,035
386	- 1 page - 1	-0,274		-0,301	+0,027
393	-0.274			-0.301	+0.027
410	-0,290			-0.301	+0,011
437			-0,31	-0,310	

à partir des courbes (I) et (II) de la fig. 1 et de la moyenne des masses de AgBr et de Ag<sub>2</sub>S, respectivement  $0.5960 \,\mathrm{g}$  et  $0.5796 \,\mathrm{g}$ , utilisées dans chaque expérience. La variation de  $\chi_{\mathrm{calc.}}$  avec la température est représentée par la courbe (C), moyenne des trois courbes calculées, qui se confondent à la précision des mesures près.

L'examen du tableau II et du graphique correspondant montre que, vers 210° C, une phase paramagnétique apparaît dans le système, dont la densité atteint sa valeur maximum\*) autour de 370° C. En réalité, l'effet de la diffusion est déjà apparent dans la région de transition, où le sens de variation de la susceptibilité est inversé. Cette région est marquée par une exaltation du diamagnétisme du système, très légèrement plus diamagnétique que la



somme des constituants déjà aux plus basses températures. Si l'on faisait abstraction des valeurs isolées,  $-0.310 \times 10^{-6}$  et  $-0.308 \times 10^{-6}$ , tout se passerait comme si, au contact de AgBr, le changement de réseau de Ag<sub>2</sub>S était déjà achevé vers  $180^{\circ}$  C, puisque à cette température le système a le diamagnétisme ( $-0.301 \times 10^{-6}$ ) de la somme des constituants à  $\sim 280^{\circ}$  C, température indiquant la fin de la transition (courbe (II), fig. 1).

Il semble qu'à partir de ~ 400° C la densité de la phase paramagnétique induite diminue très rapidement pour s'annuler aux environs de la température de fusion (426° C) du bromure d'argent. Elle s'annulle aussi quand le système est ramené d'une température (inférieure à 400° C) où elle est maximum à la température ambiante. La destruction de la phase paramagnétique au-dessus de 400° C et aux basses températures pourrait s'expliquer par la formation de sulfure d'argent. Tout se passerait donc comme si, à 426° C et au-dessus, on avait du bromure d'argent fondu contenant en solution de très faibles quantités de sulfure d'argent, en contact avec de l'argentite. Cette même solution diluée de Ag<sub>2</sub>S dans AgBr,

<sup>\*)</sup> Plus élevée, semble-t-il, dans l'expérience II où les substances sont mélangées.

à l'état solide, serait en contact avec de l'acanthite quand le système est ramené à la température ambiante, sans qu'on puisse distinguer magnétiquement cet état du système de son état initial (système vierge de tout traitement thermique), les diamagnétismes moléculaires de  $Ag_2S$  et de AgBr se confondant pratiquement à basse température:  $-60 \times 10^{-6}$ .

Toutefois, si la phase paramagnétique induite disparaît quand le système est ramené à la température ambiante, cette disparition ne semble pas être immédiate. C'est précisément à la suite d'indices répétés d'un magnétisme résiduel de quelque durée que j'ai dû finalement éliminer tous les résultats obtenus à basse température avec du matériel primitivement porté à haute température, où du soufre avait diffusé. Aussi seule l'expérience III est-elle complète, réalisée pratiquement par températures croissantes.

## III. Densité de la phase paramagnétique en ions Ag++.

Il est possible de calculer, pour une température donnée, la fraction d'ion-gramme  $Ag^{++}$  induite par molécule-gramme de bromure d'argent, si l'on considère que le coefficient d'aimantation de la phase paramagnétique équivalente « $Ag^{++}$ , centre F» est  $\sim 2\chi_{Ag}^{++}$  (le moment trouvé pour l'ion  $Ag^{++}$  se confondant pratiquement avec le moment 1,73 admis pour le centre F) et si l'on admet que, entre 300 et 400° C, l'ion  $Ag^{++}$  suit, comme aux basses températures, approximativement la loi de Curie:

$$\chi_{{}_{
m Ag}^{++}} = rac{C_A}{A\,T}$$
 ,

où  $C_A=0,390$  est la constante de Curie atomique de l'ion  ${\rm Ag^{++}},$  T la température absolue et A=107,88 la masse atomique de l'argent.

La moitié de la différence  $\Delta_{\chi} = \chi_{\text{mes.}} - \chi_{\text{calc.}}$  étant due à l'ion Ag++, on calculera la masse m d'argent divalent par gramme de «mélange» (AgBr + Ag<sub>2</sub>S) en écrivant:

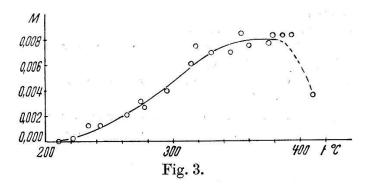
$$\frac{1}{2} \Delta_{\chi} = \left( \chi_{\text{Ag}} + + - \frac{1}{2} \chi_{\text{Ag}_2 \text{S}} \right) m$$
,

où  $\chi_{\rm Ag_2\,S}=-$  0,282×10^-6 est le diamagnétisme de l'argentite.

Un gramme du «mélange» mis en expérience contenant, en moyenne, 0,5070 g de AgBr, la fraction d'ion-gramme Ag<sup>++</sup> induite par molécule-gramme de AgBr est:

$$M = \frac{m W}{0.507 A},$$

où W=187,80 est la masse moléculaire de AgBr, A étant la masse atomique de l'argent.



La variation de M avec la température est représentée par le graphique de la figure 3, qui traduit les résultats du tableau III, obtenus de la façon ci-dessus indiquée.

Température Température M M o C 0 C 210 0,0000 330 0,0069 221 0,0069 0,0002 345 233 0,0012 0.0084 354 242 0,0074 0,0012 360 263 0,0020 0,0076 375 274 0,0031 0,0082 378 277 0,0026 0,0082 386 295 0,0082 0,0039 393 0,0035 314 0.0060 410 318 0,0074

Tableau III.

### IV. Conclusion.

Les résultats de ces mesures difficiles, notamment à haute température, semblent confirmer les idées de Mitchell sur la formation de l'image latente, bien que la phase paramagnétique «S<sup>-</sup>, centre F», ou «Ag<sup>++</sup>, centre F», disparaisse totalement, sinon immédiatement, quand le système est ramené à la température ordinaire.

Ces recherches ont été suggérées par les conférences, et les discussions qui en ont résulté, sur les processus électroniques dans les cristaux ioniques, faites à Strasbourg, en Juin 1951, par le Professeur J. W. MITCHELL, que je suis heureux de remercier ici, de même que le Professeur S. NIKITINE.

## Bibliographie.

- <sup>1</sup>) O. Stasiw et J. Teltow, Ann. d. Physik **40**, 181 (1941) et **1**, 261 (1947); Gött. Nachr. **10**, 155 (1944).
- <sup>2</sup>) J. W. MITCHELL, Phil. Mag. 40, 649 (1949).
- 3) R. W. Gurney and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A. 164, 151 (1938).
- 4) A. W. Lawson, Phys. Rev. 78, 185 (1950).
- <sup>5</sup>) E. J. Verwey, «Réactions dans l'état solide», Colloques du C.N.R.S., p. 93, Paris 1948.
- 6) N. Perakis et L. Capatos, Jour. de Phys. 7, 391 (1936).
- 7) N. Perakis et L. Capatos, Jour. de Phys. 10, 234 (1939).