Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 4 (1922)

Artikel: Les problèmes fondamentaux de la plaque photographique : revue des principaux faits et des théories qui s'y rattachent

Autor: Mühlestein, Emile

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741987

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: 06.07.2025

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

LES PROBLÈMES FONDAMENTAUX

DE LA

PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE *

REVUE DES PRINCIPAUX FAITS ET DES THÉORIES QUI S'Y RATTACHENT

PAR

Emile MÜHLESTEIN

(Avec 2 fig.).

I

Les diverses actions de la lumière sur la plaque photographique.

1. *Les propriétés et le développement de l'image latente.*

§ 1. — Les courtes poses usuelles en photographie, correspondant, d'après Eder [1], à environ 0,1—10 mètres-bougies-secondes, étalon Hefner, produisent sur la couche sensible des impressions invisibles, quoique réelles; ce n'est qu'en développant ces « images latentes » que l'on peut révéler l'action de la lumière. Sans s'attacher à aucune hypothèse sur la nature de l'impression, on doit supposer que la substance développable qui forme l'image latente, diffère de la substance sensible non impressionnée. Avec Volmer et Schaum [2], nous appellerons « substance A » le gélatino-halogénure d'argent non-impressionné, et « substance B » celle qui forme l'image latente.

§ 2. — La substance B peut être détruite — ou bien ramenée en substance A, suivant le point de vue que l'on adopte —

* Une bibliographie du sujet sera publiée à la fin du mémoire ; c'est à elle que se rapportent les numéros mis en regard des noms d'auteurs.

si on traite la plaque par des *oxydants*: D'après EDER [3], « les oxydants énergiques (acide chromique, persulfate de potasse, permanganate de potasse en solution acide, ferricyanures) *détruisent la substance de l'image latente lumineuse* en dissolvant de l'argent et en laissant du bromure normal. »

Voici les seules indications précises que nous avons pu trouver.

a) D'après SCHAUM et BRAUN [4], le persulfate *d'ammonium*, en solution à 2 ½ %, détruit l'image latente en agissant pendant 24 heures.

b) COUSTET [5] recommande un procédé (dont il n'indique pas l'auteur) pour pouvoir utiliser des plaques voilées, après avoir détruit l'impression latente produite par une pose accidentelle à la lumière*.

c) L'*acide chromique* en solution à 2 % de $Cr\ 0_3$. LÜPPO-CRAMER [6] recommande une solution à 2 % de bichromate de potasse, additionnée de 1-4% d'acide sulfurique concentré.

d) Le *mélange d'acide chromique et d'acide azotique***, indiqué par EDER [7], est la solution la plus efficace.

Un simple lavage des plaques entre le traitement oxydant et le développement ne suffit pas pour éviter des complications, surtout dans le cas de l'acide chromique: Des nombreuses expériences de SHEPPARD et MEES [8] il semble ressortir que l'acide chromique reste en partie adsorbé, tant à la gélatine qu'au bromure — peut-être sous forme d'une solution solide — et que ces traces d'oxydant suffisent pour diminuer fortement la vitesse de développement. On doit donc, avant de développer, détruire l'acide chromique au moyen d'un réducteur dont le potentiel de réduction ne suffit pas pour développer la plaque: Les deux auteurs cités employaient à cet effet une solution 1/10 normale de sulfite de soude. LÜPPO-CRAMER [9] recommande le bisulfite de soude et relève que seul le développement après

* En voici la recette: 1° Baigner pendant 5 minutes dans solution A (eau 1000 cm³, bichromate de potasse 30 gr), bromure de potasse 15 gr); 2° Laver abondamment; 3° Baigner pendant une demi-heure dans solution B (eau 1000 cm³, ammoniaque 50 gr, nitrate d'ammoniaque 50 gr, bromure de potassium 25 gr).

** Eau 100 cm³, bichromate de potasse 2 gr acide azotique concentré 6 cm³

fixage primaire (cf. § 4) permet de décider si l'image latente a été détruite ou non.

Outre les oxydants déjà mentionnés, il y a encore les *halogènes* (Cl, Br, J) ainsi que l'iodure de potasse, pour détruire l'image latente. La seule indication précise que nous ayons rencontrée à ce sujet est celle d'*Andresen* [10] disant qu'il suffit de baigner pendant 30 minutes les plaques impressionnées par la lumière dans une solution aqueuse de *brome* à 0,1 %, pour ne plus obtenir aucune trace de noircissement en développant ensuite les plaques pendant 10 minutes dans le « Rodinal » 1 /20. Remarquons qu'il s'agit ici d'un développement à fond, ce révélateur — un dérivé du paramidophénol — étant énergique et rapide; toutefois il semble indiqué qu'ici aussi il vaudrait mieux détruire l'oxydant avant de procéder au développement afin de pouvoir être certain du résultat; car STERRY [11] déjà a insisté sur le fait que le brome retarde fortement le développement qui s'effectue quand même lorsqu'on y met suffisamment de temps.

§ 3. — L'*hyposulfite* à lui seul (c'est-à-dire le bain usuel de fixage) ne détruit pas, ou dans une faible mesure seulement, les impressions latentes; on peut donc *développer après* « fixage primaire »*. Pour l'ancien procédé au collodion ioduré, ce fait, d'après HARDWICH [12], a déjà été reconnu en 1858 par YOUNG; LIESEGANG (d'après RAPHAELS [13]) et, indépendamment de lui, KOGELMANN [14] (de même d'après STERRY [11], CAREY LEA et ABNEY), l'ont établi pour la plaque au gélatino-bromure d'argent.

Pour développer après fixage primaire, on ne peut pas employer les révélateurs ordinaires, dits chimiques »; on doit recourir à des révélateurs spéciaux, dits « physiques »: Il s'agit de solutions de sels d'argent, additionnés d'un réducteur au moment de l'emploi.** Ces mélanges se décomposent très lente-

* Afin d'éviter que le fixage primaire ne détruise partiellement l'image latente, il est toutefois recommandable, d'après LUMIÈRE et SEYEWETZ [15] de l'effectuer dans un bain dilué (2 % au lieu de 20 %) d'hyposulfite.

** D'après EDER [16], YOUNG se servait d'un mélange de nitrate d'argent et de pyrogallol. — KOGELMANN mélangeait 100 cm³ d'une

ment en déposant de l'argent métallique aux points impressionnés de la plaque. La durée de ce développement physique est très variable; dans la règle, elle est de ½-4 heures. Les plaques doivent être renforcées en les baignant d'abord dans une solution de sublimé et ensuite dans une solution de sulfite de soude.

Le développement physique peut aussi s'appliquer à des plaques *non*-fixées; pour les plaques au collodion humide, c'est au fond la méthode générale de développement; car ces plaques contiennent toujours un excès de nitrate d'argent. Sur les plaques au gélatinobromure, le développement se fait ainsi plus vite qu'après fixage primaire, et les plaques sont en même temps fixées, lorsqu'on emploie la solution de NEUHAUSS.

Le grain d'argent des plaques développées physiquement est bien plus fin, plus rond et plus régulièrement réparti que celui qu'on observe sur les phototypes développés à la manière ordinaire (au moyen des révélateurs chimiques), et l'image développée est située à la surface seulement de la couche sensible. Ce sont les plaques au grain de bromure très fin (donc les plaques lentes) qui se prêtent le mieux à ce genre de développement qui, du reste, exige un temps de pose prolongé et présente certains autres inconvénients en photographie ordinaire.

§ 4. — L'image latente après fixage primaire est moins résistante que celle de la plaque non-fixée. D'après EDER [18], les impressions sur collodion-bromure qui sont dues à des

solution de nitrate d'argent à 1 % avec 6 cm³ d'acide acétique conc. et 20 cm³ d'une solution acidulée (acide acét.) de sulfate ferreux à 3 %. — NEUHAUSS [17] obtenait des résultats meilleurs au moyen d'un révélateur dont voici la recette, légèrement modifiée par LÜPPO-CRAMER: A. Dissoudre dans 80 cm³ d'eau (en chauffant et dans la suite indiquée) 24 gr de sulfocyanure d'ammonium, 24 gr de sulfite de soude cristallisé, 5 gr d'hyposulfite de soude. — B. Dissoudre 4 gr de nitrate d'argent dans 20 cm³ d'eau. Après refroidissement de la solution A, ajouter B, lentement et en agitant. — La solution se conserve bien. Pour l'employer: diluer 1:10 (eau distillée) et ajouter 2 cm³ de « Rodinal » (ou la quantité équivalente d'un autre révélateur alcalin) par 100 cm³ de la solution diluée. — HASCHEK recommande de remplacer le « Rodinal » par le métol. Plus récemment LUMIÈRE et SEYEWETZ [15] ont réussi à simplifier le développement physique en introduisant, comme révélateur, le sulfite double d'argent (ou de mercure) et de soude.

expositions faibles — ne dépassant pas 15 fois la valeur nécessaire pour atteindre le seuil (cf. § 11) — sont détruites par un traitement prolongé au moyen d'acide sulfurique de densité 1,30 à 1,40. Des impressions plus fortes résistent, partiellement du moins, assez longtemps à ce traitement, p. ex. pendant plus de 10 minutes, lorsque l'exposition atteint le centuple de celle du seuil de la couche sensible. Pour le gelatinobromure, Lüppo-Cramer [19] a insisté sur le rôle décisif des dimensions du grain de la plaque; l'image latente sur émulsions à grain très fin est facilement et complètement détruite par l'acide chromique tandis que celle sur émulsions mûries, à gros grain, est très résistante.

La destruction complète de l'image latente s'obtient facilement au moyen de solutions capables de dissoudre simultanément l'argent métallique et le bromure d'argent, p. ex. avec un mélange de ferricyanure de potasse et d'hyposulfite de soude (c'est-à-dire le réducteur de Farmer pour affaiblir les phototypes) ou encore, d'après Lüppo-Cramer [20], avec un mélange d'acide nitrique et de sulfocyanure d'ammonium; cet auteur a établi qu'on peut même remplacer l'acide par un bisulfite : Une solution de 20 gr de métabisulfite de potasse et de 10 gr. d'hyposulfite de soude dans 100 gr d'eau détruit complètement l'image latente primairement fixée et cela au bout de 10 à 15 minutes.

§ 5. — *Théorie du développement.* — Ostwald [21] et Schaum [22] ont montré qu'il n'y a pas de différences de principe entre le développement physique et le développement chimique. Dans les deux cas on a une solution d'argent qui est vite sursaturée, vu la très faible solubilité de l'argent, et qui dépose de l'argent métallique là où il y a des germes de cristallisation; dans le développement physique, l'argent est tiré du révélateur lui-même; dans le développement chimique, il est produit par réduction d'une partie du bromure — très peu, mais suffisamment soluble, surtout en présence de sulfite de soude — de la couche sensible entière, impressionnée et non impressionnée; voilà toute la différence entre les deux méthodes de développement. Les grains de bromure impressionnés possèdent suffisamment de germes — ou en forment très vite, en contact avec

le révélateur — pour attirer sur eux l'argent métallique qui se dépose, celui-ci assumant lui-même aussitôt le rôle de germe, et pour empêcher ainsi que la concentration de la solution, au voisinage des grains non impressionnés, atteigne la valeur nécessaire.

Le développement rentrerait ainsi dans la première des classes de phénomènes catalytiques que discerne OSTWALD [23]. Les recherches récentes de VOLMER [24] semblent indiquer qu'il ne s'agit pas d'un simple phénomène de sursaturation, mais bien d'un cas de catalyse métallique hétérogène, analogue à celui de la formation de miroirs métalliques dans des solutions.

2. *Les propriétés et la nature de l'impression directement visible.*

§ 6. — La substance B, qui forme l'image latente, est elle-même sensible à la lumière; car par des poses prolongées (p. ex. 3000-10000 bougies-mètres-secondes de HEFNER) elle se modifie visiblement, en se colorant en gris-brun, gris-bleu ou gris-violet. L'altération est fortement favorisée lorsqu'on imprègne les plaques de substances capables de se combiner avec le brome (c'est-à-dire de « sensibilisateurs chimiques » au sens de H. W. VOGEL), p. ex. d'azotate d'argent [25] ou d'azotite de sodium.

Cette coloration directe n'est que superficielle et disparaît en grande partie par le fixage; par contre, elle résiste aux oxydants tels que l'acide chromique et l'acide azotique, même lorsque ce dernier agit à l'état concentré et à la température d'ébullition. D'après LÜPPO-CRAMER [26], ce n'est que sur des plaques spéciales, à grain extrêmement fin — telles les plaques employées en photochromie d'après Lippmann — que la coloration est entièrement détruite par ces oxydants. Lorsqu'on applique ces deux traitements — fixage d'abord, oxydation ensuite — à la substance colorée, la coloration disparaît complètement, d'après le même auteur [27], que sur ces mêmes plaques spéciales; sur les ordinaires, les dernières traces, ayant résisté à l'hyposulfite, cèdent à l'action d'un mélange de sulfocyanure d'ammonium et d'acide azotique, de même — et cela plus facilement — les traces ayant résisté au double traitement (fixage et oxydation).

Depuis les recherches de CAREY LEA [28], on appelle *photohalogénures* les produits directement visibles de l'action photochimique sur les halogénures d'argent; certaines confusions dans la bibliographie proviennent de ce que cet auteur désignait par ce même nom également les mélanges qu'il avait préparés synthétiquement, par de nombreuses méthodes, à l'abri de la lumière.

§ 7. — La nature des photohalogénures est interprétée de différentes manières: Un grand nombre d'auteurs sont de l'avis qu'il s'agit de mélanges de halogénure normal et d'un ou de plusieurs *sous-halogénures*, quoiqu'aucun de ces corps n'ait encore été préparé isolément, à l'état pur, abstraction faite du sousfluorure d'argent de GUNTZ [29].

Dans le cas d'un *seul* soushalogénure possible dans chacun des trois cas (chlorure, bromure, iodure) — de la composition moléculaire Ag_2X — il faut discerner entre la théorie de LUTHER [30], qui tient le mélange pour un système *biphasique* et celle qui le tient pour un système *monophasique*, c'est-à-dire une solution solide du sous-sel dans le sel normal. Ce dernier point de vue a été adopté par CAREY LEA [28], BAUR [31], GÜNTHER [32], WEISZ [33] et d'autres auteurs.

EDER [34], VOLMER [35] et surtout TRIVELLI [36] admettent que l'action de la lumière sur un halogénure produit progressivement *plusieurs sous-halogénures* de compositions moléculaires différentes; pour EDER et pour VOLMER, un de ces corps représenterait la substance de l'image directe; TRIVELLI, par contre, croit que celle-ci est formée par une solution solide de sous-halogénures dans le halogénure normal. Cet auteur repousse l'identité des photohalogénures avec les mélanges synthétiques de CAREY LEA, par conséquent ne tient pas pour valable les résultats obtenus par BAUR, GÜNTHER, WEISZ, SICHLING (cf. § 8) et REINDERS (cf. § 8) en travaillant avec ces mélanges.

§ 8. — La présence d'*argent métallique* dans le produit visible de l'action photochimique a été envisagée même par de fervents partisans de la théorie des sous-halogénures, tels que EDER [37]; d'autres, comme SCHAUM [2], partisans des sous-halogénures pour ce qui concerne l'image latente (cf. § 8), admettent le fait comme assuré dans le cas de noircissements

directs bien intenses. Mlle HANSMANN [38] a mesuré par méthode volumétrique les quantités d'argent métallique formées par l'action prolongée de la lumière dans des couches sensibles (non développées); sur des plaques Lumière 13 × 18 cm elle a trouvé

0,84 mg	d'argent	après	une	insolation	de	6	h.;
2,48 »	»	»	»	»		13½	» ;
3,26 »	»	»	»	»		50	» .

Un groupe important d'auteurs est de l'avis que les photo-halogénures représentent des *mélanges d'argent colloïdal et de halogénure* normal: ce sont LORENZ, LÜPPO-CRAMER, VON WEIMARN [39], REINDERS, SICHLING [40], ZSIGMONDY, WÖHLER et KRUPKO et d'autres. LORENZ a été amené à cette manière de voir par ses recherches [41] sur la dissolution de vapeurs métalliques dans les fontes incandescentes d'électrolytes. La nature colloïdale de ces solutions — appelées « pyrosoles » par cet auteur — semble assurée par ses travaux ultérieurs, quoique la preuve ultramicroscopique directe sur ces fontes elles-mêmes n'ait pas encore pu se faire, vu les grandes difficultés expérimentales; toutefois, en opérant sur la masse refroidie de fontes spécialement purifiées — de façon à obtenir des cristaux optiquement vides — LORENZ et EITEL [42] ont réussi à déceler par voie ultramicroscopique la présence de très fines particules métalliques dans les cristaux, notamment de particules d'argent dans les fontes refroidies de halogénures d'argent. La couleur intense des fontes, ainsi que la possibilité de la faire disparaître au moyen de chlorure de sodium, de chlorure de potasse, etc., sont d'autres preuves pour montrer que les vapeurs métalliques se dissolvent dans ces fontes à la façon de l'or dans les solutions auriques de ZSIGMONDY.

D'un autre côté, LORENZ et HIEGE [43] ont étudié l'action de la lumière sur des cristaux de halogénures purs, non saturés de vapeurs métalliques, mais préalablement fondus et purifiés selon leur méthode spéciale; ils ont trouvé que l'image ultramicroscopique que l'on obtient ainsi, est identique à celle des mélanges artificiels (refroidis) d'argent et de fonte de halogénure. Ils ont vu se former sous leurs yeux des particules, grossissant progressivement avec la durée de l'éclairage intense

et susceptibles de grossir également par élévation de la température — ceci au dépens de leur entourage —; ces particules disparaissent sous l'action de l'acide azotique dilué et réapparaissent sous l'action de la lumière. L'analogie est complète avec les particules d'or dans les « verres rubis » et dans les solutions colloïdales aqueuses; il s'agit donc très probablement de particules d'argent métallique. LORENZ [44] en conclut une analogie très probable avec la plaque photographique.

§ 9. — LÜPPO-CRAMER [45] s'est surtout efforcé de démontrer que les « photohalogénures » synthétiques de CAREY LEA [46] — notamment celui que cet auteur avait obtenu en mélangeant le chlorure d'argent avec de l'argent (colloïdal ?) — sont des mélanges colloïdaux d'argent métallique et de halogénures normaux et non pas de sous-halogénures et de halogénures normaux.

REINDERS [47] a réussi à faire cristalliser du photochlorure synthétique, c'est-à-dire qu'il a obtenu des cristaux homogènes de chlorure d'argent, colorés par de l'argent colloïdal adsorbé. Il suppose que les différentes couleurs du photochlorure sont dues aux différences de grandeur des particules d'argent; car sous l'action croissante de la lumière, on observe sur ces cristaux la même suite de changements de couleurs que celle qu'on obtient par réduction croissante des solutions colloïdales d'or et d'argent métalliques.

Cette observation de REINDERS est en parfaite harmonie avec les résultats des récentes recherches de SCHAUM et LANG [48] sur les nuances du photochlorure (synthétique) et de l'argent colloïdal; par des mesures très exactes, ces auteurs ont établi que dans des solutions colloïdales — les « sols » — dont les couleurs transmises se suivent dans l'ordre suivant: — jaune-orangé, orangé, rouge-orangé, rouge, pourpre, violet, bleu-violet, bleu, vert-bleu, — le diamètre des particules métalliques varie de 60 $\mu\mu$ à 180 $\mu\mu$ — résultat que les considérations théoriques de MIE [49] permettaient de prévoir.

Enfin, WÖHLER et KRUPKO [50] ont étudié les produits colorés que l'on obtient par l'action de la lumière sur l'azoture d'argent; ils ont prouvé qu'il s'agit là de mélanges d'argent métallique

colloïdal et d'azoture normal et, par analogie, ils supposent que les photohalogénures sont constitués de la même façon.

§ 10. — Les raisons pour adopter la théorie d'adsorption des photohalogénures affluent donc de tous côtés; à la principale objection qui a toujours été faite — à savoir que la *résistance de ces mélanges aux oxydants* est incompatible avec l'explication des colorations par la présence d'argent métallique —, on peut répondre par des considérations colloïdochimique. D'une façon générale, les mélanges colloïdaux ou les « combinaisons colloïdales », d'après ZSIGMONDY [51] présentent souvent des réactions complètement différentes de celles de leurs composants et peuvent se comporter comme des combinaisons chimiques. En particulier, LÜPPO-CRAMER [52] a démontré que dans un mélange des hydrosols d'argent et de bromure d'argent, on peut dissoudre l'argent métallique au moyen d'acide azotique concentré seulement immédiatement après avoir effectué le mélange; lorsqu'on coagule d'abord celui-ci au moyen d'acide sulfurique, on obtient un mélange coloré — un « photobromure synthétique » — dont on ne peut pas extraire l'argent métallique au moyen de l'acide azotique. L'expérience concluante pour le photobromure naturel a été fournie par le même photochimiste [53]. Des plaques à émulsion extrêmement fine — au gélatinobromure colloïdal — exposées, sous une solution d'azotite de soude, à la lumière du jour, jusqu'à coloration intense, se décolorent instantanément (cf. § 6) par un traitement à l'acide chromique (2%); mais la coloration résiste, même à l'acide nitrique concentré à la température d'ébullition, si on cuit préalablement la couche sensible détachée dans de l'acide sulfurique dilué, afin de faire coaguler le photobromure.

La chaîne des preuves pour la nature colloïdale des produits visibles de l'action photochimique sur la plaque photographique semble ainsi bien fermée.

Avant de conclure de l'image visible à la nature intime de l'image latente, on doit rappeler brièvement les particularités et la complexité de la « fonction photographique ».

3. *La marche de la réaction gélatinobromure d'argent+lumière.*

§ 11. — Pour déterminer les quantités de la substance B en fonction de l'énergie lumineuse ayant agi, il faudrait peser les quantités — supposées proportionnelles à B [54] — du produit visible de la réduction dans le révélateur, donc les quantités d'argent métallique par unité de surface de la couche sensible développée. Il n'est pas aisé de mesurer ainsi ces « densités »; d'un autre côté, le rapport entre ces densités et les propriétés pratiquement importantes de la plaque, vu l'influence des dimensions et du nombre des grains d'argent, n'est pas simple. C'est pourquoi, à l'instar de HURTER et DRIFFIELD [55], on se sert généralement de méthodes *optiques* pour étudier la réaction qui nous occupe. On appelle, d'après la nomenclature proposée par LUTHER [56], « *transparence* » le rapport $\frac{i'}{i}$, toujours < 1, de la lumière transmise à la lumière incidente. La valeur réciproque $\frac{i}{i'}$, toujours > 1, est ce que l'on appelle « *opacité* » de la couche; elle est égale à 1 pour des couches absolument transparentes, égale à ∞ pour des couches absolument opaques.

Le *logarithme vulgaire de l'opacité*, l'« extinction » est identique à ce que HURTER et DRIFFIELD ont appelé « density », SCHWARZSCHILD et EDER [57] « noircissement » (« Schwärzung »). La valeur numérique de l'extinction est proportionnelle à la quantité de matière absorbante, ici d'argent métallique.

Pour représenter graphiquement la marche de la réaction, on porte sur l'axe des abscisses le logarithme vulgaire des quantités de lumière et sur l'axe des ordonnées l'extinction. Pour une plaque photographique normale on obtient la courbe de la fig. (1).

Dans cette courbe, AB représente ce que l'on appelle la période d'induction photochimique (BUNSEN et ROSCOE), B le « seuil » (ABNEY), correspondant à env. 1/10 m.-b.-s. ou 1 erg pour des plaques rapides; BC est la période de sous-exposition (où $S = c.\ it$); C correspond à environ 3 m.-b.-s.; CD est la période d'exposition normale (où $S = c.\ \log.\ it$), DE la période

de surexposition (où S se rapproche de la constante c), E un « état neutre », où toute la plaque est uniformément voilée. La tangente au point d'*inflexion* de la courbe (ou encore: le prolongement de la partie à peu près droite de la courbe) coupe l'axe horizontal en J. D'après les recherches de HURTER et DRIFFIELD [58], SHEPPARD et MEES [59], OJ est constant pour une sorte déterminée de plaques photographiques; cette « inertie » de la plaque est indépendante de la durée du développement, de la température et de la température et de la concentration du révélateur (exception faite du pyrogallol concentré).

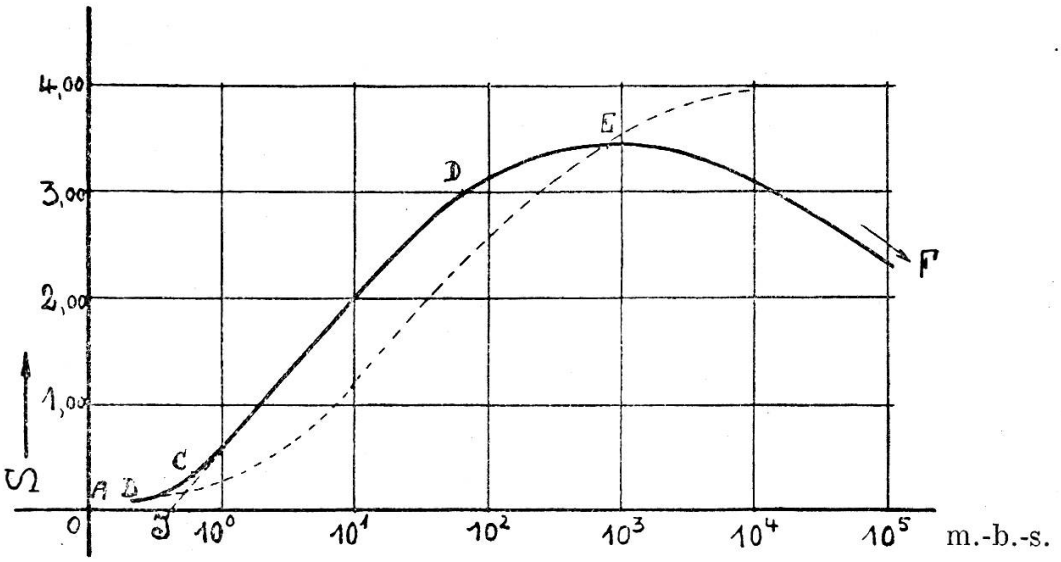


Fig. 1.

§ 12. — SHEPPARD et MEES [60] font remarquer que cette courbe ne représente probablement pas complètement la marche de la réaction photochimique; en particulier, l'extinction n'est pas la vraie mesure de la quantité de substance transformée par l'impression (produit B); elle n'en indique que le minimum nécessaire pour rendre développable le grain de gélatinobromure d'argent qui est l'unité déterminante pour la réduction. La quantité de substance B par grain peut, au-delà d'une certaine valeur, augmenter progressivement sans influencer le développement, lorsque celui-ci se fait à la façon ordinaire; mais elle peut se manifester, lorsqu'on révèle par développement ralenti: il en résulte un déplacement de la courbe caractéristi-

que vers la droite (indiqué par une courbe pointillée dans la figure 1) et, éventuellement une augmentation du noircissement dans des conditions où, par développement normal, l'état neutre (E) serait déjà atteint.

§ 13. — *La solarisation.* — La continuation de la courbe (sur la figure 1), au-delà du point E, illustre un fait connu depuis les débuts de la photographie: Par le seul effet de la prolongation de l'action des rayons lumineux, la couche sensible est transformée de façon à donner des extinctions inférieures à la valeur correspondant au point E du graphique. On dit qu'une telle couche sensible est *solarisée*, lorsqu'au développement, les parties les plus impressionnées se noircissent moins que leur entourage. Par cette *inversion de surpose* on obtient donc un « positif » (où les blancs correspondent aux lumières du modèle, les noirs aux ombres), au lieu du « négatif » ordinaire. Entre ces deux extrêmes de phototypes, toutes les nuances sont possibles.

L'explication du phénomène de l'inversion par surpose constitue la plus grande difficulté de toute théorie de l'action des rayons lumineux sur les pellicules sensibles. Nous en parlerons au § 22. Pour le moment, il suffit de remarquer que tout se passe comme si l'image latente solarisée était formée d'une substance non développable ou moins réductible que celle de l'image latente normale; avec VOLMER et SCHAUM [2] nous l'appellerons « substance C » et nous poserons qu'elle est un produit de transformation de la substance B; la solarisation ne doit se manifester nettement qu'aux endroits où presque toute ou toute la substance sensible est transformée en substance C; aussi longtemps qu'il y aura encore des quantités notables de substance B, développable, la solarisation sera plus ou moins dissimulée par le noircissement produit par développement chimique de B.

§ 14. — *Les propriétés de la substance* C:

a) L'image latente solarisée redevient développable (c'est-à-dire, dans la terminologie de VOLMER-SCHAUM, la substance C est retransformée en substance B), lorsqu'on la traite avec une solution aqueuse de brome; sur plaque au collodion-bromure, LÜPPO-CRAMER [61] obtenait ce résultat déjà au bout de 30 secon-

des, en faisant agir une solution à 0,03% (1 cm³ d'eau de brome saturée pour 100 cm³ d'eau).

b) On peut obtenir le même résultat en traitant la plaque par un oxydant énergique tel que l'acide azotique; EDER[62] a trouvé qu'à l'état concentré, celui-ci détruit dans une forte mesure l'image latente solarisée sur collodion-bromure (la gélatine serait détruite ou enlevée du substratum par ce traitement). C'est un mélange d'acide chromique et d'acide azotique (cf. § 2*d*) qui, ici aussi, est le moyen le plus efficace; d'après EDER[7], il annule les plus fortes solarisations en agissant pendant 1/4 à 3/4 d'heure, mais les images normales que l'on peut ensuite obtenir ne se révèlent que par un développement très long; WEISZ[33] devait développer pendant 40 minutes, LÜPPO-CRAMER même pendant plus d'une heure, avec le même révélateur (métol-soude). Pour ce dernier auteur, il y a là une preuve capitale contre l'hypothèse d'une transformation de la substance solarisée en une nouvelle qui serait mieux développable; malheureusement il omet de dire s'il a détruit toute trace d'acide chromique qui aurait pu rester adsorbé dans la couche sensible, p. ex. au moyen de sulfite de soude (cf. § 2).

c) La solarisation est aussi annulée par l'hyposulfite: D'après LÜPPO-CRAMER[63], le développement physique des plaques solarisées préalablement fixées, donne des images normales sur toutes les plaques rapides du commerce. Ce n'est que sur des plaques spéciales à grain extrêmement fin que cet auteur a pu constater la conservation partielle de la solarisation après fixage primaire qui avait été observée par EDER[64] sur le collodion-bromure.

d) D'après ABNEY, la solarisation est fortement retardée lorsque les plaques sont imprégnées d'azotite de soude ou d'autres « sensibilisateurs chimiques » au sens de H. W. VOGEL. La présence de ces absorbants du brome augmente la sensibilité des plaques — de 2-4 fois, d'après EDER[65], sur collodion-bromure, imprégné d'azotate d'argent — mais retarde le commencement de la solarisation de façon que des quantités de lumière 6-50 fois plus grandes sont nécessaires pour l'amener.

Sur des plaques au gélatinobromure peptisé, possédant un grain exceptionnellement régulier, LÜPPO-CRAMER[66] n'obte-

nait aucune inversion en présence d'azotite de soude, même par des expositions très prolongées.

§ 15. — *Solarisation et impression directe.* — D'après EDER [67], l'inversion due à la solarisation se produit à peu près simultanément (c'est-à-dire pour des poses égales) avec l'apparition du photobromure, lorsqu'on développe chimiquement des plaques au collodion-bromure d'argent; l'inversion semble retardée lorsqu'on développe physiquement. Mais cet auteur n'admet aucune relation de cause à effet entre le photobromure et l'inversion, comme l'avaient envisagé plusieurs photochimistes avant lui. Il fait remarquer que souvent la solarisation se trouve beaucoup en retard sur l'impression directe, surtout sur les plaques sensibilisées chimiquement, p. ex. au moyen d'azotite. Plus récemment, d'autres auteurs, notamment SCHAUM et VOLMER [2] reviennent à l'ancienne conception et identifient le photobromure et la substance C.

Vu l'importance de cette question (qui se complique encore par le fait que certains photochimistes identifient le photobromure avec la substance B), il est assez étonnant que son étude n'ait pas encore été poussée plus à fond. Deux points nous sembleraient particulièrement dignes d'attention:

1° Jusqu'à quel point la coloration directe de la surface peut-elle protéger les parties inférieures de la couche sensible et ainsi en retarder la décomposition photochimique (surtout sur des plaques rapides) de sorte que le développement normal de ces parties inférieures masque l'inversion de la surface ?

2° Une grande partie de l'éclaircissement (inversion) ne se produirait-elle pas dans le bain de fixage, en vertu de la solubilité du photobromure dans l'hyposulfite?

§ 16. — *Inversions multiples.* — En 1880, l'astronome JANSSEN [68], en photographiant le soleil, a fait des observations qui semblaient révéler une *périodicité* de l'action photochimique. Voici ce qu'il a obtenu successivement, par des impressions lumineuses d'intensités croissantes: « 1° une image négative ordinaire; 2° un premier état neutre: la plaque devient uniformément obscure sous l'action du révélateur; 3° une image positive qui succède au premier état neutre; 4° un second état neutre, opposé au premier et où la plaque devient unifor-

mément claire par l'action du révélateur; 5° une deuxième image négative, semblable à l'image négative ordinaire, mais en différant par les états intermédiaires dont elle est séparée et par l'énorme différence d'intensité lumineuse qui est nécessaire pour l'obtenir; 6° un troisième état neutre où l'image négative du second ordre a disparu et se trouve remplacée par une teinte uniforme. »

De ces observations, certains photochimistes tiraient des généralisations un peu hâtives.

Vogel [69], non content de tabler uniquement sur les sobres indications de l'astronome, y ajoutait encore, sans argument ni preuve à l'appui, une seconde image positive et un quatrième état neutre, afin de représenter la fonction photographique par une courbe ondulatoire, présentant 2 maxima et 2 minima:

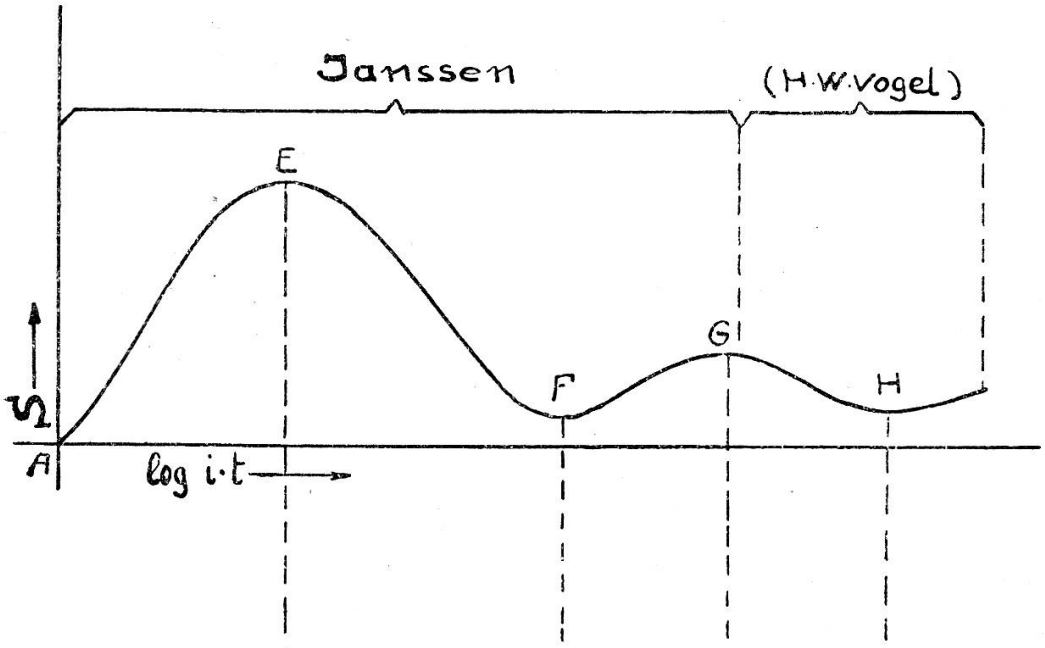
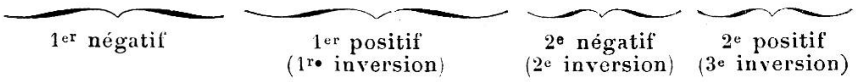


Fig. 2.



E = 1er maximum, F = 2e minimum, etc... de l'extinction. — Le 2e négatif exige des quantités de lumière environ 100 000 fois plus grandes que le premier. — L'expression d'« états neutres » n'a un sens que si l'on considère encore une seconde courbe, correspondant à une intensité voisine et plus faible; aux points de croisement de ces deux courbes, les effets des deux intensités ne se distinguent pas l'un de l'autre : la plaque est « uniformément obscure ». un peu au delà de E et G, « uniformément claire » un peu au delà de F et H.

C'est GUÉBHARD [70] qui, tout en repoussant l'interprétation qu'avaient donné A. et L. LUMIÈRE [71] des observations de JANSSEN, a mis le doigt sur cette trop téméraire généralisation. Il faisait d'abord remarquer l'importance de la durée du développement, sur laquelle JANSSEN, malheureusement, n'avait pas donné d'indications précises; d'un autre côté, il relevait le rôle de la disproportion de l'éclat du soleil et du ciel. Ces facteurs suffiraient déjà pour produire, dans certaines conditions d'exposition et de développement, les apparences des phénomènes Nos 2 et 3 observés par JANSSEN, avant même que le premier maximum ait été atteint par aucune des deux intensités agissantes; néanmoins, GUÉBHARD tenait pour probable une réelle réascension de la courbe figurative du noircissement, après le second minimum, définitivement confirmé par BOUASSE [72]. Encouragé par certaines observations de C. BENNETT, datant de 1878*, et par des observations analogues que lui avait communiquées STEHELIN-SCHEURER, GUÉBHARD essayait [73] de réaliser les parties encore douteuses de la schématisation risquée de VOGEL et semble avoir réussi par une expérience toute simple, à la justifier entièrement [74].

Nous ne nous arrêterons pas aux inversions multiples (allant jusqu'au nombre de 6) que LÜPPO-CRAMER [75] croit avoir découvertes, ni aux polémiques [76] auxquelles ces affirmations ont donné lieu.

4. *L'action de la lumière sur la gélatine.*

§ 17. — Avant de résumer les théories sur l'action photographique proprement dite, mentionnons ici un effet curieux de la lumière sur la gélatine, en citant la brève remarque contenue dans le traité d'EDER [77]: « L'émulsion de gélatino-bromure d'argent, lorsqu'on l'expose, à l'état gélatineux, au soleil, devient coriace et se putréfie moins facilement. L'émulsion sèche, de même, devient insoluble par une insolation de quelques heures; lorsqu'on chauffe de telles plaques au bain-

* STERRY [10], en 1899, parle de la deuxième inversion comme d'un fait connu et communique (à d'autres fins) quelques mesures la confirmant. Mais son minimum ne semble pas bien prononcé.

marie, le négatif, après fixage, lavage et séchage, montre un relief distinct et une fine granulation. Le relief apparaît aussi lorsqu'on trempe la plaque dans l'eau, sans la fixer. »

L'hypothèse de TRIVELLI [78] que ce « tannage » de la gélatine est dû au brome, mis en liberté par l'action photochimique, a été combattue par LÜPPO-CRAMER [79] qui a trouvé que l'imprégnation de la plaque par une substance absorbant le brome, n'empêche pas la formation des reliefs; cet auteur penche vers une explication physique du phénomène.

Dans ces expériences, il ne s'agit pas de gélatine pure, mais d'émulsions sensibles dans lesquelles toutes sortes de complications sont possibles. EDER mentionne encore d'autres cas d'insolubilisation de la gélatine, concernant également des couches sensibles; vu qu'il s'agit là d'effets produits au moyen du développement, il est probable que le tannage y soit dû aux produits d'oxydation des révélateurs, d'autant plus que des reliefs ainsi obtenus sont très différemment prononcés, ou peuvent manquer totalement, suivant les révélateurs que l'on emploie.

Mais une action tannante de la lumière sur la *gélatine pure* semble assurée depuis les travaux de MEISLING [80], qui a pu déceler le dégagement d'*aldéhyde formique* lors de l'action de la lumière sur la gélatine et d'autres corps semblables. Or le tannage de la gélatine par la formaldéhyde est un fait connu depuis longtemps (et souvent utilisé pour durcir les couches sensibles, surtout pendant les grandes chaleurs). Le durcissement de la gélatine, cause de la formation des reliefs sous l'influence de la lumière, se trouve donc ramené à une cause chimique. Il est intéressant de rapprocher de ce résultat deux phénomènes analogues:

1° Les vapeurs de peroxyde d'hydrogène agissent fortement sur la plaque photographique et vont jusqu'à produire l'impression directement visible et la solarisation. Or, DOMBROWSKY [81] a constaté un certain tannage de la couche sensible, aux endroits solarisés, se manifestant: *a*) par un retard du fixage de ces endroits; *b*) par des différences de gonflement dans l'eau.

2° L'action de la lumière sur la gélatine pure que l'on a trempée dans une solution de bichromate de potasse, est bien

connue et largement utilisée dans plusieurs procédés de reproduction; lorsque la gélatine bichromatée (v. EDER [82], p. 177 et BOUASSE [83] § 312) est soumise à l'action de la lumière, elle devient imperméable, « incapable d'absorber l'eau froide, par suite ne se gonfle pas. » Cette propriété de la gélatine bichromatée est très probablement due à une action chimique spécifique des produits de réduction du bichromate sur la gélatine [84].

Mentionnons pourtant encore qu'une explication physico-chimique — plus précise que la vague idée de Lüppo-Cramer citée dans ce paragraphe — a été proposée par ALEFELD [85]. Cet auteur a obtenu des reliefs (positifs) lorsqu'il exposait sous un négatif photographique de très minces couches de corps résineux (tel la colophane et surtout les lustres céramiques), d'asphalte (dissout dans différents dissolvants), de collodion, de différentes huiles végétales, de chlorure de fer dans de l'eau, de gélatine dans de l'eau, de nitrate d'argent dissout avec de la gomme dans de l'eau, etc., bref, de tout corps dont la solution peut être étendue en fines couches et sécher sans cristallisation, en laissant simplement une fine pellicule plus ou moins élastique. Des expériences d'ALEFELD, il semble ressortir que les reliefs obtenus sont dus à une répartition inégale du corps dissout dans le dissolvant; ces inégalités se produiraient par diffusion pendant l'exposition à la lumière.

(à suivre).