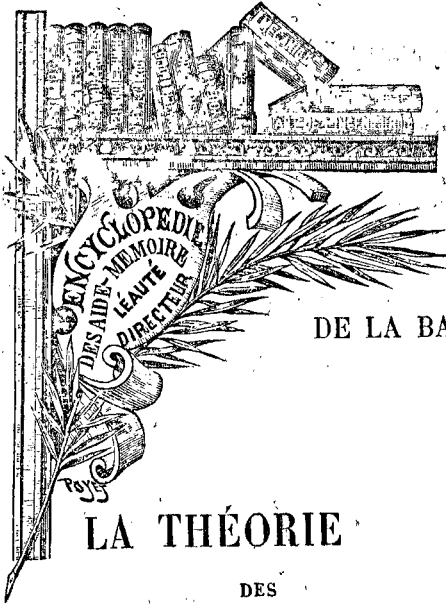


*Section de l'Ingénieur*

---



DE LA BAUME PLUVINEL

---

LA THÉORIE

DES

PROCÉDÉS PHOTOGRAPHIQUES

GAUTHIER-VILLARS ET FILS

G. MASSON

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

COLLABORATEURS

## Section du Biologiste

MM.

Arloing (S.).  
 Arsonval (d').  
 Auvard.  
 Ballet (Gilbert).  
 Bar.  
 Barré.  
 Barthélemy.  
 Baudouin (M.).  
 Bazy.  
 Beauregard (H.).  
 Bergé.  
 Bergonié.  
 Bérillon.  
 Berne (G.).  
 Berthault.  
 Blanc (Louis).  
 Blanchard (R.).  
 Bonnaire.  
 Brault.  
 Brissaud.  
 Broca.  
 Brocq.  
 Brun.  
 Brun (H. de).  
 Budin.  
 Castex.  
 Catrin.  
 Cazal (du).  
 Chantemesse.  
 Charrin.  
 Charvet.  
 Chatin (J.).  
 Cornevin.  
 Courtet.  
 Critzman.  
 Crouzat.  
 Cuénot (L.).  
 Dallemagne.  
 Dastre.  
 Dehérain.  
 Delorme.  
 Demelin.  
 Denucé.  
 Dubois (Raphaël).  
 Durand-Fardel.  
 Duval (Mathias).  
 Etard.  
 Faisans.  
 Féré.

MM.

Fernbach (A.).  
 Feulard.  
 Florand.  
 Filhol (H.).  
 Foex.  
 François-Franck (Ch.)  
 Galippe.  
 Gamaleia.  
 Gariel.  
 Gautier (Armand).  
 Gérard-Marchant.  
 Gilbert.  
 Girard (Aimé).  
 Girard (A.-Ch.).  
 Girod (P.).  
 Gley.  
 Gombault.  
 Grancher.  
 Guerne (J. de).  
 Hallion.  
 Hanot.  
 Hartmann (H.).  
 Henneguy.  
 Hénocque.  
 Houdaille.  
 Jacquet (Lucien).  
 Joffroy.  
 Kayser.  
 Köhler.  
 Labit.  
 Lamy.  
 Landouzy.  
 Langlois (P.).  
 Lannelongue.  
 Lapersonne (de).  
 Laulanié.  
 Lavarenne (de).  
 Laveran.  
 Lavergne (Dr).  
 Layet.  
 Le Dentu.  
 Legrain.  
 Legroux.  
 Legry.  
 Lermoyez (M.).  
 Lesage.  
 Letulle.  
 L'Hôte.  
 Loir (Ad.).

MM.

Magnan.  
 Marian.  
 Marie (A.).  
 Martin (A.-J.).  
 Maygrier.  
 Mégnin (P.).  
 Merklen.  
 Meyer (Dr).  
 Monod.  
 Moussous.  
 Napas.  
 Nocard.  
 Olivier (Ad.).  
 Olivier (L.).  
 Ollier.  
 Patouillard.  
 Péraire.  
 Perrier (Edm.).  
 Peyrot.  
 Polin.  
 Pouchet (G.).  
 Pozzi.  
 Prillieux.  
 Quénu.  
 Ravaz.  
 Reclus.  
 Retterer.  
 Roché (G.).  
 Roger (H.).  
 Ruault.  
 Séglas.  
 Segond.  
 Sérieux.  
 Spillmann.  
 Stanislas Meunier.  
 Straus.  
 Talamon.  
 Testut (Léo).  
 Tissier.  
 Thélohan.  
 Thoulet (J.).  
 Trouessart.  
 Trousseau.  
 Vallon.  
 Viala.  
 Viault.  
 Weill-Mantou (J.).  
 Weiss (G.).  
 Wurtz.





ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE - MÉMOIRE

PUBLIÉE

LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

LA BAUME-PLUVINEL — Procédés Photographiques

1

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie  
scientifique des Aide-Mémoire ; F. Lafargue, ancien  
élève de l'École Polytechnique, Secrétaire général,  
46, rue Jouffroy (boulevard Malesherbes), Paris.*

N° 110 B.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

---

LA THÉORIE

DES

PROCÉDÉS PHOTOGRAPHIQUES

PAR

A. DE LA BAUME PLUVINEL

---

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET FILS,  
IMPRIMEURS-ÉDITEURS

Quai des Grands-Augustins, 55

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)





# LA THÉORIE DES PROCÉDÉS PHOTOGRAPHIQUES

---

## CHAPITRE PREMIER

---

### ACTION DES RADIATIONS SUR LES CORPS

1. — La lumière, en agissant sur certains corps, leur fait subir une altération d'ordre physique ou chimique et les transforme en des produits présentant des propriétés nouvelles. C'est ainsi que, sous l'influence de la lumière, un corps peut changer de couleur ou acquérir la propriété d'être décomposé par certains traitements chimiques en donnant naissance à des produits d'un aspect nouveau.

Tous les procédés photographiques sont basés sur ces faits.

Les transformations de la matière produites par la lumière sont la conséquence des déplacements qu'éprouvent les molécules des corps lorsque celles-ci viennent à être choquées par les molé-

cules d'éther intermoléculaires mises elles-mêmes en mouvement par les ondes lumineuses. Le déplacement des molécules entraîne celui des atomes et alors, ou bien l'énergie des ondes lumineuses est suffisante pour transporter les atomes dans la sphère d'attraction d'atomes voisins, ce qui donne lieu à des réactions endothermiques, ou bien l'excitation communiquée aux atomes par la lumière détermine simplement leur chute sur d'autres atomes et provoque une réaction exothermique.

C'est cette théorie du mode d'action de la lumière sur les corps que nous nous proposons de développer dans ce chapitre.

**2. Constitution des corps.** — On doit considérer un corps comme un groupement de particules identiques appelées *molécules*, séparées les unes des autres et entourées d'une matière extrêmement élastique et très peu dense appelée *l'éther*. Chaque molécule est constituée par des atomes semblables entre eux si le corps est simple, et dissemblables si le corps est composé.

On admet, en outre, que les molécules de la matière pondérable, ainsi que celles de l'éther, sont animées de mouvements très complexes dont le principal consiste en une oscillation de part et d'autre d'une position moyenne. Les

atomes, eux aussi, sont animés de mouvements propres qui s'exécutent indépendamment de ceux des molécules tant que celles-ci sont en équilibre.

**3. Les radiations.** — Lorsqu'un corps, constitué comme nous venons de le dire, est ébranlé sous l'influence d'un choc, les mouvements anormaux que reçoivent alors ses molécules se communiquent à l'éther des espaces intermoléculaires. L'éther étant doué d'une très grande élasticité, le déplacement de l'une de ses molécules ne peut se produire sans entraîner le déplacement de sa voisine, aussi l'ébranlement anormal que reçoivent les molécules d'éther contenues dans le corps, se transmet-il de proche en proche à toutes les molécules d'éther, dans toutes les directions. On dit alors que le corps émet des radiations dans tous les sens. Les molécules d'éther qui se trouvent sur la trajectoire d'une de ces radiations oscillent perpendiculairement à cette direction et sans subir de transport dans le sens de la propagation de la radiation.

Suivant la durée de l'oscillation des molécules d'éther, les effets produits par la radiation sont principalement calorifiques, lumineux ou actiniques, et suivant l'amplitude de l'oscillation, les phénomènes se manifestent avec plus ou moins d'intensité.

Pendant la durée  $t$  de l'oscillation, la radiation se propage à une distance  $\lambda$ , qui est la longueur d'onde de la radiation. Si la radiation se déplace de  $\lambda$  dans un temps  $t$ , sa vitesse, c'est-à-dire son déplacement dans l'unité de temps, est  $\frac{\lambda}{t}$ . L'expérience ayant montré que ce nombre est constant quelle que soit la radiation considérée lorsque la propagation de la radiation se fait dans le vide, on voit que plus la longueur d'onde est petite, plus la durée de l'oscillation est courte.

#### 4. Rencontre des radiations et des corps.

— Lorsqu'une radiation tombe sur un corps, une certaine partie de la radiation pénètre dans le corps et, en excitant l'éther des espaces intermoléculaires, détermine des chocs entre les molécules d'éther et les molécules pondérables, amenant ainsi un ébranlement dans la masse du corps. Plus la radiation est intense, plus les chocs des molécules d'éther contre les molécules pondérables sont violents et plus les excursions de ces molécules pondérables sont amplifiées (1). Mais

---

(1) Les vibrations moléculaires sont isochrones comme les oscillations pendulaires, aussi l'augmentation de vitesse des molécules résultant des chocs de l'éther se traduit-elle par une amplitude plus grande des excursions des molécules matérielles et non pas par une plus grande fréquence de leurs mouvements.

nous allons voir que, dans certains cas, l'importance des effets produits ne dépend pas seulement de l'intensité de la radiation, mais aussi de la durée de son oscillation. En effet, supposons que les durées d'oscillation des molécules matérielles et des molécules d'éther excitées par la radiation soient égales ou multiples l'une de l'autre. Dans ce cas, la rencontre des molécules se produit toujours régulièrement au même point de leur course et si, au moment du choc, leurs vitesses sont dirigées dans le même sens, il en est de même à chaque vibration et toutes les impulsions communiquées par l'éther agissent utilement pour augmenter le mouvement de la molécule matérielle, de sorte que ces chocs — seraient-ils même très faibles — parviennent, par l'accumulation de leurs effets, à imprimer à la molécule pondérable une vitesse considérable.

Si, au moment de la rencontre, les vitesses sont dirigées en sens contraire, chaque choc tend à diminuer la vitesse de la molécule du corps. Mais, dans la masse d'un corps, les rencontres entre les molécules matérielles et les molécules d'éther ont autant de chance de se produire lorsque les vitesses sont dirigées dans le même sens que lorsqu'elles sont dirigées en

sens contraire. Il y a donc toujours, dans le cas où le synchronisme existe entre les mouvements moléculaires et les mouvements de la radiation, la moitié des molécules dont le mouvement est considérablement amplifié par les chocs successifs des molécules d'éther contre les molécules matérielles.

Supposons, en second lieu, qu'il n'y ait pas de rapport simple entre les mouvements moléculaires et les mouvements de la radiation. Dans ce cas, les chocs successifs entre les molécules pondérables et les molécules d'éther se produisent en des points différents de leur course et leurs vitesses, au moment de la rencontre, sont dirigées tantôt dans un sens, tantôt en sens contraire. Il en résulte que la vitesse des molécules matérielles est tantôt augmentée, tantôt diminuée et, par suite, l'amplitude des oscillations varie entre certaines limites sans les dépasser.

En résumé, lorsqu'il y a accord entre les mouvements moléculaires d'un corps et la période de la radiation qui le frappe, l'augmentation de vitesse des molécules peut devenir considérable. Au contraire, lorsque les mouvements du corps ne sont pas en harmonie avec les mouvements de la radiation, l'ébranlement moléculaire ne dépasse pas certaines limites.

Nous trouvons autour de nous bien des exemples des effets importants que peut produire l'accumulation de faibles forces lorsqu'elles sont appliquées à propos. Ainsi un enfant sur une balançoire peut, par des saccades convenablement rythmées, augmenter considérablement son balancement ; mais aussi, par des mouvements discordants, il peut le faire cesser complètement ou le maintenir entre certaines limites. De même, c'est par des efforts rythmés que le sonneur parvient à mettre en branle la cloche la plus lourde.

**5. Manière d'agir des radiations actiniques.** — Après avoir examiné les deux cas qui peuvent se présenter dans la rencontre des radiations et des corps, demandons-nous comment agissent, en particulier, les radiations qui nous intéressent, c'est-à-dire les radiations à courtes périodes auxquelles sont dus les phénomènes actiniques. Ces radiations ébranlent-elles brusquement le corps qu'elles rencontrent en lui donnant un choc énergétique, ou bien amènent-elles progressivement les molécules matérielles à une très grande vitesse grâce au synchronisme de leur mouvement avec ceux des molécules du corps choqué ? Il ne peut y avoir, à cet égard, aucun doute : les radiations actiniques sont, en

effet, très peu intenses et si elles peuvent produire des phénomènes chimiques endothermiques de même importance que les radiations calorifiques, dont l'intensité est infiniment supérieure, ce ne peut être que par l'accumulation de leurs effets qui est rendue possible, comme nous l'avons expliqué ci-dessus, grâce à une concordance entre les mouvements moléculaires et les mouvements de l'éther. Ainsi donc, si la radiation  $\lambda$  440 a une action maxima sur le bromure d'argent, c'est que les mouvements moléculaires du bromure d'argent sont synchrones de ceux de cette radiation. Un autre composé sensible, suivant que ses mouvements moléculaires seront plus rapides ou plus lents, présentera un maximum de sensibilité pour les radiations plus réfrangibles ou moins réfrangibles. Le chlorure d'argent, par exemple, doit vibrer plus lentement que le bromure d'argent, car il est principalement influencé par la radiation  $\lambda$  375.

Les radiations voisines de celles qui produisent des actions maxima n'imprimant pas à l'éther des vibrations synchrones de celles du composé sensible, nous savons que la vitesse des molécules s'accroîtra jusqu'à une certaine limite et décroîtra ensuite. Mais la vitesse maxima que l'on atteindra pourra encore être suffisante pour



ébranler le composé au point de déterminer une réaction photo-chimique. Aussi un composé sensible n'est-il pas seulement influencé par la radiation synchrone de son mouvement moléculaire, mais aussi, quoiqu'à un moindre degré, par les radiations voisines. Cependant, si le désaccord entre les mouvements des molécules et de la radiation était trop considérable, l'accroissement de vitesse communiquée aux molécules pondérables ne serait pas suffisant pour leur faire atteindre la limite à partir de laquelle la réaction photo-chimique peut avoir lieu et la radiation n'aurait pas alors d'effet apparent sur le composé. C'est ainsi que les radiations rouges et infra-rouges n'ont aucune action sur la plupart des composés sensibles.

Toutefois, l'intensité d'une radiation peut, dans certains cas, compenser son manque de synchronisme avec les mouvements moléculaires du corps. C'est ainsi, par exemple, que les radiations calorifiques, qui sont très intenses, peuvent, par un choc brusque, amplifier du premier coup la vitesse des molécules des corps au point de donner lieu à de nouvelles combinaisons chimiques ou à certains phénomènes tels que la dilatation, les changements d'état, l'incandescence, etc.

Les composés explosifs nous présentent un exemple frappant de l'action que peut avoir sur un corps des ébranlements synchrones de ses mouvements moléculaires. Ainsi l'iodure d'azote ne fait pas explosion lorsqu'il est placé sur une corde ou une plaque rendant un son grave, mais il se décompose instantanément si la corde ou la plaque rendent une note élevée.

**6. Réactions chimiques produites par l'ébranlement moléculaire.** — Jusqu'ici nous ne nous sommes occupé que des mouvements moléculaires, et nous avons vu que, sous l'influence de certaines radiations, ces mouvements peuvent être considérablement amplifiés. Examinons maintenant comment ce supplément de force vive communiqué à un corps, peut amener une modification chimique dans sa constitution et déterminer des réactions photo-chimiques telles que la décomposition du chlorure d'argent, la réduction d'un grand nombre de sels, etc. Ces modifications d'ordre chimique sont dues au trouble qu'éprouvent les mouvements des atomes lorsque les molécules sont ébranlées par une radiation. En effet, tant que les mouvements moléculaires s'effectuent d'une manière normale, les atomes participent, dans leur sphère particulière, à des mouvements in-

dépendant de ceux de la molécule, de même que des voyageurs sur le pont d'un bateau peuvent circuler indépendamment des déplacements du navire; mais si l'on vient à imprimer des secousses anormales aux molécules, les atomes, dont les volumes et les masses sont sans doute différents, subissent inégalement l'action de ces secousses et acquièrent des vitesses différentes. Il en résulte que les atomes les plus légers se séparent des atomes les plus denses. Les radiations, en imprimant des secousses aux molécules, agissent alors comme le vanneur qui, en secouant son van, sépare le blé de la balle qui est plus légère.

On voit donc que le résultat final de l'action des radiations actiniques sur les composés sensibles est d'augmenter les distances réciproques des atomes en les écartant de leurs positions moyennes. C'est là un travail que les radiations exécutent aux dépens de leur propre énergie. Pour fixer les idées, nous pouvons supposer que ce travail consiste dans l'élévation d'une partie des atomes d'un point A à un point B situé plus haut. Or si, en élevant les atomes au point B, on les fait entrer dans la sphère d'attraction de nouvelles molécules, il se crée de nouveaux groupements d'atomes et par suite un nouveau

système chimique. La combinaison, dans laquelle entrent les atomes qui ont été élevés du point A au point B, possède une énergie potentielle supérieure à la somme des énergies potentielles de ses composants. C'est une combinaison qui a nécessité, pour se produire, une certaine dépense d'énergie sous forme de chaleur absorbée, c'est donc une réaction endothermique.

Si la réaction a donné lieu à un échange d'atomes entre molécules identiques, la composition chimique du corps n'est pas altérée, mais sa structure est modifiée, ce qui suffit pour lui donner des propriétés nouvelles (1). Si la désagrégation des molécules amène les atomes à se réunir par groupes de même nature, le corps est purement et simplement décomposé en ses éléments ; mais si ces atomes s'unissent à des atomes appartenant à des molécules étrangères, il se forme de nouvelles combinaisons chimiques. C'est ainsi vraisemblablement que la lumière dé-

---

(1) C'est ainsi que le soufre et le phosphore subissent, sous l'influence de la lumière, des modifications allotropiques accompagnées d'absorption de chaleur. Les nouvelles propriétés qu'acquiert le phosphore modifié ont été mises à profit pour obtenir des images photographiques (POIRSON. — *Bulletin de la Société Fr. de Phot.*, nov. 1886).

compose le chlorure d'argent et fixe le carbone sur les plantes.

7. — Mais, ainsi que nous l'avons dit au début, la lumière peut produire des transformations chimiques d'une autre nature : si elle exerce son action sur des atomes qui se trouvent dans une position d'équilibre instable, au lieu de les élever d'un point à un autre, elle peut n'avoir d'autre effet que de leur donner l'impulsion nécessaire pour rompre l'équilibre et déterminer leur chute. Si, en tombant, les atomes pénètrent dans la sphère d'attraction d'autres molécules, ils sont retenus au passage et entrent dans la composition de cette molécule. Le résultat final est alors une nouvelle combinaison chimique dont l'énergie potentielle est inférieure à la somme des énergies potentielles de ses composants. Cette combinaison se produit alors avec mise en liberté d'énergie et est le résultat d'une réaction exothermique, c'est-à-dire d'une réaction accompagnée de dégagement de chaleur. Dans ce cas, le rôle des radiations se borne à exécuter un travail préliminaire qui n'est nullement en rapport avec l'effet final produit. Une très faible dépense d'énergie suffit alors pour déterminer des effets considérables. C'est ainsi que la lumière préside à la combinaison du chlore et

de l'hydrogène, combinaison qui dégage 22 calories.

Les atomes des corps qui se décomposent en dégageant de la chaleur sont donc dans une position d'équilibre instable et il suffit d'une légère impulsion donnée par une radiation synchrone de leur mouvement pour déterminer leur chute et amener ainsi la décomposition du corps. Quelquefois la chute d'un atome entraîne la chute des atomes voisins et alors, dès que la réaction se produit en un point, elle se communique rapidement à toutes les molécules du corps. C'est ainsi qu'a lieu la décomposition des corps explosifs. Mais il se peut aussi que les radiations fassent tomber un à un les atomes en communiquant à chacun d'eux l'impulsion nécessaire. Dans ce cas, le travail produit est proportionnel à l'énergie des radiations agissantes sans lui être, en aucune façon, équivalent. C'est plutôt de cette manière que s'accomplissent les réactions photochimiques exothermiques.

D'après M. Berthelot et d'autres chimistes, toutes les réactions produites par la lumière seraient exothermiques et aucune ne pourrait être endothermique. Les radiations actiniques seraient donc incapables d'augmenter l'énergie potentielle des atomes et de donner lieu à des

combinaisons absorbant une certaine énergie en s'accomplissant. Pour expliquer, dans cette hypothèse, la décomposition, par la lumière, de composés tels que le chlorure d'argent qui demande 28 calories pour se décomposer, il faut admettre que la lumière provoque d'abord une réaction exothermique intermédiaire, inconnue, qui fournit la chaleur nécessaire à l'accomplissement de la réaction finale (1).

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. XXI, p. 164 ; 4<sup>e</sup> série, t. XVIII, p. 83 ; 6<sup>e</sup> série, t. XIX, p. 524 et *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences* du 9 février 1891.

Consulter sur la théorie générale de l'action de la lumière sur les corps : W. DE W. ABNEY, *A treatise on Photography* ; GAUTIER et CHARPY, *Leçons de Chimie* ; LOTHAR MEYER, *Moderne Theorien der Chemie* ; W. OSTWALD, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* ; JOHN TYNDALL, *Heat a mode of motion* ; WURTZ, *La Théorie Atomique*, etc.

---

## CHAPITRE II

---

### ACTION LATENTE DE LA LUMIÈRE SUR LES COMPOSÉS HALOGÈNES DE L'ARGENT (1)

**8. Définition de l'action latente de la lumière.** — Considérons une plaque sensible préparée par l'un quelconque des procédés basés sur l'emploi des composés halogènes de l'argent. Faisons tomber sur cette plaque une très faible quantité de lumière. Aucun changement d'aspect ni aucune altération dans la composition

---

(1) Le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent sont désignés sous le nom de composés halogènes de l'argent parce que le chlore, le brome et l'iode entrent dans la composition des sels extraits de l'eau de la mer (halogène : qui forme les sels). Cependant, chimiquement parlant, les combinaisons du chlore, du brome et de l'iode avec un métal ne sont pas des sels. C'est donc à tort que le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent sont quelquefois considérés comme des sels d'argent.



chimique du composé sensible ne pourront être constatés. Cependant, on reconnaît que les parties impressionnées, c'est-à-dire ayant reçu l'action de la lumière, mises en contact avec certains réactifs, peuvent attirer à elles des molécules métalliques (développement physique des plaques du daguerrotype ou du procédé au collodion) ou bien donner, avec certains réducteurs, une réaction chimique qui amène la décomposition du composé sensible (développement chimique des plaques au gélatino-bromure d'argent). Tant que la quantité de lumière agissant ne dépasse pas une certaine limite, ces propriétés des couches sensibles se manifestent d'autant plus énergiquement que l'action de la lumière a été plus intense. Mais, pour une certaine quantité de lumière, variable suivant la nature de la couche sensible, l'action produite par les révélateurs est maxima et, l'intensité de la lumière augmentant, les effets produits deviennent de plus en plus faibles. Lorsqu'une plaque a reçu cette quantité de lumière à laquelle correspond une action maxima des révélateurs, on dit qu'elle est solarisée. Si la solarisation est dépassée, on constate un changement d'aspect de la plaque et une altération manifeste dans sa composition.

' Les actions combinées de la lumière et des révélateurs donnant des résultats contraires suivant que la plaque est solarisée ou ne l'est pas, il semble que la solarisation marque la limite de phénomènes différents. Pour cette raison nous dirons que la lumière produit une action latente tant que la plaque n'est pas solarisée et qu'elle produit une action directement visible au-delà du point de solarisation.

Étudions d'abord l'action latente de la lumière et demandons-nous quelle modification a dû éprouver le composé sensible pour pouvoir acquérir les propriétés nouvelles que nous avons signalées.

**9. Théorie chimique.** — Si la décomposition du composé sensible n'est manifeste qu'au-delà du point de solarisation, ce n'est pas à dire qu'elle n'ait pas lieu avant ; il se peut, en effet, que, pour une faible quantité de lumière, les produits de la décomposition soient trop peu abondants pour être décelés par nos procédés d'analyse. Aussi, quoique nous constatons des phénomènes différents avant et après la solarisation, il est possible que ces deux ordres de phénomènes soient dus à la même cause. L'action latente, comme l'action visible, consisterait alors en une décomposition du composé sensible.

Cette théorie de l'action latente de la lumière est basée sur les faits suivants :

1° Une image latente ne peut être produite qu'en présence d'un corps capable d'absorber l'halogène qui est mis en liberté par la décomposition chimique du composé sensible (1).

La sensibilité d'une préparation photographique dépendant, en grande partie, de la puissance absorbante de cet absorbant de l'halogène, on l'a nommé le *sensibilisateur*. Dans tout procédé photographique, le sensibilisateur joue un rôle presque aussi important que le composé halogène lui-même.

Les expériences suivantes prouvent qu'un sensibilisateur est indispensable à la production d'une image latente :

Si l'on expose à la lumière une plaque de verre argenté recouverte d'une légère couche d'iodure et de bromure d'argent, on obtiendra une image latente facilement développable. Dans ce cas, l'iode et le brome mis en liberté par l'action de la lumière s'uniront à l'argent qui joue le rôle de sensibilisateur. Mais si la plaque était exposée aux vapeurs d'iode et de brome pendant un temps assez long pour que toute la couche d'argent soit transformée en iodure et bromure, il

---

(1) Cette loi a été énoncée indépendamment par Poitevin et Vogel.

deviendrait impossible de développer l'image produite par la lumière, le sensibilisateur faisant alors défaut (1).

Cependant, d'après Carey-Lea, une couche d'iodure d'argent pur peut donner une trace d'image après une longue exposition à une lumière très intense. Dans ce cas, c'est l'iodure d'argent lui-même qui remplit l'office de sensibilisateur et absorbe l'iode en se suriodurant. L'iodure d'argent récemment préparé, peut, en effet, absorber l'iode d'une teinture alcoolique (2).

D'après Meldola, des couches de bromure d'argent pur étendues sur des plaques de verre, ne donnent pas trace d'image latente développable (3).

Dans le procédé au collodion humide, c'est l'azotate d'argent qui joue le rôle de sensibilisateur (§ 48), aussi en lavant la plaque lui enlève-t-on sa sensibilité, mais on peut la lui restituer en la recouvrant d'une matière organique (§ 49). Dans le procédé à la gélatine, il est à présumer que l'halogène est absorbée par la gélatine (§ 70).

La lumière paraît donc incapable de fournir à elle seule l'énergie nécessaire  $E$ , pour décomposer le bromure d'argent, mais si une autre substance, en absorbant le brome, dégage une quantité d'énergie  $e$ , la lumière pourra produire la

(1) CAREY-LEA. — *Philadelphia phot.*, juin 1867.

(2) *Philadelphia photographer*, février 1866.

(3) *Photography annual*, 1892, p. 74.

décomposition du bromure, car elle n'aura plus alors qu'à fournir une quantité d'énergie  $E - e$ .

2° On peut effacer l'action de la lumière sur une plaque en faisant agir sur elle un halogène qui reforme le composé sensible primitif.

Ainsi une plaque à l'iodure d'argent qui a été impressionnée puis traitée par de l'iode ne peut plus être développée.

Si une plaque a été légèrement impressionnée, puis immergée dans une solution d'iodure de potassium et exposée de nouveau à la lumière, l'iodure de potassium est décomposé et l'iode se porte sur le sous-iodure produit par la première action de la lumière pour le ramener à l'état d'iodure. L'iodure d'argent ainsi reconstitué n'est plus altéré par la lumière parce qu'il n'est en présence d'aucun sensibilisateur (§ 9).

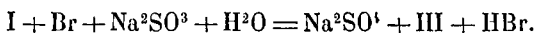
La transformation du sous-iodure d'argent en iodure, qui serait la preuve qu'une action chimique a eu lieu, se produit au bout d'un temps plus ou moins long lorsqu'une plaque est abandonnée à elle-même après avoir été impressionnée. C'est pourquoi, à la longue, les plaques perdent la propriété d'être révélées, car l'halogène absorbé par le sensibilisateur s'en dégage peu à peu et vient se recombinaison avec le sous-iodure et le sous-bromure d'argent (1). Aussi aug-

---

(1) Cette reconstitution de l'iodure et du bromure

mente-t on considérablement la durée de conservation de l'image latente en lavant la couche sensible après qu'elle a été exposée à la lumière, car on la débarrasse ainsi définitivement des composés iodés et bromés formés par l'action de la lumière (§ 42) et qui, plus tard, pourraient reconstituer l'iodure et le bromure d'argent.

Si la plaque sensible est exposée à la lumière sous une solution de sulfite de sodium, l'image latente se conserve aussi fort longtemps, car grâce à l'oxydation de ce sel, il se forme des acides iodhydrique et bromhydrique fixes qui ne cèdent pas leur halogène au sous-iodure ni au sous-bromure d'argent :



Avec le procédé au gélatino-bromure d'argent, l'image latente semble se conserver plus longtemps qu'avec les procédés au collodion.

3° Dans certains cas, on a pu retrouver, dans

ne tend pas à s'effectuer aussitôt après l'action de la lumière ; au contraire, il semble que la décomposition de l'iodure et du bromure d'argent se continue un peu de temps après l'impressionnement. D'après M. Guillaume, on obtiendrait, en effet, des clichés plus intenses si on les développait, non pas immédiatement après l'exposition à la lumière, mais 24 heures après. (*L'amateur photographe*, 1893).

le sensibilisateur, l'halogène dégagé par l'action de la lumière.

En effet, une plaque au collodion humide est débarrassée de l'azotate d'argent en excès qu'elle contient puis, sur une certaine partie de la couche sensible, on applique une feuille d'argent et on expose la plaque à la lumière du côté de la glace. En développant la plaque, on trouve que, faute de sensibilisateur, les parties non recouvertes par la feuille d'argent ne donnent pas d'image, tandis que les parties recouvertes se développent parce que l'iode a pu se dégager et se fixer sur la feuille d'argent. On a la preuve de ce fait en traitant par un révélateur la feuille d'argent elle-même : Une image apparaît aussitôt (1).

4° On a aussi voulu prouver que la matière formant l'image latente ne pouvait pas être du bromure d'argent normal (AgBr) en montrant qu'une couche sensible a des propriétés différentes dans les parties frappées par la lumière et dans celles qui ne l'ont pas été.

C'est ainsi que l'on a prétendu que la matière de l'image latente était insoluble dans l'hyposulfite de sodium. Young a pu, en effet, développer une image sur une couche à l'iodure d'argent albuminée après avoir dissous dans l'hyposulfite de sodium la matière

---

(1) Cette expérience est due à Poitevin.

non impressionnée. Mais il faut remarquer que cette expérience ne réussit qu'avec les plaques albuminées, ce qui tendrait à prouver que l'albumine est probablement seule en cause dans ce fait. Elle forme avec l'argent un albuminate qui devient insoluble par l'action de la lumière et dont la présence dans la couche de collodion permet le développement ultérieur de l'image (1).

**10.** — Si l'image latente résulte d'une décomposition du composé sensible, comme les faits ci-dessus semblent le prouver, demandons-nous à quel point cette décomposition a été profonde et quelle formule on doit assigner au composé constituant cette image latente. L'étude de l'action visible de la lumière ne peut pas nous renseigner à cet égard car on ignore encore quelle altération subissent les composés sensibles après une longue insolation ; on sait seulement qu'ils ont perdu une partie de leur halogène.

Nous sommes donc réduit à examiner les diverses hypothèses suivantes :

**11.** — On peut d'abord supposer que la décomposition est complète, c'est-à-dire que le bromure d'argent est décomposé en brome et argent.

---

(1) MONCKHOVEN. — *Traité général de photographie.*



Mais cette hypothèse fait naître aussitôt les objections suivantes :

1° La quantité de brome dégagé étant toujours tellement faible qu'elle échappe à nos procédés de dosage les plus sensibles, il faudrait que le nombre des molécules intégralement décomposées fût toujours très faible. Or, comment pourrait-il se faire qu'un si petit nombre de molécules soient décomposées alors qu'un si grand nombre sont frappées par la lumière ? Pour expliquer ce fait, il faudrait supposer que les diverses molécules de bromure d'argent sont dans des conditions différentes de stabilité et qu'il faut des quantités de lumière inégales pour les décomposer.

2° L'image latente ne peut être exclusivement formée d'argent métallique car on peut développer une plaque après l'avoir traitée par des réactifs chimiques qui dissolvent l'argent.

Si une plaque sensible, après avoir été exposée à la lumière, est plongée dans un bain composé de parties égales d'eau et d'acide azotique, l'image latente se développe néanmoins quoique faiblement, il est vrai.

Si l'on remplaçait le bain acidulé par une solution d'azotate mercurique, on ferait encore disparaître l'argent, s'il y en avait, car il se formerait de l'azotate d'argent. Or, malgré cette opération, l'image latente se développerait (Carey-Lea).

3° S'il n'y avait qu'un très petit nombre de molécules sensibles décomposées par la lumière, le développement de l'image latente consisterait dans la décomposition (nous parlons de l'action des révélateurs chimiques) des molécules de bromure d'argent voisines de celles que la lumière a décomposées. On s'expliquerait alors difficilement que la netteté des contours des images photographiques soit conservée et que la réduction du bromure d'argent ne s'étende pas à tout le bromure de la plaque.

12. — Si la décomposition du bromure d'argent n'est pas complète, elle peut être partielle et alors on doit se demander si la lumière a pour effet de transformer un petit nombre de molécules de bromure d'argent en un sous-bromure défini ou si elle agit sur toutes les molécules qu'elle frappe en faisant perdre à chacune d'elles une très faible partie de son brome. Dans le premier cas, plus l'action de la lumière serait intense, plus il y aurait de molécules décomposées ; dans le second cas, la quantité de brome dégagée de chaque molécule augmenterait avec l'intensité de la lumière.

L'hypothèse de la réduction du bromure à l'état de sous-bromure se heurte aux mêmes objections que la théorie de la décomposition com-

plète, car il faudrait encore supposer que le nombre des molécules réduites est très restreint. D'ailleurs l'existence d'un sous-bromure de composition définie est encore très controversée (§ 107).

Si l'on suppose que la lumière agit sur toutes les molécules de bromure d'argent et qu'elle fasse perdre à chacune d'elles une quantité de brome d'autant plus grande que son action est plus énergique, il faudrait admettre que le bromure d'argent puisse passer insensiblement par tous les degrés de bromuration depuis le bromure  $\text{AgBr}$  jusqu'à l'argent métallique. Or, cette hypothèse n'est guère d'accord avec les lois de la chimie qui nous apprennent qu'il y a toujours un rapport simple entre les quantités des corps élémentaires constituant un composé.

13. — Cependant, on peut, avec M. Carey-Lea, concilier les deux hypothèses en supposant qu'un certain nombre de molécules de bromure d'argent sont réduites à l'état de sous-bromure et qu'elles s'unissent en proportions variables au bromure non altéré pour donner des composés analogues aux laques. C'est à ces combinaisons d'une nature toute particulière que M. Carey-Lea a donné le nom de photo-sels.

M. Carey-Lea a été conduit à admettre l'existence des photo-sels en considérant les combinaisons que forme le bromure d'argent avec des quantités très petites et variables de matières tinctoriales ou de sels de fer. Quand on précipite, en effet, du chlorure d'argent dans un liquide contenant ces matières, le précipité retient les teintures ou les sels de fer à l'état de véritables combinaisons car on ne peut les en extraire ni par l'eau, ni par l'acide chlorhydrique.

M. Carey-Lea a obtenu plusieurs variétés de photo-sels, en réduisant partiellement les chlorure, bromure et iodure d'argent par le sulfate ferreux, le sucre de lait, l'hypophosphite de sodium, etc.

Or, il semble exister une étroite analogie entre les photo-sels et les produits de l'action de la lumière. Les propriétés de ces deux classes de corps paraissent, en effet, être identiques, car on peut substituer, en toutes circonstances, l'action d'un des réactifs qui donnent des photo-sels à l'action des rayons lumineux et inversement.

Ainsi une action ménagée de l'hypophosphite de sodium, de même qu'une courte exposition à la lumière, ne colorent pas le papier au bromure d'argent, mais, dans les deux cas, si l'on fait agir un révélateur, le papier est immédiatement noirci.

L'acide azotique, comme l'on sait, n'empêche pas la venue de l'image latente, mais retarde son développement; de même, il n'empêche pas les révélateurs

de décomposer le bromure d'argent dans les parties traitées par l'hypophosphite de sodium, mais il ralentit cependant la réduction.

On peut renverser l'image latente obtenue par une courte exposition à la lumière, en traitant une feuille de papier sensible par une solution d'hypophosphite de sodium. Réciproquement, on peut, par l'action de la lumière, détruire le photo-sel formé par l'hypophosphite de sodium. Cette identité entre les effets produits par la lumière et par l'agent chimique, permet de supposer que l'image latente est bien formée de photo-sels d'argent (1).

**14. Théorie dynamique.** — Nous avons vu que les partisans de la théorie chimique considèrent l'image latente comme résultant d'une décomposition réelle du bromure d'argent et qu'ils supposent, ou bien que le bromure est décomposé en ses éléments, ou qu'il est réduit à l'état de sous-bromure, ou, enfin, qu'il est débromuré plus ou moins complètement.

Il ne nous reste plus maintenant qu'à examiner une dernière hypothèse : le bromure d'argent n'est peut-être pas effectivement décomposé par la lumière et il se peut qu'il ne subisse qu'une transformation moléculaire lui donnant

---

(1) *The American journal of Science*, mai 1887 ;  
*Bulletin de la Société Fr. de Phot.*, sept. 1889.

la propriété d'être facilement réduit par les révélateurs. Allant plus loin, on peut même supposer qu'il a conservé la même composition et la même forme que le bromure normal, mais qu'il a seulement acquis un surcroît d'énergie qu'il conserve après l'action de la lumière et qui permet aux révélateurs d'exercer sur lui leur action réductrice.

Si c'est une transformation moléculaire qui s'opère, le nombre des molécules modifiées augmente avec l'intensité d'action de la lumière et ce sont les molécules modifiées qui sont décomposées par les révélateurs.

Si la lumière a seulement accéléré les mouvements moléculaires du composé sensible, cette accélération s'accroît avec l'intensité de la lumière et plus elle est considérable, plus facile est la réduction du composé sensible par les révélateurs.

**15.** — Pour plaider en faveur de la théorie dynamique, nous allons, d'une part, montrer qu'elle explique, aussi bien que la théorie chimique, les expériences que nous avons citées jusqu'ici, et, d'autre part, nous indiquerons des faits nouveaux qui, s'accommodant mal avec la théorie chimique, s'interprètent rationnellement en admettant la théorie dynamique.

1° La nécessité d'avoir dans la couche sensible un absorbant de l'halogène pour pouvoir obtenir une image latente, nous a paru être une preuve de la décomposition réelle du composé sensible par la lumière. Or, il se pourrait que l'absorbant de l'halogène, au lieu d'être utile à la formation de l'image latente, soit seulement nécessaire à son développement.

Ainsi, dans le procédé de Daguerre, le bromure d'argent est peut-être modifié même s'il n'y a pas d'argent libre pour jouer le rôle de sensibilisateur, mais, dans ce cas, le développement n'aura évidemment pas lieu, puisqu'il n'y aura pas d'argent pouvant s'amalgamer au mercure.

Dans le procédé au collodion humide, le sensibilisateur (azotate d'argent) au lieu d'être décomposé par de l'iode mis en liberté par la lumière, est peut-être réduit par les révélateurs.

2° Quant à l'iode, il n'empêche peut-être pas la formation de l'image latente, mais il s'oppose seulement à son développement. En effet, il reforme de l'iodure d'argent au fur et à mesure que le révélateur tend à décomposer l'iodure d'argent de la plaque. Il se produit donc là deux réactions inverses qui s'annulent.

Les variations dans l'état de conservation de l'image latente s'expliquent par des variations

dans les mouvements moléculaires des composés sensibles, et si l'on s'étonnait de ce que l'accélération communiquée aux molécules sensibles pendant une fraction de seconde, puisse se conserver si longtemps, il suffirait de considérer que les molécules des corps se meuvent peut-être dans un milieu où elles n'éprouvent pas de résistance sensible.

D'ailleurs, on s'expliquera sans peine la stabilité de l'image latente si l'on suppose que la lumière a déterminé une transformation moléculaire du composé, car elle n'aura fait que remplacer un édifice moléculaire par un autre édifice dont la stabilité peut être comparable à celle du premier.

3° Enfin, l'expérience de Poitevin ne doit pas nous arrêter car, pour réussir, il faut que l'action de la lumière soit très énergique et alors, sans doute, il y a décomposition réelle du composé comme dans le cas d'une action directement visible.

D'ailleurs, MM. Hurter et Driffield ont fait de vaines tentatives pour retrouver le brome qui pourrait se dégager d'une plaque sensible pendant une courte exposition à la lumière. Ils lavaient à fond une plaque impressionnée et ne trouvaient dans l'eau de lavage aucune trace de brome. Dans la crainte que le brome ne



se soit combiné à la gélatine et n'ait ainsi résisté aux lavages, ils développaient la plaque et s'assuraient que le révélateur contenait la quantité de brome exactement équivalente au poids d'argent réduit sur la plaque (1).

4° L'expérience de Young, comme celle de Poitevin, ne réussit que si l'action de la lumière est suffisante pour décomposer effectivement le composé sensible.

16. — En supposant qu'une transformation moléculaire ait été produite par la lumière, rien n'empêche d'admettre qu'il y a autant de molécules transformées qu'il y aura de molécules décomposées ultérieurement par le révélateur. Si la lumière a seulement ébranlé les molécules sans amener de modification physique déterminée, le révélateur décomposera toutes celles dont les mouvements ont atteint une certaine amplitude. Donc, dans les deux cas, on s'explique le développement de l'image sans avoir à admettre, comme dans la théorie chimique, la propagation de la réduction du bromure en dehors des molécules décomposées par la lumière (§ 11).

17. — On a aussi fait remarquer, à l'appui de

---

(1) *Photography*, III, p. 120 et 135.

la théorie dynamique, que si l'image latente et l'image visible étaient dues au même phénomène, comme le veut la théorie chimique, les circonstances qui accompagnent la formation des images visible et latente devraient être identiques. Or, cette identité est loin d'exister.

Ainsi l'on sait que les couches à l'iodure et au bromure d'argent sont infiniment plus sensibles que les couches au chlorure quand il s'agit d'obtenir des images latentes développables. Dans le cas d'une image visible, au contraire, le chlorure d'argent noircit beaucoup plus rapidement que le bromure et l'iodure.

Nous ne retrouvons pas non plus dans la formation des images visibles de phénomène analogue à la solarisation car la décomposition du chlorure d'argent, ainsi que son noircissement, augmentent de plus en plus avec l'action de la lumière.

**18.** — D'autres faits viennent à l'appui de la théorie dynamique en montrant que des causes paraissant incapables de déterminer des réactions chimiques, peuvent néanmoins produire une action latente sur les composés sensibles.

Ainsi, une simple pression exercée sur une plaque photographique suffit pour rendre la

partie comprimée réductible par les révélateurs (Carey-Lea, Abney) (1).

Il suffit, en effet, de tracer des traits avec une pointe mousse à la surface d'une couche sensible pour voir apparaître ces traits dans un bain révélateur.

Une pression de 10000 kilogrammes environ par centimètre carré, modifie les composés halogènes de l'argent au point de les colorer. De même, en triturant du chlorure d'argent dans un mortier pendant un quart d'heure, il devient noir (2).

Comme il est difficile d'admettre que la compression puisse déterminer une décomposition chimique du composé sensible, on voit dans cette expérience la preuve que le composé halogène n'a subi qu'une modification moléculaire.

Toutefois cette conclusion a été attaquée, car on a fait valoir que, dans certains cas, la pression peut déterminer des réactions chimiques (expériences de M. Spring de Liège). On a même prétendu que la pression ne peut produire une action latente qu'en présence d'un sensibilisateur, que l'iode et le brome détruisent l'action de la pression et qu'enfin une action suffisam-

---

(1) CAREY-LEA. — *American Journal of Sc.*, XLIII, p. 527.

(2) *American Journal of Sc.* [2], XLII, 198 et *British Journal of Phot.*, xxx, 418 ; xxx1, 167.

ment énergique de la lumière renverse l'effet de la pression (1). On peut opposer à ces faits les arguments que nous avons employés pour combattre la théorie chimique.

**19.** — Une élévation de la température en un point d'une couche sensible laisse une trace développable.

Si, par exemple, un petit fer à repasser, porté à une température de 50 à 60°, est appliqué, pendant quelques minutes, sur l'envers d'une plaque au gélatino-bromure d'argent, le révélateur fera apparaître une tache noire (Abney). Or, dans ces conditions, la chaleur a été trop faible pour décomposer la substance sensible et elle n'a pu produire qu'une excitation des mouvements moléculaires.

Inversement, le froid diminue la sensibilité des plaques en réduisant les excursions des molécules sensibles (2).

Les vibrations lumineuses ayant la même origine que les vibrations calorifiques, on conclut de ces faits que l'action de la lumière sur les plaques, comme celle de la chaleur, est purement physique.

**20.** — Le bromure d'argent, lorsqu'il n'est

---

(1) *Phot. News*, 25 avril 1890.

(2) DEWAR. *Edinburgh review*, avril 1894.

pas emprisonné dans une matière colloïde, est rapidement décomposé par les révélateurs même lorsqu'il n'a pas été exposé à la lumière. Au contraire, s'il est incorporé à un véhicule, il n'est décomposé que dans les parties frappées par la lumière.

Ce fait est tout en faveur de la théorie dynamique, car il prouve que le bromure d'argent peut être décomposé par les révélateurs sans avoir perdu la plus petite trace de son brome.

Mais, pour expliquer la résistance du bromure d'argent à l'action des révélateurs lorsqu'il est émulsionné, il faut admettre qu'en se précipitant dans la matière colloïde, il forme avec elle une sorte de combinaison que la lumière détruit facilement, mettant alors à nu le bromure d'argent normal réductible par les révélateurs.

**21.** — Pour M. Starness, le bromure d'argent des couches photographiques serait protégé par la gélatine contre l'action des révélateurs, chaque molécule de bromure étant entourée d'une sorte de gaine de gélatine. Dès qu'un rayon lumineux rencontrerait la préparation sensible, les molécules du bromure d'argent mises en mouvement, par les vibrations lumineuses, briseraient la gaine protectrice qui les enveloppe et les molécules de

bromure, se trouvant ainsi à découvert, pourraient être décomposées par les révélateurs (1).

22. — La réductibilité du bromure d'argent normal par les révélateurs est prouvée d'ailleurs par ce fait qu'une plaque qui n'a pas été exposée à la lumière se voile complètement après un séjour suffisamment prolongé dans les révélateurs.

En somme, on doit considérer la réduction des couches photographiques comme fonction de trois variables : la quantité de lumière qui agit, l'énergie du révélateur et la stabilité plus ou moins grande de la couche sensible, stabilité qui dépend non seulement de la nature du composé halogène et de l'état moléculaire dans lequel il se trouve, mais aussi des corps qui sont en sa présence et du mode de préparation de la couche sensible.

23. **Minimum de lumière pouvant agir sur les préparations photographiques.** — D'après ce que nous venons de dire, le composé sensible modifié aurait ses mouvements moléculaires plus étendus que le composé normal et ce serait là la seule différence qui existerait entre les deux états du composé. Une quantité infiniment petite de lumière produisant une accéléra-

---

(1) *British journal of Phot.*, 1883, p. 643 et suivantes ; *Phot. News*, 1886.

tion infiniment petite du mouvement vibratoire, son action pourrait se manifester si les révélateurs étaient capables de mettre en évidence des différences extrêmement faibles entre les états vibratoires des diverses parties d'une couche sensible. En admettant qu'il en soit ainsi, il n'y aurait pas de limite à la sensibilité des préparations photographiques.

Mais il en sera tout autrement si l'on suppose que la matière sensible n'est réduite par les révélateurs que si elle a été amenée, par l'action de la lumière, à un état chimique ou physique nouveau (sous-bromure ou modification allotropique du bromure). En effet, l'image ne deviendra alors développable qu'à partir du moment où la couche sensible aura reçu l'énergie suffisante pour que la transformation se soit opérée. Il y aurait alors une limite à la sensibilité des couches photographiques quel que soit le révélateur employé.

Pour résoudre la question et voir si la limite de la sensibilité des procédés photographiques dépend du composé sensible ou du révélateur, MM. Lumière ont fait l'expérience suivante :

Un disque percé d'une ouverture radiale tourne très rapidement au-devant d'une plaque sensible, de sorte qu'à chaque tour la plaque se trouve exposée à une lu-

mière artificielle pendant  $0^{\text{sec}},00025$ . Si chacune de ces courtes expositions (pendant lesquelles la plaque ne reçoit cependant pas moins de 200 billions de vibrations lumineuses) ne produisait isolément aucune modification permanente dans la couche sensible, la somme de ces actions nulles serait elle-même nulle et après 24 000 expositions, correspondant à  $6^{\text{sec}}$  de pose, la plaque ne devrait donner aucune image au développement. Or, l'expérience montre que l'effet produit par la lumière est le même que l'exposition ait lieu pendant  $6^{\text{sec}}$  de suite, ou pendant  $6^{\text{sec}}$  en 24 000 fois. Comme la source de lumière employée par MM. Lumière était assez faible pour qu'après ces  $6^{\text{sec}}$  de pose on ait une réduction d'argent à peine perceptible, on peut dire que le bromure d'argent est sensible à une lumière 24 000 fois moins intense que celle qui donne une image à peine visible avec les révélateurs dont nous disposons.

MM. Lumière concluent de cette expérience que, pour arriver à réduire le temps de pose des plaques photographiques, il faut s'attacher à améliorer les révélateurs sans qu'il soit nécessaire de chercher à perfectionner les couches sensibles.

Nous ferons remarquer, cependant, que l'expérience de MM. Lumière n'est pas absolument concluante. Il se peut, en effet, que la première exposition de la plaque, au lieu de produire un trouble permanent dans la structure du bromure



d'argent, ne fasse qu'ébranler les molécules de la couche sensible ; les expositions suivantes augmenteraient peu à peu la vitesse du mouvement moléculaire et, après un certain nombre d'expositions seulement, le mouvement serait suffisamment amplifié pour amener la modification du bromure d'argent. Mais, nous le répétons, cette modification n'est pas nécessairement achevée après une exposition unique comme l'affirment MM. Lumière (1).

**24.** — Le capitaine Abney a répété récemment l'expérience de MM. Lumière et il est arrivé à des conclusions différentes.

Dans l'une de ses expériences, une pellicule sensible était exposée à une lumière artificielle pendant 1<sup>sec.</sup> 176 en 39 200 fois. La durée de chaque exposition était donc de 0<sup>sec.</sup> 00003. Or, dans ces conditions, il obtenait une impression dont l'intensité correspondait à une exposition continue à la même source de lumière, pendant 0<sup>sec.</sup> 6 seulement. L'action discontinue de la lumière avait donc produit un effet moitié moindre qu'une action continue (2).

**25. Solarisation.** — Nous avons déjà dit que la quantité de bromure d'argent réductible par

---

(1) *Bulletin de la Soc. Fr. de Phot.*, février 1887.

(2) ABNEY. — *Philosophical transactions*, 1893.

les révélateurs n'augmentait pas constamment avec la quantité de lumière reçue par la plaque. Pour une certaine valeur de l'action lumineuse, l'effet produit par le révélateur est maximum et nous disons alors que la plaque est solarisée (§ 8). La quantité de lumière incidente continuant à augmenter, il arrive un moment où les parties exposées de la plaque ne se développent pas plus rapidement que les parties non impressionnées ; la plaque est alors, au point de vue du développement, dans le même état que si elle n'avait pas été exposée et on dit qu'elle est à l'état neutre. Enfin, l'action de la lumière augmentant toujours, les parties impressionnées résisteront à l'action des révélateurs plus que les autres et on obtiendra un renversement de l'action photographique. On pourrait même, d'après M. Janssen, obtenir, par une insolation plus prolongée, un maximum de renversement, un deuxième état neutre, un deuxième maximum d'action directe, etc. (1).

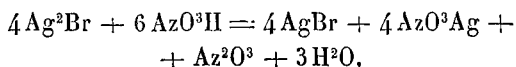
La phase de décroissance de l'action photographique, qui s'étend de la solarisation au premier état neutre, s'explique, dans l'hypothèse d'une décomposition du bromure d'argent, en suppo-

---

(1) *Comptes-rendus de l'Ac. des Sc.*, 26 juillet 1880.  
*LUMIÈRE. — Bulletin de la Soc. Fr. de Phot.*, 6 juillet 1888.

sant que le sous-bromure est ramené peu à peu à l'état de bromure. Le révélateur n'agirait pas plus alors sur ce bromure reconstitué que sur le bromure normal.

Cette reconstitution du bromure d'argent serait produite soit par les composés oxydants <sup>(1)</sup> tels que l'eau oxygénée ou l'acide azotique (§ 42) qui prennent naissance pendant l'action de la lumière sur le bromure d'argent :



soit par le brome qui, dégagé du bromure d'argent dans la période normale, reste dans la couche à l'état libre ou combiné et peut, à un moment donné, se reporter sur le sous-bromure pour le rebromurer et restaurer le bromure normal.

A l'appui de cette théorie, on fait valoir, d'une part, que les corps oxydants tels que le bichromate de potassium, le permanganate de potassium, etc., facilitent la solarisation, tandis que les réducteurs tels que l'acide pyrogallique, le sulfite de sodium, etc., la retardent, et, d'autre part, que l'eau bromée accélère la solarisation

---

(1) ABNEY. — *Royal Society proceedings*, xxvii, p. 291-451.

car elle facilite la rebromuration du sous-bromure (Meldola).

Les produits de la réduction du bromure d'argent pouvant, lorsqu'ils sont suffisamment abondants, reconstituer le bromure d'argent, la quantité de bromure décomposé doit être limitée par cette réaction inverse qui tend à se produire. On s'explique donc qu'à partir d'un certain moment la quantité de bromure décomposé n'augmente plus. Mais il est difficile de se rendre compte qu'elle diminue, sans supposer que la reconstitution du bromure n'a lieu que lorsque la cause de sa décomposition, la lumière, a cessé d'agir. Or, l'expérience prouve que les phénomènes se présentent de la même manière que l'impressionnement et le développement de la plaque aient lieu simultanément ou successivement.

Pour s'expliquer qu'après l'état neutre, le bromure d'argent insolé résiste mieux à l'action des révélateurs que les parties de la couche non impressionnées, il suffit de remarquer que, sous l'influence des corps oxydants produits par la décomposition du bromure d'argent, la gélatine devient presque complètement imperméable. Il s'ensuit que les révélateurs ne peuvent pas agir sur le bromure d'argent modifié tandis qu'ils voilent peu à peu les parties non insolées de la plaque.

Ce que nous avons dit de la gélatine s'applique au collodion ; mais, dans le cas du daguerrotype, la solarisation est plus difficile à expliquer. Il faut supposer que les produits de la réduction de l'iodure et du bromure d'argent garantissent la plaque d'argent contre l'amalgamation du mercure.

**26.** — Les partisans de la théorie dynamique n'ont pas à se demander comment le sous-bromure repasse à l'état de bromure puisque, pour eux, le composé sensible n'est pas effectivement décomposé dans la période normale. Mais comme ils admettent qu'au delà de la solarisation il y a réellement décomposition du bromure d'argent, ils attribueront uniquement la diminution de l'intensité de l'image développable à la quantité croissante des produits oxydants qui, d'une part, insolubilisent la gélatine et empêchent ainsi le contact des révélateurs avec le bromure modifié et, d'autre part, oxydent ces révélateurs et neutralisent leur puissance réductrice.

**27. Mode d'action des révélateurs.** — Nous avons dit que la lumière, en agissant sur une couche sensible, lui communique la propriété d'attirer à elle des molécules métalliques (révélateurs physiques) ou bien des molécules

d'un réducteur qui décompose la matière sensible (révélateurs chimiques) (§ 8).

- Étudions chacun de ces cas :

- **28. Révélateurs physiques.** — Si nous admettons que l'image latente est formée de molécules d'argent disséminées dans la couche sensible, nous nous expliquerons le mode de développement des révélateurs physiques en remarquant que chaque molécule d'argent peut exercer une attraction moléculaire sur des molécules métalliques voisines et devenir, comme dans le phénomène de la cristallisation, un noyau autour duquel viennent se grouper d'autres molécules qui, peu à peu, en s'accumulant, dessinent une image visible.

- Si l'image latente était formée de sous-bromure d'argent, la même théorie subsisterait, car le sous-bromure contenant plus d'argent que le bromure n'est pas saturé et l'on comprend qu'il puisse exercer sur des molécules métalliques une attraction moléculaire plus énergique que le bromure normal.

- La démonstration du développement physique peut se faire de la manière suivante :

- On trace sur une carte avec une lame d'argent, un trait à peine visible, puis on plonge la carte dans un bain révélateur additionné d'azotate d'argent. Au bout de

peu de temps, le trait se recouvre d'argent métallique et devient très apparent.

29. — Il est probable que cet apport progressif des molécules d'argent du révélateur autour d'un noyau primitif est entretenu par la décomposition électro-chimique de l'azotate d'argent du révélateur.

L'argent provenant de la réduction du bromure d'argent serait attaqué par le sulfate ferreux et donnerait lieu à un courant électrique qui décomposerait l'azotate d'argent et précipiterait le métal sur l'image embryonnaire.

Une expérience, due à Lermantoff (1), confirme cette hypothèse : Une cuve en verre est partagée en deux parties par une cloison en papier. Dans l'un des compartiments on verse une solution d'azotate d'argent et, dans l'autre, une solution de sulfate ferreux. Une lame d'argent recourbée est ensuite introduite dans la cuve de manière que chacune de ses extrémités plonge dans un des compartiments. Voici ce qui se passe alors : l'extrémité de la lame d'argent plongeant dans le compartiment où se trouve la solution de fer est attaquée, un courant électrique est produit, la solution d'azotate d'argent du compartiment voisin est décomposée et l'on constate que le métal se dépose sur l'extrémité de la lame qui plonge dans ce compartiment.

---

(1) *Journal de Physique de d'Almeida*, t. IV, p. 376.

M. Becquerel (1) a montré aussi que lorsque deux plaques d'argent iodées sont plongées dans de l'eau rendue conductrice par une addition d'acide sulfurique, il suffit de faire tomber sur la face iodée de l'une des plaques un rayon lumineux pour pouvoir constater l'existence d'un courant électrique circulant d'une plaque à l'autre.

30. — Enfin, les partisans de la théorie dynamique expliqueront l'action des révélateurs en disant que la lumière a amplifié d'une manière permanente, les mouvements moléculaires du bromure d'argent ; par ce fait, l'atome d'argent est plus éloigné de l'atome de brome dans le bromure modifié que dans le bromure normal. Les liens qui unissent les deux atomes sont donc affaiblis et, par suite, l'atome d'argent peut exercer sur les atomes des molécules voisines une attraction plus grande que ne le fait l'atome d'argent du bromure non impressionné. On comprend donc que si les molécules métalliques contenues dans les révélateurs physiques sont mises en contact avec des couches impressionnées, ces molécules métalliques soient attirées dans toutes les parties qui ont été modifiées par la lumière.

---

(1) BECQUEREL. — *La Lumière*.



Voici d'ailleurs, pour les partisans de la théorie dynamique, un exemple d'une action purement physique qui détermine la production d'un précipité : Lorsqu'on frotte avec une baguette de verre les parois d'un vase contenant des solutions de phosphate d'ammonium, d'ammoniaque et d'un sel magnésique, c'est-à-dire les éléments nécessaires à la formation du phosphate ammoniac-magnésien, ce sel se précipite sur toutes les parties frottées.

Les révélateurs physiques, qui agissent comme nous venons de l'indiquer, sont ou bien des vapeurs (le mercure, ou même la vapeur d'eau projetée par l'haleine, dans le procédé de Daguerre) ou bien des solutions d'un sel métallique facilement réductible (azotate d'argent additionné de sulfate ferreux et d'acide acétique, dans les procédés au collodion).

**31. Révélateurs chimiques.** — Si l'image latente est formée de molécules d'argent, l'image sera rendue apparente par la décomposition du bromure d'argent dans le voisinage des molécules d'argent de l'image latente. Cette décomposition sera déterminée d'un côté par le réducteur qui tend à s'emparer du brome et d'un autre côté, par l'argent de l'image latente qui exerce une attraction moléculaire sur l'argent du bromure.

Si l'image latente est formée de sous-bromure d'argent, ce sous-bromure sera d'abord décomposé par le réducteur qui s'emparera de son brome puis la décomposition se propagera de proche en proche, comme dans le cas précédent.

Les expériences suivantes démontrent cette propagation de la réduction du bromure d'argent. Elles établissent, en effet, que la présence d'une molécule d'argent dans une couche sensible détermine la réduction des molécules de bromure environnantes.

De l'argent en poudre, obtenu par la réduction de l'azotate d'argent par le sulfate ferreux, est déposé sur certaines parties d'une plaque au gélatino-bromure d'argent préalablement mouillée et est pressé contre cette plaque à l'aide d'un rouleau. Si l'on développe la plaque, puis qu'on la lave pour enlever la poudre d'argent, on constate que la couche sensible est réduite dans toutes les parties où elle s'est trouvée en contact avec l'argent métallique. Les molécules d'argent ont donc déterminé la réduction des parties de la couche sensible en contact avec elles.

Il suffit d'ailleurs de toucher une plaque sensible avec un fil d'argent pendant qu'elle est dans le révélateur pour déterminer la réduction du bromure d'argent.

Si une plaque au gélatino-bromure d'argent est impressionnée, puis recouverte en partie d'une émulsion au collodio-bromure d'argent et développée, l'image sera beaucoup plus intense dans les parties re-

couvertes d'émulsion que dans les autres. Cela tient à ce que la réduction n'a pas seulement lieu dans la couche impressionnée, mais qu'elle se propage aussi dans la couche d'émulsion étendue sur la plaque. On s'assure qu'il en est ainsi en enlevant la couche de colloïdo-bromure : elle porte aussi une image.

La netteté des contours des images photographiques nous oblige à admettre que la réduction du bromure d'argent ne se propage pas au-delà des parties de la couche sensible comprises entre les molécules altérées de l'image latente.

Il se pourrait, cependant, que la décomposition du bromure d'argent s'étendit au-delà du cercle d'influence des molécules d'argent de l'image latente, dans l'épaisseur de la couche seulement, et cela par suite de phénomènes électrolytiques analogues à ceux que nous avons déjà cités.

Voici, en effet, une expérience qui tend à prouver que la décomposition du bromure d'argent se propage dans la profondeur de la couche :

Une glace recouverte d'une couche très épaisse de gélatino-bromure d'argent est exposée à une faible quantité de lumière. En plaçant derrière cette glace une autre plaque sensible que l'on développera, après l'expérience et sur laquelle on ne doit trouver aucune trace d'impression, on s'assure que la première couche était suffisamment épaisse pour empêcher la lumière de parvenir jusque dans ses parties inférieures. Or,

cependant, lorsqu'on développe la couche épaisse, on constate que les tranches voisines de la plaque témoin sont réduites aussi bien que sa surface. Il a donc fallu que la réduction du bromure se soit propagée, de proche en proche, jusqu'aux parties inférieures de la couche épaisse, par une action toute spéciale, indépendamment de l'action de la lumière.

**32.** — Enfin, les partisans de la théorie dynamique n'ont pas besoin d'invoquer cette propagation de la décomposition du bromure d'argent et ils font simplement remarquer que le brome étant moins intimement uni à l'argent dans le bromure modifié que dans le bromure normal, le réducteur peut s'en emparer plus facilement et amener ainsi la décomposition du bromure modifié.

Pour parler le langage de la thermochimie, nous dirons que, pour décomposer le bromure d'argent, il faut effectuer un certain travail représenté par un certain nombre de calories et que ce travail peut être fourni en partie par la lumière, et en partie par une réaction chimique exothermique, produite après l'action de la lumière, et apportant le complément de chaleur nécessaire à la décomposition du composé sensible.

**33.** — Les révélateurs chimiques, qui agissent

comme nous venons de l'indiquer, réduisent le bromure d'argent en absorbant le brome et en laissant l'argent à l'état métallique pour dessiner l'image. Or l'hydrogène a de grandes affinités pour le brome auquel il s'unit en donnant un composé très stable : l'acide bromhydrique. On décomposera donc le bromure modifié en faisant agir de l'hydrogène sur la plaque impressionnée. Ce corps sera fourni par la décomposition de l'eau, et pour déterminer cette décomposition, il faudra avoir recours à des composés oxydables, qui, en absorbant l'oxygène, mettent l'hydrogène en liberté. Donc, finalement, les substances avides d'oxygène, c'est-à-dire réductrices, décomposeront le bromure d'argent par l'intermédiaire de l'eau et développeront l'image latente.

Il ne faut pas que le révélateur puisse décomposer l'eau effectivement, car, s'il en était ainsi, l'hydrogène se dégagerait au sein du révélateur et n'agirait pas sur la matière sensible. Il est nécessaire seulement que le révélateur soit facilement oxydable, car son avidité pour l'oxygène d'une part, et la tendance que possède l'hydrogène à s'unir au brome d'autre part, suffisent pour déterminer les réactions qui amènent la décomposition du bromure d'argent.

**34. Action des diverses radiations du spectre solaire sur les composés halogènes de l'argent.** — Les préparations photographiques sont très inégalement influencées par les diverses radiations du spectre solaire.

Ainsi le bromure d'argent est impressionné par les radiations émises depuis la raie B jusque très loin dans l'ultra-violet, l'action maxima ayant lieu dans le voisinage de la raie G.

L'iodure d'argent est altéré sur une faible étendue du spectre seulement : de la raie G à la raie T. Le maximum a lieu, comme pour le bromure, près de la raie G.

Quant au chlorure, il est sensible depuis la raie E jusque dans l'ultra-violet, le maximum ayant lieu à l'origine de l'ultra-violet.

Les courbes figuratives de l'action des diverses radiations varient aussi notablement suivant la nature du sensibilisateur, l'état moléculaire du composé halogène, etc. ; mais, pour un même composé, les maxima des courbes se maintiennent sensiblement aux mêmes points du spectre.

Lorsqu'une couche renferme un mélange de deux composés halogènes, du bromure et de l'iodure d'argent, par exemple, la sensibilité de la préparation ne participe pas, comme on pour-

rai le croire, de la sensibilité des composés qui y entrent. Ainsi, dans le cas que nous venons de citer, on constate un manque de sensibilité dans le voisinage de la raie G, dans la partie du spectre où, précisément, les plaques à l'iodure seul sont le plus altérées. Abney explique ce fait en supposant que le brome dégagé du bromure d'argent s'unit au sous-iodure pour donner de l'iodo-bromure d'argent dont la courbe de sensibilité pour les diverses radiations présenterait un caractère spécial.

35. — Nous avons dit, au début de cet ouvrage, qu'il suffisait que les périodes de vibration des molécules de la matière sensible et des molécules de l'éther soient dans un rapport simple pour que l'ébranlement du composé sensible puisse devenir considérable et amener sa décomposition photo-chimique (§ 4).

Si donc l'action maxima sur le bromure d'argent est produite par une radiation exécutant 686 trillions de vibrations à la seconde, on devrait s'attendre à trouver encore des maxima d'action photographique aux octaves inférieur et supérieur c'est-à-dire pour les radiations correspondant à 343 et 1372 trillions de vibrations. Or cette prévision est loin de se confirmer, car ces octaves correspondent, au contraire, aux limites

extrêmes de la partie du spectre que l'on peut photographier.

**36. Effets produits par l'addition de certaines matières colorantes aux couches sensibles.** — Lorsqu'on incorpore à une couche sensible une faible quantité d'une matière colorante telle que l'éosine, la cyanine, etc., on constate que l'action du spectre sur la couche ainsi colorée est profondément modifiée (1). La courbe qui représente cette action passe alors par deux maxima : 1° le maximum ordinaire voisin de la raie G, qui conserve la même position mais est considérablement diminué ; 2° un nouveau maximum situé dans la partie du spectre présentant précisément la couleur que la matière colorante employée peut absorber.

Ainsi, d'une part, la sensibilité de la couche pour les rayons bleus est diminuée et, d'autre part, elle est augmentée pour la couleur que la matière colorante absorbe.

Cherchons à expliquer ces deux effets principaux que produit l'addition d'une matière tinctoriale à une émulsion.

**37.** — 1° Les radiations absorbées par un corps

---

(1) Ce fait a été signalé par Vogel en 1873. Voir les articles de Bothamley dans les *Phot. News* de 1887.



sont précisément celles qui l'impressionnent le plus (1). En effet, si une radiation est absorbée par un corps, c'est qu'elle lui cède sa force vive et qu'elle accomplit par conséquent un travail dans ce corps. On peut donc reconnaître par quelles radiations une couche sensible est impressionnée en cherchant quelles sont les radiations qu'elle absorbe. Examinons donc le spectre d'absorption de la couche sensible teinte. Ce spectre est le résultat de la superposition des spectres d'absorption de la couche sensible non teinte et de la matière tinctoriale. Or, le composé sensible, étant surtout impressionné par les rayons bleus, doit présenter une forte bande obscure dans la partie la plus réfrangible du spectre, tandis que le spectre d'absorption de la matière tinctoriale n'est seulement obscurci que dans la partie du spectre correspondant à la couleur qu'elle absorbe.

Si nous supposons que l'on superpose ces deux spectres, les bandes d'absorption ne coïncideront donc pas et la bande obscure de l'un des spectres sera éclairée par une partie lumineuse de l'autre, de sorte que le spectre d'absorption de la couche teinte ne présentera pas de régions absolument

---

(1) DRAPER. — *Philosophical Magazine*, 1841, p. 195.

obscurcs. En particulier, la bande du spectre d'absorption de la couche sensible voisine de la raie G, étant lavée de lumière par le spectre de la matière colorante, sera moins intense dans le spectre d'absorption de la couche teinte que dans le spectre de la couche non teinte, ce qui indique, ainsi que nous voulions le démontrer, une diminution de la sensibilité de la couche teinte pour les radiations bleucs.

**38.** — Remarquons, en outre, qu'une autre cause empêche la coïncidence des bandes d'absorption des deux spectres. En effet, les matières colorantes employées pour teindre les plaques appartiennent, en général, à la classe des corps dits à couleurs superficielles, dont la couleur par réflexion diffère de la couleur par transparence. Or, la dispersion produite par ces corps est anormale, c'est-à-dire que ces corps réfractent plus fortement les rayons rouges que les rayons violets (Kundt)(<sup>1</sup>). Dans ce cas, le spectre d'absorption de la matière colorante est inversé, et c'est la partie rouge de ce spectre qui éclaire la partie bleue du spectre du composé sensible.

**39.** — 2<sup>o</sup> Cherchons à expliquer, en second lieu, comment une couche sensible, par le fait

---

(<sup>1</sup>) *Ann. de Pogg.* t. CXLII, p. 163 et suivantes,

qu'elle contient une matière colorante, peut éprouver, sous l'influence de radiations longues, correspondant à la couleur de la teinture, une altération qui, toutes choses égales d'ailleurs, n'aurait pu être produite, sur une courbe ordinaire, que par des radiations à courtes périodes.

Le D<sup>r</sup> Vogel fait remarquer que les radiations absorbées par la matière colorante activent le mouvement vibratoire de ses molécules. Celles-ci étant en contact immédiat avec les molécules sensibles, leur communique ce mouvement. Mais pour que ce surcroît de mouvement détermine l'altération du composé sensible, il faut supposer que la matière colorante transforme les radiations à longues périodes qu'elle reçoit en radiations à courtes périodes qu'elle communique au composé sensible.

Le D<sup>r</sup> Vogel admet, en effet, que les matières colorantes peuvent convertir les radiations qu'elles absorbent en radiations de diverses longueurs d'ondes, les unes longues produisant une élévation de température et une extinction *photothermique* de la radiation ; les autres, plus courtes et capables de déterminer des décompositions chimiques avec extinction *photochimique* de la radiation. Ces ondes courtes pourraient être

synchrones du mouvement des molécules de bromure d'argent et amplifieraient le mouvement de ces molécules au point de les modifier. Remarquons, à l'appui de cette théorie, que les matières colorantes que l'on ajoute aux couches sensibles jouissent bien de la propriété d'altérer les longueurs d'onde des radiations ; ces matières colorantes sont, en effet, ou fluorescentes, ou capables de produire une dispersion anormale.

40. — Cependant, le capitaine Abney a fait remarquer fort justement qu'il est difficile d'admettre que les radiations absorbées par la matière colorante soient transformées en radiations plus réfrangibles. La loi de Stokes nous apprend, en effet, que la réfrangibilité des radiations émises par un corps est toujours inférieure, ou au plus égale, à la réfrangibilité de la lumière excitatrice.

Pour le capitaine Abney, l'action des radiations sur la matière colorante serait d'ordre chimique. Il fait remarquer, en effet, que parmi les teintures employées pour sensibiliser les plaques, plusieurs d'entre elles appartiennent à la classe des *couleurs fugitives* et sont altérées par la lumière. C'est ainsi, par exemple, que la cyanine est oxydée, et par suite décolorée, par les rayons lu-

mineux. Par conséquent, lorsqu'une couche sensible est imprégnée de cyanine et qu'elle est frappée par des radiations que la matière tinctoriale peut absorber, celle-ci est oxydée et cette oxydation se faisant aux dépens de l'eau du sensibilisateur ou du véhicule, il y a mise en liberté d'hydrogène qui réduit le composé halogène de la couche. Cette réduction partielle de la matière sensible détermine un commencement de développement que le révélateur n'a plus qu'à achever.

Quant aux teintures que les rayons lumineux ne décomposent pas, elles s'uniraient au bromure d'argent et donneraient des *combinaisons mécaniques* analogues aux laques. Ces combinaisons seraient décomposables par la lumière, comme le sont les teintures fugitives (1).

Le D<sup>r</sup> Vogel, ayant constaté que l'action des matières colorantes se fait sentir quelque courte que soit l'exposition des plaques à la lumière, voit dans ce fait une objection sérieuse à la théorie du capitaine Abney, car il admet difficilement que la sensibilité de la matière colorante soit comparable à la sensibilité du bromure d'argent.

---

(1) Voir les articles d'Abney sur la photographie orthochromatique dans les *Phot. News* de 1888.

· Les principes que nous venons d'exposer sont appliqués pour rendre les plaques orthochromatiques. On peut, en effet, par l'addition de certaines matières colorantes aux émulsions, représenter les couleurs par des tons en rapport avec leurs éclats. La courbe de l'action photographique du spectre se rapproche alors de la courbe de son intensité lumineuse.

---

## CHAPITRE III

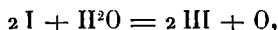
---

### PROCÉDÉS NÉGATIFS SUR PAPIER ALBUMINÉ ET SUR COLLODION

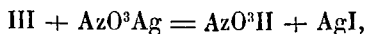
**41. Procédé sur papier humide.** — Le procédé négatif, le premier en date, fut publié en 1841, par Fox Talbot et désigné sous le nom de calotype. Dans ce procédé, l'image de la chambre noire est obtenue sur une feuille de papier recouverte, comme nous allons l'indiquer, d'une couche sensible d'iodure d'argent. On prépare d'abord une solution d'iodure d'argent dans l'iodure de potassium. A cet effet, on verse une solution d'iodure de potassium dans une solution d'azotate d'argent; quand tout l'argent est précipité à l'état d'iodure, on ajoute dans la liqueur des cristaux d'iodure de potassium jusqu'à ce que l'iodure d'argent soit entièrement redissous.

C'est ce liquide que l'on étend sur les feuilles de papier à sensibiliser. Une fois sèches, les feuilles de papier peuvent se conserver longtemps avant d'être employées. Lorsqu'on veut s'en servir on les lave dans l'eau distillée : l'iodure de potassium se dissout et l'iodure d'argent est précipité à la surface du papier. Mais cet iodure d'argent, pour être sensible, doit se trouver en présence d'un sensibilisateur (§ 9), c'est pourquoi, avant d'être exposée dans la chambre noire, la feuille de papier doit être immergée dans un bain d'azotate d'argent.

42. — Si nous supposons, avec les partisans de la théorie chimique, que l'iodure d'argent est partiellement décomposé par la lumière en présence de l'azotate d'argent, il doit se produire, pendant l'exposition de la plaque à la lumière, les réactions suivantes : l'iode mis en liberté décompose l'eau ; l'hydrogène donne avec l'iode de l'acide iodhydrique tandis que l'oxygène oxyde le papier :

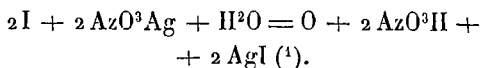


puis l'acide iodhydrique décompose l'azotate d'argent :

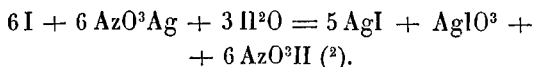




de sorte que l'on a, en définitive :



Il se pourrait aussi que l'oxygène dégagé, au lieu d'oxyder le papier, donnât un iodate d'argent :



En tout cas, on admet qu'il se forme de l'acide azotique, car on suppose que l'iodure et le bromure d'argent se comportent comme le chlorure qui, exposé à la lumière en présence d'une solution d'azotate d'argent, rend le liquide nettement acide.

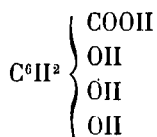
**43.** — Pour développer l'image, on dépose sur l'iodure d'argent partiellement réduit, qui constitue l'image latente, de l'argent contenu dans une solution facilement réductible (révélateur physique).

A cet effet, on plonge le papier dans un mélange de solutions d'acide gallique et d'azotate

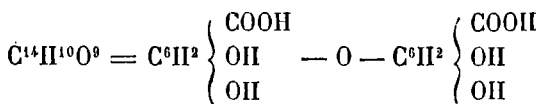
(1) ABNEY. — *A treatise on photography*, p. 25.

(2) R. MELDOLA. — *The chemistry of photography*, p. 152.

d'argent. L'acide gallique réduit l'azotate d'argent à l'état métallique en donnant du tanin. D'après M. Lœwe et M. H. Schiff, le tanin ( $C^{14}H^{10}O^9$ ) résulterait, en effet, de l'association de deux molécules d'acide gallique



avec substitution d'oxygène à deux groupes OH ; ce serait donc de l'acide digallique :



Mais, la réduction des sels d'argent par l'acide gallique étant très rapide dans les liqueurs neutres ou alcalines, il convient, pour que le dépôt d'argent se fasse régulièrement, de rendre le révélateur acide par l'addition d'acide acétique.

Pour augmenter la sensibilité de son procédé, Fox Talbot ajoutait au bain sensibilisateur une petite quantité du bain révélateur. L'acide gallique, tendant à réduire le composé sensible, facilitait l'action de la lumière, mais il pouvait être

aussi la cause d'un voile général. On fixait l'image à l'hyposulfite de sodium.

44. — M. Blanquart-Evrard a simplifié le procédé de Talbot : le papier à sensibiliser était d'abord imprégné d'une solution d'iodure de potassium puis d'une solution d'azotate d'argent. Il se formait alors, par double décomposition, de l'iodure d'argent et de l'azotate de potassium. L'excès d'azotate d'argent, qui restait toujours dans le papier, jouait le rôle de sensibilisateur.

Mais, en opérant comme nous venons de le dire, une grande partie de l'iodure de potassium absorbé dans le premier bain se dissolvait dans le bain d'argent avant de se décomposer, aussi la quantité d'iodure d'argent formé dans le papier était-elle relativement faible. Pour obvier à cet inconvénient, on versait à la surface d'une glace une petite quantité du bain sensibilisateur et on étendait le papier chargé d'iodure de potassium sur la glace de manière à l'y appliquer complètement. Une petite quantité de bain d'argent se trouvait ainsi emprisonnée entre la glace et le papier et il ne pouvait plus y avoir perte d'iodure de potassium.

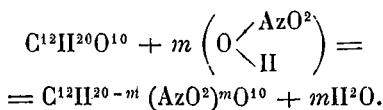
On additionnait, en général, le bain iodurant d'un liquide colloïde tel que le sérum, l'albumine, la colle de poisson, la gélatine, etc. En

rendant ainsi la solution d'iodure un peu visqueuse, l'iodure d'argent ne se formait pas à l'intérieur de la pâte du papier mais était retenu à sa surface en couche dense et unie.

Aussi l'image était-elle plus intense et moins grenue que lorsqu'elle était formée dans l'épaisseur du papier.

**45. Procédé au collodion humide.** — Dans les procédés au collodion, le véhicule des composés sensibles est une couche mince de pyroxile, ou coton-poudre, étendue, en général, sur une plaque de verre. Dans ces conditions, la couche sensible est d'une continuité parfaite et d'une grande finesse que l'on ne pourrait pas obtenir avec les procédés sur papier.

Le pyroxile se prépare en immergeant du coton ordinaire dans un mélange d'eau, d'acide azotique ou d'azotate de potassium et d'acide sulfurique. Le groupe  $AzO^2$  de l'acide azotique se substitue une ou plusieurs fois à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la cellulose et donne du pyroxile à différents degrés de nitrication. En même temps, il se forme de l'eau dont l'acide sulfurique s'empare :



La réaction est analogue à celle qui donne lieu aux éthers, aussi les pyroxiles doivent-ils être considérés comme des éthers nitrés de la cellulose; ce sont donc des azotates organiques, de même que la nitro-glycérine est du triazotate de glycéryle  $C^3H^5(O.AzO^2)^3$ .

Le pyroxile préparé à la température ordinaire est un produit hexanitré :  $C^{12}H^{14}O^{10}(AzO^2)^6$ ; il constitue le coton-poudre explosif et ne peut être employé en photographie à cause de son insolubilité dans les mélanges d'alcool et d'éther.

En opérant entre  $61^\circ$  et  $62^\circ$ , on obtient un mélange de celluloses trinitrée  $[C^{12}H^{17}O^{10}(AzO^2)^3]$  et tétranitrée  $[C^{12}H^{16}O^{10}(AzO^2)^4]$  dit coton-poudre à basse température. Ce produit est exclusivement employé dans le procédé au collodion humide; sa solution dans l'alcool éthéré a la consistance voulue pour donner des couches régulières, adhérentes au verre, ni trop épaisses, ni trop minces.

En nitrifiant le coton à une température plus élevée, entre  $77^\circ$  et  $78^\circ$ , on obtient un produit contenant une forte proportion de pyroxile binitré  $[C^{12}H^{18}O^{10}(AzO^2)^2]$  c'est le coton-poudre à haute température. Ce pyroxile donne un collodion très fluide produisant des couches poreuses

et pulvérulentes qui ne conviennent que dans les procédés aux émulsions ou au collodion sec (1).

46. — La solution de pyroxile dans un mélange d'alcool et d'éther constitue le collodion normal. Or, avant d'étendre ce collodion sur son support, il convient d'y incorporer des iodures et des bromures métalliques qui, par double décomposition dans le bain d'azotate d'argent, donneront de l'iodure et du bromure d'argent sensibles à la lumière.

Les sels métalliques que l'on incorpore au collodion doivent être solubles dans l'alcool éthylique, car une solution aqueuse ne pourrait pas se mélanger au collodion. Cette considération fait proscrire l'usage du bromure de potassium et de plusieurs bromures doubles qui ne se dissolvent que dans l'eau. De plus, pour que le collodion se conserve, il faut que l'iodure et le bromure métalliques employés ne s'altèrent pas à l'air et ne soient pas décomposés par le collodion. Si l'iodure était décomposé, le collodion rougirait par suite de la mise en liberté de l'iode ;

---

(1) Consulter sur le pyroxile : BÉCHAMP. — *Ann. de Chimie et physique* (3) t. XXXVII ; t. XLVI ; HADOW. — *Chim. soc. quart. journal*, t. VII ; EDER. — *Sitzungsberichte der K. Acad. d. Wissensch. in Wien*, mars 1879.

si c'était le bromure qui était décomposé, le bromè chasserait l'iode de sa combinaison et, dans ce cas, encore on aurait de l'iode libre dans le collodion.

On doit aussi considérer, en choisissant le sel métallique, que, suivant sa nature, il peut rendre le collodion plus ou moins fluide et que l'azotate métallique formé par double décomposition, et dont une partie reste en présence du composé sensible pendant l'exposition à la lumière, influe sur la sensibilité de la préparation.

En général, c'est à l'iodure et au bromure de cadmium que l'on a recours pour sensibiliser le collodion. Suivant le genre de travail photographique que l'on veut exécuter, on emploie un excès de bromure ou d'iodure. L'iodure tend à donner des images intenses mais heurtées, tandis qu'avec un excès de bromure on a des images douces où la gradation des lumières est mieux respectée.

Le collodion, ioduré et bromuré par l'addition d'une solution alcoolique d'iodure et de bromure métallique, est étendu à la surface d'une plaque de verre que l'on immerge ensuite dans une solution d'azotate d'argent. Il se forme alors, par double décomposition, au sein de la couche de pyroxile, de l'iodure et du bromure d'argent,

tandis que la majeure partie des azotates métalliques formés se dissolvent dans le bain sensibilisateur.

47. — Le bain d'argent ne doit pas être trop concentré sans quoi il dissoudrait une grande partie de l'iodure d'argent au fur et à mesure de sa formation. En fait, lorsque le bain est neuf, il dissout toujours un peu d'iodure d'argent, et ce n'est qu'après avoir sensibilisé plusieurs glaces qu'il n'enlève plus d'iodure à la couche sensible. Afin d'éviter cet inconvénient, certains photographes, en préparant le bain sensibilisateur, y ajoutent de l'iodure d'argent. A cet effet, on y fait dissoudre une petite quantité d'un iodure soluble ou on y verse quelques gouttes de collodion ioduré et bromuré.

Il ne faudrait pas cependant que le bain d'argent fût saturé d'iodure d'argent car alors il se produirait, sur la couche sensible, des trous ronds connus sous le nom de *piqûres* ou *trous d'aiguille*. Aussi faut-il débarrasser les vieux bains de l'excès d'iodure d'argent qu'ils contiennent. A cet effet, on ajoute au vieux bain un volume d'eau distillée égal au sien. L'iodure d'argent n'étant plus soluble dans un bain aussi peu concentré, se précipite et on le sépare du liquide par filtration. On ajoute ensuite au li-



quide assez d'azotate d'argent pour rétablir le taux normal.

Il convient aussi de rendre le bain d'argent légèrement acide, et, à cet effet, on y ajoute quelques gouttes d'acide azotique. La présence de cet acide pendant l'impressionnement de la plaque permet d'éviter le voile. Si la couche contient une forte proportion de bromure d'argent, on doit augmenter la quantité d'acide car alors le voile est particulièrement à craindre.

Le bain d'argent s'altère à la longue et se charge de matières organiques provenant, soit de la décomposition du pyroxile, soit de la couche de matières grasses qui est toujours attachée à l'envers des plaques, soit enfin des poussières atmosphériques. Lorsque ces matières organiques sont trop abondantes dans le bain d'argent, elle pénètrent dans la couche de pyroxile et, lors du développement, réduisent l'azotate d'argent, produisant ainsi un voile général. Pour éviter cette cause d'insuccès, il suffit d'exposer le bain d'argent au soleil, pendant quelques jours. Les matières organiques réduisent alors une petite quantité d'azotate d'argent et s'oxydent à ses dépens en mettant en liberté un peu d'argent métallique. Mais, pour que cette réaction se produise, il faut, au préalable, neutraliser le bain

par une addition de bicarbonate de sodium. Si, en effet, le bain contenait de l'acide azotique, il ne pourrait évidemment pas se précipiter de l'argent métallique et la matière organique ne s'oxyderait pas.

On peut aussi oxyder les matières organiques en versant peu à peu dans le bain d'argent une solution de permanganate de potassium. Les premières gouttes de cette solution sont décolorées, mais dès que l'oxydation des matières organiques est achevée, le liquide se colore en rose pâle.

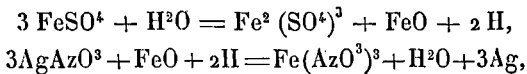
Pour chasser du bain d'argent l'alcool et l'éther que le collodion y apporte, il suffit d'exposer le bain à l'air dans une large cuvette afin que l'évaporation des produits volatils se fasse rapidement.

Souvent le bain devient trop acide et donne alors des couches peu sensibles. Cet excès d'acidité est dû presque toujours à l'iode libre du collodion qui donne, avec l'azotate d'argent, de l'iodure d'argent et de l'acide azotique. Pour ramener le bain à son degré d'acidité normal, on le neutralise complètement avec le bicarbonate de sodium, puis on y ajoute la quantité nécessaire d'acide azotique.

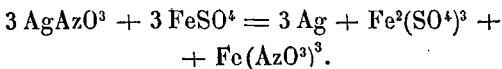
48. — Lorsque la glace a séjourné quelques minutes dans la solution d'argent, la double

décomposition des sels est effectuée et la plaque peut être sortie du bain et exposée dans la chambre noire. En présence de l'azotate d'argent dont la couche de pyroxile est imprégnée et qui agit comme sensibilisateur, l'iodure et le bromure d'argent subissent une modification qui, pour les partisans de la théorie chimique, est une décomposition partielle (§ 42).

Le développement de l'image s'opère à l'aide d'un révélateur physique. La plaque étant encore humide et imprégnée d'azotate d'argent lorsqu'elle vient d'être impressionnée, il suffit de verser à sa surface un réducteur des sels d'argent tel qu'une solution de sulfate ferreux ou d'acide pyrogallique. Ces solutions, facilement oxydables, décomposent l'eau et l'hydrogène dégagé réduit le sel d'argent :



on a donc, en définitive :



Comme dans le procédé de Talbot, on modère l'action réductrice de la solution de sulfate ferreux en l'acidulant par l'acide acétique.

Quant à l'alcool que l'on ajoute presque toujours au révélateur, il n'a d'autre but que de permettre au liquide de s'étendre également sur toutes les parties de la plaque.

On additionne aussi quelquefois le révélateur d'une substance colloïde telle que la glycérine ou le sucre. Ces substances, par leur viscosité, ont pour effet de gêner la circulation des molécules d'argent et de retarder, par suite, la précipitation du métal. L'image se développe alors plus lentement et plus régulièrement.

Lorsque tout l'azotate d'argent qui imbibait la couche de pyroxile est réduit par le révélateur, l'opacité de l'image n'augmente plus ; mais en versant à la surface de la plaque une solution faible d'azotate d'argent et en faisant agir de nouveau le révélateur, une nouvelle précipitation d'argent a lieu et l'image augmente d'intensité.

Ce renforcement de l'image par l'apport de nouvelles molécules d'argent sur le dépôt primitif (§ 28) peut se faire après le fixage et en pleine lumière. En général, le réducteur que l'on emploie pour effectuer ce renforcement est une solution faible d'acide pyrogallique.

**49. Théorie des procédés à couches sèches.** — Si on laissait sécher une glace préparée

par un procédé humide, l'azotate d'argent en excès qu'elle contient agirait sur l'iodure d'argent de la couche et donnerait un composé défini d'iodo-azotate d'argent qui cristalliserait dans la couche sensible en formant de fines aiguilles groupées en étoiles autour d'un point central. Au développement, l'iodo-azotate serait décomposé par l'eau et donnerait d'abondantes réductions métalliques qui rendraient le cliché inutilisable. De plus, l'azotate d'argent se combinerait avec la matière organique du papier ou du collodion et donnerait des combinaisons argenticco-organiques réductibles par les révélateurs et qui détermineraient, par conséquent, un voile général à la surface de la plaque.

Pour ces diverses raisons, il est indispensable, si l'on veut conserver les glaces sensibilisées, de les laver abondamment pour les débarrasser de l'azotate d'argent libre qu'elles retiennent. Mais, en éliminant de la couche sensible l'azotate d'argent qu'elle contient, on la prive de son sensibilisateur. Il faut donc, après avoir lavé la couche, lui restituer sa sensibilité en la recouvrant d'une substance ne causant aucune perturbation par sa dessiccation et pouvant jouer le rôle de sensibilisateur. C'est à certaines solutions de matières organiques que l'on a recours à cet effet.

Si l'on veut se convaincre de l'action sensibilisatrice de ces solutions, il suffit, après avoir lavé une plaque qui sort du bain d'argent, d'étendre sur certaines de ses parties, une solution de tannin ; au développement on constate que l'image n'apparaît que dans les parties recouvertes de la matière organique.

Ces sensibilisateurs organiques, appelés aussi *préservateurs*, ont l'avantage de pénétrer dans les pores du papier ou du collodion et d'y déposer une matière spongieuse se laissant imbiber par les réactifs révélateurs. Ceux-ci peuvent alors porter leur action jusqu'au sein de la couche sensible. Sans l'intervention des préservateurs, les couches sèches seraient presque imperméables aux révélateurs et l'image ne pourrait pas se développer complètement.

**50. Procédés secs sur papier.** — Le Gray a indiqué, le premier, un procédé permettant d'obtenir des négatifs sur papier sec <sup>(1)</sup>. Après avoir obturé les pores du papier avec de la cire vierge fondue, il plongeait les feuilles dans un bain contenant de l'iodure de potassium pour permettre la sensibilisation ultérieure du papier,

---

(1) LE GRAY. — *Nouveau traité théorique et pratique de photographie sur papier et sur verre*, juillet 1851.

et de l'eau de riz et de la colle de poisson destinées à encoller le papier et à jouer, au moment de l'impressionnement, le rôle de sensibilisateurs. Après l'ioduration, le papier était sensibilisé dans un bain d'azotate d'argent puis lavé afin d'éviter les cristallisations. Après les lavages, on pouvait laisser sécher le papier et ne l'employer que plusieurs semaines après sa préparation.

Le développement s'effectuait à l'aide d'une solution saturée d'acide gallique additionnée d'azotate d'argent (§ 43).

Le procédé de Le Gray a reçu de nombreuses modifications portant principalement sur le mode de cirage du papier. Au lieu du bain de cire fondue on a recommandé des solutions de cire ou de paraffine dans l'alcool, l'essence de térébenthine ou la benzine.

On a aussi ajouté à la liqueur iodurante, mais sans grand succès, du fluorure et du cyanure de potassium. Ces sels formaient du fluorure et du cyanure d'argent sur lesquels on comptait pour augmenter la sensibilité de la préparation.

**51. Procédés secs sur albumine.** — Niepce de Saint-Victor, pour éviter l'aspect grenu des épreuves sur papier, employa le verre comme

support de la couche sensible (1). Mais alors, pour retenir le composé sensible à la surface du verre, il fallut l'emprisonner dans une matière colloïde capable d'adhérer au verre.

L'albumine fut tout d'abord employée. Des blancs d'œufs, après avoir été battus en neige puis abandonnés au repos, donnaient un liquide que l'on iodurait avec de l'iode et de l'iodure de potassium. C'est ce mélange que l'on étendait sur les plaques de verre.

La sensibilisation dans un bain d'azotate d'argent se faisait comme dans les autres procédés et donnait, non seulement de l'iodure d'argent mais aussi de l'albuminate d'argent également sensible à la lumière. Après la sensibilisation, la couche était simplement lavée et séchée. Le sensibilisateur, dans ce cas, était le véhicule même de la couche sensible : l'albumine.

**52. Procédés au collodion sec.** — Dans les procédés au collodion sec, le véhicule du composé sensible est une couche de cellulose binitrée (§ 45). C'est ce pyroxile qu'il convient d'employer dans les préparations sèches afin que les couches sensibles puissent s'imprégner des préservateurs organiques, ce qui assure la pénétration

---

(1) *Comptes-rendus de l'Ac. des Sc.* t. xxv et xxvi.



des révélateurs au sein même de la couche et, par suite, le développement complet de l'image latente (§ 49). Si l'on employait le pyroxile à basse température, comme dans le procédé humide, les pores de la couche se refermeraient pendant la dessication et les révélateurs n'agissant qu'à la surface même de la couche, ne pourraient développer qu'une image faible, manquant toujours d'intensité.

53. — Mais l'emploi du pyroxile à haute température présente un inconvénient : il donne des couches pulvérulentes, peu adhérentes au verre et tendant à se séparer de leur support, soit dans le bain d'argent, qui, dans le procédé sec, est toujours acide (§ 54), soit au moment du développement. Pour éviter ces soulèvements de la couche sensible, il faut, avant d'étendre le collodion, recouvrir la plaque d'un *substratum*, c'est-à-dire d'une couche d'albumine, de gélatine ou de caoutchouc dissous dans la benzine.

54. — On fait toujours entrer dans la composition des couches sensibles sèches une grande proportion de bromure d'argent, et même quelquefois on emploie exclusivement ce composé. Avec les sensibilisateurs organiques des procédés secs, le bromure d'argent donne, en effet, des préparations plus sensibles que l'iodure d'argent.

Ce dernier corps ne fournit des résultats vraiment bons que si l'on emploie l'azotate d'argent comme sensibilisateur. Mais les bromures solubles, lorsqu'ils sont dissous dans le collodion, se transforment difficilement en bromure d'argent, aussi, pour que la double décomposition se produise, faut-il faire usage de bains d'argent très concentrés et prolonger le séjour de la glace dans ce bain pendant un quart d'heure. La présence du bromure d'argent dans la couche sensible nécessite un bain relativement très acide (§ 47).

55. — On peut développer les plaques sèches soit avec des révélateurs physiques, soit avec des révélateurs chimiques. Dans le premier cas, la couche ne contenant plus d'azotate d'argent, il faut lui fournir l'argent qui se précipitera sur l'image latente et, à cet effet, on ajoutera au révélateur une petite quantité d'une solution d'azotate d'argent. Dans le second cas, le bromure d'argent de la couche est réduit par le révélateur et l'image se forme sans le secours d'une source d'argent étrangère, grâce à l'argent contenu dans la couche elle-même.

56. — Les révélateurs chimiques ne pourraient pas être employés dans le procédé humide, d'abord parce qu'ils réduiraient l'azotate d'argent libre contenu dans la couche en donnant lieu

ainsi à un voile général (§ 65), et ensuite parce qu'ils ne réduisent bien que le bromure d'argent et agissent fort peu sur l'iodure.

Le nombre des procédés au collodion sec basés sur les principes précédents, est considérable. Ces procédés ne diffèrent les uns des autres que par la nature du préservateur. Le tanin, qui a été employé pour la première fois par le major Russel (1) donne de bons résultats; la dextrine, le sucre, la gomme, la résine, la bière, le thé, le café, etc., ont aussi été recommandés.

**57. Procédés au collodion et à l'albumine.** — L'albumine, qui coule si difficilement à la surface du verre, peut être étendue en couche régulière sur du collodion. De là l'idée d'étendre sur le verre une première couche de collodion, puis une couche d'albumine iodurée que l'on sensibilise comme à l'ordinaire (procédé Gaumé) (2).

**58.** — Taupenot publia aussi, en 1855, un procédé mixte au collodion et à l'albumine. Après avoir étendu sur une glace du collodion ioduré, il sensibilise la couche dans un bain d'azotate d'argent, puis la lave abondamment. Cette première

---

(1) *Le procédé au tanin* par Russel (1861), traduit par A. Girard.

(2) *Bulletin de la Soc. Fr. de Phot.*, 1858, p. 219.

couche est ensuite recouverte d'albumine iodurée pendant qu'elle est encore humide. L'albumine pénètre alors la couche de collodion et apporte jusqu'au sein de cette couche l'iodure de potassium qu'elle contient. Dans ces conditions, la plaque est absolument insensible à l'action de la lumière. En effet, la lumière décomposant à la fois l'iodure d'argent et l'iodure de potassium, ces deux composés doivent rester inaltérés tant qu'ils sont en présence l'un de l'autre, car si l'un des composés perdait une partie de son iode, il serait reioduré par l'iode dégagé de l'autre composé. Les plaques préparées comme nous venons de l'indiquer peuvent donc se conserver, à l'état sec, pendant fort longtemps. Lorsqu'on veut s'en servir, on les sensibilise à nouveau dans un bain d'azotate d'argent qui transforme tout l'iodure de potassium en iodure d'argent et donne, avec l'albumine, de l'albuminate d'argent. On peut laver la plaque et la laisser sécher avant de s'en servir car l'albumine jouera le rôle de sensibilisateur. Mais, si l'on conservait les plaques sensibilisées pendant trop longtemps, on obtiendrait des images voilées car l'albuminate d'argent est très instable. C'est pour empêcher, autant que possible, la formation de ce composé organique que, dans tous les procédés à l'albu-

mine, on acidule fortement le bain sensibilisateur.

**59.** — Fothergill simplifia le procédé de Taupenot en supprimant la seconde sensibilisation. La plaque collodionnée et sensibilisée n'est que légèrement lavée et, dans cet état, elle est recouverte d'une couche d'albumine non iodurée. Cette albumine pénètre dans la couche de collodion et forme avec l'azotate d'argent qu'elle y trouve, de l'albuminate d'argent insoluble. Un lavage prolongé enlève ensuite l'excès d'albumine et d'azotate d'argent. On obtient ainsi, en une seule opération, des plaques identiques à celles que l'on prépare par le procédé Taupenot.

**60. Procédés divers.** — Diverses autres substances ont été proposées comme véhicules des composés sensibles. Nous citerons l'amidon, le vernis à la gomme laque, la silice gélatineuse et la cellulose.

Pour utiliser la cellulose, Van Monckhoven la faisait dissoudre dans la solution cupro-ammoniacale de Schweizer. Cette liqueur est obtenue en agitant de la tournure de cuivre avec de l'ammoniaque au contact de l'air ; le cuivre s'oxyde et cet oxyde se dissout dans l'ammoniaque.

On a aussi employé la gélatine comme véhi-

cule de la matière sensible. Mais, si on sensibilise une couche de gélatine iodurée par immersion dans un bain d'azotate d'argent, comme on le fait pour le collodion, on éprouve deux sortes d'insuccès : Si, en effet, le bain est acide, la gélatine est attaquée, et s'il est neutre ou alcalin, il se forme des composés argentic-organiques facilement réductibles qui voileront la plaque lorsqu'on fera agir le révélateur.

**61. Procédés au collodion émulsionné.**

— Le collodion émulsionné est un collodion normal tenant en suspension le composé sensible de sorte qu'il suffit de l'étendre sur des glaces pour obtenir d'emblée des couches prêtes à être impressionnées.

Le collodion normal des émulsions est préparé avec un mélange de pyroxiles à haute et à basse température afin d'obtenir des couches assez poreuses pour se laisser pénétrer par les liquides et assez adhérentes pour que l'on puisse se dispenser d'un substratum. Le collodion normal une fois préparé, on y incorpore un bromure soluble dans l'alcool étheré, tel que le bromure de zinc, puis on verse dans ce collodion bromuré une solution d'azotate d'argent de manière à obtenir, par double décomposition, de l'azotate de zinc qui se dissout et du bro-

mure d'argent qui reste en suspension dans le liquide.

On a soin d'employer une quantité d'azotate d'argent suffisante pour qu'après la double décomposition il en reste un léger excès. Mais, pour éviter que cet excès d'azotate d'argent ne forme avec le collodion des composés argenticorganiques qui voileraient la plaque, on ajoute à l'émulsion une petite quantité d'acide azotique.

L'émulsion, ainsi préparée, est versée dans de l'eau, le pyroxile se précipite alors à l'état pulvérulent en entraînant le bromure d'argent renfermé dans ses pores. Cette précipitation de l'émulsion par l'eau augmente considérablement sa sensibilité, car elle est ainsi débarrassée de l'azotate d'argent en excès, de l'azotate de zinc et de l'acide azotique dont la présence est devenue inutile.

Cependant, ce lavage de l'émulsion n'élimine jamais la totalité de l'azotate d'argent car, lorsqu'on précipite du bromure d'argent avec un excès d'azotate d'argent, une petite quantité de ce sel est entraînée et retenue énergiquement par le bromure. Cette faible quantité d'azotate d'argent, qui est toujours contenue dans les émulsions au collodion, est d'ailleurs nécessaire pour y jouer le rôle de sensibilisateur.

La poudre d'émulsion, lorsqu'elle a été lavée, est redissoute dans un mélange d'alcool et d'éther et le liquide ainsi obtenu est étendu sur les glaces.

Les plaques se développent à l'aide d'un révélateur chimique.

**62.** — Les émulsions au collodion sont beaucoup moins sensibles que les émulsions à la gélatine dont nous allons bientôt parler. On doit attribuer ce fait à ce que le bromure d'argent est dans un état moléculaire différent suivant qu'il a été précipité dans le collodion ou dans la gélatine. Les deux variétés de bromure d'argent se distinguent, en effet, par des propriétés différentes. Ainsi, lorsque le bromure d'argent est précipité dans du collodion ou de l'alcool, les couches sensibles présentent un maximum de sensibilité dans l'indigo, à la longueur d'onde 430 ; tandis que le bromure d'argent précipité dans une solution de gélatine ou dans l'eau, est influencé principalement par les rayons bleus, et l'action maxima est produite par la radiation de longueur d'onde 450.

Le D<sup>r</sup> Vogel a prouvé, par les expériences suivantes, que cette différence de propriétés est due à la composition du liquide au sein duquel le bromure d'argent se forme et non pas à la



nature du milieu dans lequel il se trouve au moment de l'impressionnement : Si l'on précipite du bromure d'argent au sein d'une solution de gélatine dans l'acide acétique cristallisable, puis qu'on ajoute au liquide du collodion, on constate que le bromure produit est sensible au bleu.

D'autre part, si l'on précipite du bromure d'argent dans du collodion et qu'on ajoute au liquide une solution de gélatine dans l'acide acétique cristallisable, on obtient du bromure sensible à l'indigo. Dans les deux cas le milieu final est le même, mais la précipitation ayant eu lieu dans des milieux différentes, les propriétés des produits obtenus sont différentes. C'est donc bien au mode de préparation du bromure d'argent que l'on doit attribuer les propriétés spéciales de chaque variété et, en particulier, leur inégale sensibilité.

---

## CHAPITRE IV

---

### PROCÉDÉ AU GÉLATINO-BROMURE D'ARGENT

**63. Préparation de l'émulsion.** — Lorsqu'on verse une dissolution d'azotate d'argent dans une solution de gélatine iodurée, on obtient une émulsion de bromure d'argent dans la gélatine analogue aux émulsions au collodion dont nous avons parlé dans le précédent chapitre.

La gélatine la plus généralement employée pour la préparation des émulsions est extraite de la peau et des cartilages des jeunes animaux. Elle est moins pure que la colle de poisson provenant de la membrane de la vessie aérienne de certains poissons, mais elle est de qualité supérieure au produit que l'on extrait des os et qui constitue la colle forte. Il est important que la gélatine employée en photographie soit exempte

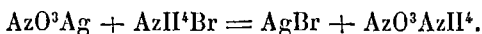
de matières grasses. Pour purifier complètement la gélatine, on la fait fondre dans l'eau chaude, on y ajoute des blancs d'œufs et on fait bouillir au bain-marie. L'albumine, en se coagulant sous l'influence de la chaleur, se précipite et entraîne toutes les matières insolubles et graisseuses.

Lorsque la gélatine est de bonne qualité, l'eau froide ne la dissout pas et a seulement pour effet de pénétrer ses pores et de la faire gonfler. Il faut, pour les usages photographiques, que la gélatine n'absorbe ni trop d'eau, ni pas assez. Dans le premier cas, en effet, les couches sensibles se distendent trop dans les bains et se détachent de leur support ; dans le second cas, la gélatine est peu perméable et les liquides révélateurs et fixateurs pénètrent difficilement la couche sensible et n'agissent que lentement et incomplètement.

Mais la gélatine est facilement soluble dans l'eau chaude et c'est au sein de cette solution que l'on donne naissance au bromure d'argent.

64. — En même temps que l'on fait dissoudre la gélatine, on introduit dans la solution un bromure soluble tel que le bromure d'ammonium, puis on verse dans le liquide une solution d'azotate d'argent. Il se forme immédiate-

ment, par double décomposition, du bromure d'argent qui, au lieu de se précipiter au fond du vase, reste en suspension dans la solution visqueuse de gélatine :

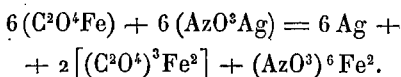


La gélatine doit être en quantité tout juste suffisante pour empêcher la précipitation du bromure d'argent. Si, en effet, l'émulsion était rendue trop visqueuse par une trop forte proportion de gélatine, l'opération de la maturation (§ 67) se ferait lentement, car les particules de bromure, d'argent qui doivent se rassembler pour former le bromure mûri à gros grains, voyageraient difficilement dans le liquide. D'un autre côté, il faut éviter d'introduire dans l'émulsion, dès le début des opérations, toute la gélatine que doit contenir le liquide final. Si la totalité de la gélatine subissait, en effet, la température élevée et les fusions et solidifications répétées par lesquelles doit passer l'émulsion, sa constitution se modifierait, l'émulsion ne ferait prise que très difficilement et les couches seraient sujettes à se détacher de leur support pendant le développement, le fixage et les lavages.

65. — Pour produire le bromure d'argent au sein de la gélatine, on cherche à mettre en pré-

sence des quantités rigoureusement équivalentes d'azotate d'argent et de bromure d'ammonium ; mais, vu l'impureté inévitable des produits et la précision limitée des pesées, on introduira nécessairement dans l'émulsion, soit un excès d'azotate d'argent, soit un excès de bromure d'ammonium. Or, il est indispensable d'éviter la présence d'un excès d'azotate d'argent sous peine de voir les agents révélateurs voiler la plaque en déterminant à sa surface un dépôt uniforme d'argent métallique. En effet, les réducteurs très énergiques que l'on emploie comme révélateurs, décomposeraient infailliblement le bromure d'argent en présence de l'azotate d'argent, même sans le secours de la lumière.

Un voile pourrait aussi provenir de la réduction de l'excès d'azotate d'argent par le révélateur :



Enfin, l'azotate d'argent se combinerait à la gélatine et donnerait des composés facilement réductibles par les révélateurs employés.

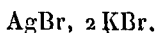
**66.** — La présence d'un excès de bromure alcalin dans l'émulsion est également nuisible, car ce sel diminue la sensibilité de la prépara-

tion. Mais, comme en lavant l'émulsion on peut éliminer la majeure partie du sel soluble, il est cependant préférable d'ajouter, de parti pris, un excès de bromure alcalin que de laisser s'introduire dans l'émulsion des traces, même faibles, d'azotate d'argent.

La diminution de sensibilité que produit un excès de bromure alcalin peut être attribuée à deux causes :

1° Les bromures alcalins sont très probablement décomposés par la lumière lorsqu'ils se trouvent en présence d'un corps tel que le sous-bromure d'argent dont toutes les affinités ne sont pas satisfaites. Le brome dégagé par cette décomposition s'unit alors au sous-bromure d'argent pour reformer du bromure. Cette réaction contrebalance donc partiellement l'action de la lumière et on peut dire, en quelque sorte, que la quantité de bromure d'argent modifié dépend des sensibilités relatives du bromure alcalin et du bromure d'argent.

2° Le bromure d'argent forme avec les bromures alcalins, pendant la maturation de l'émulsion par la chaleur, des bromures doubles tels que le bromure :



Ce bromure peut d'ailleurs être préparé directement en faisant bouillir du bromure d'argent fraîchement préparé dans une solution très concentrée de bromure de potassium. Le sel d'argent se dissout et, en versant la solution dans l'eau, le bromure double se précipite. Des chlorures et iodures doubles ont été obtenus par des procédés analogues (Becquerel, Boulay).

Or, les bromures doubles sont insensibles à la lumière et, comme leur formation absorbe une partie du bromure d'argent de l'émulsion, la quantité de composé sensible capable d'être modifié par la lumière est diminuée d'autant.

67. — L'émulsion préparée comme il a été dit, par l'addition de l'azotate d'argent à une solution salée de gélatine, a l'apparence du lait, et, si on l'étend en couche mince sur une lame de verre, elle présente une coloration jaune par réflexion et jaune orangé par transparence.

Dans cet état, l'émulsion est peu sensible à la lumière, d'abord parce qu'elle contient un excès de bromure d'ammonium et de l'azotate d'ammonium, puis parce que le bromure d'argent qui s'y trouve y est sous une forme moléculaire stable difficilement altérable par la lumière. Mais on peut, par l'action de la chaleur ou de l'ammoniaque, faire *mûrir* l'émulsion, c'est-à-

dire transformer le bromure d'argent peu sensible en un bromure très facilement altérable que l'on reconnaît à des propriétés physiques particulières. Le bromure mûri est caractérisé, en effet, par sa couleur et par la grosseur de ses grains. C'est ainsi que l'émulsion mûrie, lorsqu'elle est étendue en couche mince sur une lame de verre, présente une coloration verdâtre par réflexion et bleu ardoise par transparence. De plus, les grains, qui n'ont que  $0^{\text{mm}},0008$  à  $0^{\text{mm}},0015$  de diamètre avant la maturation, atteignent  $0^{\text{mm}},003$  à  $0^{\text{mm}},004$  après cette opération (Eder) <sup>(1)</sup>.

Pour se rendre compte du rôle que joue la chaleur dans le phénomène de la maturation, il faut se rappeler que les ondes calorifiques, malgré leur grande longueur et quoiqu'elles soient en désaccord de période avec les mouvements moléculaires des composés sensibles, peuvent augmenter, jusqu'à une certaine limite, l'amplitude des vibrations de ces molécules (§ 5). On sait même que si l'action de la chaleur est suffisamment énergique, elle écarte les atomes de bromure d'argent les uns des autres au point de rendre le bromure spontanément décompo-

---

(1) *Phot. Correspondenz*, 1880, p. 30.



sable, sans le secours de la lumière (§ 19). On comprend donc qu'une action ménagée de la chaleur puisse amener le bromure d'argent à un état moléculaire intermédiaire entre le bromure non mûri et le bromure modifié, état dans lequel le bromure d'argent serait facilement décomposable.

Quand une émulsion est amenée trop près de son point de décomposition par une maturation poussée trop loin, la décomposition complète peut être déterminée facilement par des radiations peu actives qui n'auraient agi que lentement sur une émulsion moins mûrie. Aussi, au fur et à mesure que la maturation se poursuit, l'émulsion devient-elle sensible à une partie de plus en plus étendue du spectre. La maturation tend donc à égaliser l'action des diverses radiations, de sorte que les émulsions trop mûries rendent mal le contraste des couleurs.

D'après M. Meldola<sup>(1)</sup>, la chaleur jouerait encore un autre rôle dans le phénomène de la maturation. En effet, le bromure d'argent paraît être légèrement soluble à chaud dans une solution de gélatine contenant, comme dans le cas actuel, un bromure alcalin ; le bromure d'argent, ainsi dissout, se précipiterait pendant le refroidissement.

---

(1) MELDOLA. — *The Chemistry of photography*, p. 128.

dissement de l'émulsion sur les grains du bromure non dissous en donnant le bromure mûri à gros grains.

On a aussi fait remarquer que la chaleur chasse de l'émulsion l'acide chlorhydrique que peut y apporter quelquefois la gélatine. Or, la présence de l'acide chlorhydrique dans l'émulsion serait très nuisible à sa sensibilité car il tendrait à détruire l'image latente en donnant, avec le sous-bromure d'argent, du bromure et du chlorure d'argent.

68. — L'ammoniaque, ainsi que nous l'avons dit, peut aussi mûrir les émulsions au gélatino-bromure d'argent. Il est fort probable qu'elle dissout une petite quantité de bromure d'argent et que ce composé, en se précipitant, pendant le lavage de l'émulsion, sur le bromure non mûri, donne naissance au bromure très sensible à gros grains (Edelsen).

L'ammoniaque, comme la chaleur, augmente aussi la sensibilité des émulsions en faisant disparaître les acides qu'elles peuvent contenir.

Mais l'action de l'ammoniaque doit être plus complexe car elle produit une véritable transformation moléculaire du bromure d'argent. Peut-être cette transformation est-elle la conséquence de l'alcalinité de l'émulsion, ou peut-

être est-elle déterminée par la simple présence de l'ammoniaque, de même que le soufre prismatique est converti en soufre octaédrique par le simple contact du sulfure de carbone ?

**69. Lavage de l'émulsion.** — Lorsque l'émulsion est mûrie, il ne reste plus qu'à la laver pour la débarrasser des sels solubles qu'elle contient. Mais, avant de procéder à cette opération, il convient de la rendre suffisamment riche en gélatine pour qu'elle puisse faire prise en se refroidissant. Dès que l'émulsion est prise en gelée compacte, on la lave en la faisant séjourner dans l'eau. Pour que l'action dissolvante de l'eau s'exerce sur toutes les parties de la masse, on la fait passer au travers d'un filet à mailles serrées de manière à la diviser en petits fragments. Après avoir renouvelé cette opération plusieurs fois, les sels solubles sont entièrement éliminés. Si l'on avait des doutes à cet égard, on pourrait essayer l'émulsion et chercher si elle retient encore des bromures alcalins. A cet effet, on prélève une petite partie de l'émulsion que l'on étend d'une quantité suffisante d'eau distillée pour qu'elle ne fasse plus prise en se refroidissant. On additionne ce liquide de quelques gouttes d'une solution de chromate neutre de potassium, puis on y ajoute

peu à peu une solution titrée d'azotate d'argent. Tant que l'émulsion contiendra du bromure alcalin, il se formera du bromure d'argent blanc insoluble et la liqueur restera incolore ; mais, dès que le bromure alcalin sera saturé par l'azotate d'argent, ce dernier se portera sur le chromate de potassium pour donner du chromate d'argent facilement reconnaissable à sa teinte rouge. Si donc, en versant l'azotate d'argent dans une émulsion, on obtient aussitôt la teinte rouge, on peut être certain que cette émulsion ne contient pas de bromures solubles ; mais si cette teinte rouge n'apparaît qu'après une addition d'un certain volume de la solution d'argent, c'est que le lavage a été incomplet et la quantité de liqueur titrée, qu'il faut ajouter avant de voir apparaître la coloration rouge, indiquera le poids du bromure alcalin restant dans l'émulsion.

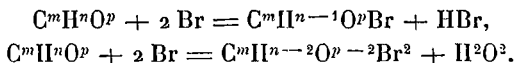
Lorsque l'émulsion est suffisamment lavée, on la fait fondre de nouveau pour y ajouter une nouvelle dose de gélatine qui est nécessaire pour qu'elle puisse s'étendre facilement sur les glaces.

**70. Exposition à la lumière.** — On sait que, pour les partisans de la théorie chimique, l'image latente ne peut se produire que s'il se trouve dans la couche sensible un sensibilisa-

teur, c'est-à-dire une substance capable d'absorber le brome au fur et à mesure qu'il se dégage du bromure d'argent.

Dans le procédé au gélatino-bromure d'argent il semble que ce soit la gélatine qui joue ce rôle de sensibilisateur. La gélatine peut absorber, en effet, jusqu'à 30 % de son poids de brome (1). Cette absorption du brome par la gélatine donne lieu à une véritable combinaison insoluble que l'on obtient sous forme de précipité jaune caillebotté en versant de l'eau bromée dans une solution de gélatine.

Le brome dégagé pendant l'exposition à la lumière peut aussi donner, avec la gélatine, des produits de substitution. Ainsi, un atome de brome peut prendre la place d'un atome d'hydrogène dans la matière organique et former de l'acide bromhydrique, ou bien deux atomes de brome peuvent se substituer à deux groupes oxhydryles en donnant naissance à de l'eau oxygénée :

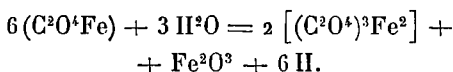


**71. Développement à l'oxalate ferreux.** — Lorsqu'une plaque au gélatino-bromure d'argent,

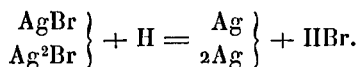
(1) КНОР. — *Chem. Centralblatt*, 1879.

après avoir été impressionnée, est plongée dans une solution d'oxalate ferreux, les réactions suivantes se produisent :

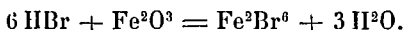
L'oxalate ferreux décompose l'eau, s'oxyde et passe à l'état d'oxalate ferrique et d'oxyde ferrique, tandis que l'hydrogène de l'eau est mis en liberté :



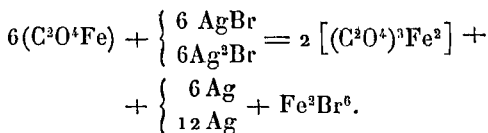
L'hydrogène se porte sur le bromure d'argent modifié AgBr ou sur le sous-bromure Ag<sup>2</sup>Br et les réduit :



L'acide bromhydrique formé dans cette réaction agit sur l'oxyde ferrique de la réaction précédente et donne du bromure ferrique et de l'eau :

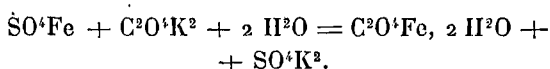


En ajoutant ces trois égalités, on a pour la réaction définitive :



Le bromure d'argent est donc décomposé par l'oxalate ferreux ; l'argent métallique mis en liberté dessine les parties impressionnées du cliché et il reste dans le bain révélateur de l'oxalate ferrique et du bromure ferrique.

72. — L'oxalate ferreux se prépare en versant une solution d'oxalate neutre de potassium dans une solution de sulfate ferreux ; la liqueur se trouble et, comme l'oxalate ferreux est insoluble dans la solution de sulfate ferreux, il se précipite sous forme de cristaux jaunes qui retiennent toujours deux équivalents d'eau :

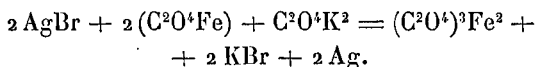


L'oxalate ferreux, qui est presque insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans les solutions des oxalates et des citrates alcalins. C'est à l'état de dissolution dans une solution saturée d'oxalate de potassium qu'il est employé comme révélateur. Mais alors, au lieu d'obtenir d'abord l'oxalate ferreux puis de le dissoudre dans une solution d'oxalate de potassium, on préfère le dissoudre au fur et à mesure de sa préparation. Il suffit, à cet effet, de verser une solution de sulfate ferreux dans une dissolution saturée d'oxalate neutre de potassium. Dans ces conditions,

tant que l'oxalate ferreux formé sera en présence d'un excès de sel de potassium, il se dissoudra au fur et à mesure de sa production et ne se précipitera pas comme cela aurait lieu si on versait la solution de sel de potassium dans la solution de sel de fer.

On voit donc que l'oxalate de potassium joue un double rôle dans la préparation du bain révélateur : une partie sert à former l'oxalate ferreux et l'autre partie restée libre dans la solution, permet à cet oxalate ferreux de se dissoudre.

Pour certains chimistes <sup>(1)</sup>, l'oxalate de potassium, qui reste libre dans le révélateur, jouerait, en outre, un rôle actif dans la réduction du bromure d'argent et donnerait lieu à la réaction suivante :



Il est important de préparer le bain révélateur avec de l'oxalate neutre de potassium et non pas avec de l'oxalate acide ou bioxalate de potassium (sel d'oseille).

---

(1) MELDOLA. — *The chemistry of Photography*, p. 88.



L'oxalate acide donne aussi, avec le sulfate ferreux, de l'oxalate ferreux :



mais cet oxalate ferreux ne pourrait se dissoudre qu'en très petite quantité dans la solution d'oxalate acide, car cette solution, même saturée, n'est jamais très concentrée. En effet, 100 parties d'eau ne dissolvent que 2,5 parties d'oxalate acide, tandis qu'elles dissolvent 33 parties d'oxalate neutre. Le bain révélateur ne pourrait donc jamais contenir qu'une faible quantité d'oxalate ferreux et, par suite, son action serait peu énergique.

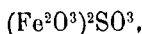
Si l'on prépare la dissolution d'oxalate neutre de potassium avec de l'eau séléniteuse, il se forme une petite quantité d'oxalate de chaux insoluble qui trouble la solution :



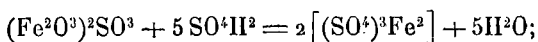
Pour éviter ce précipité, il faut préparer la solution avec de l'eau distillée ; mais, en général, on ne prend pas cette précaution car la formation de l'oxalate de chaux n'a d'autre inconvénient que d'entraîner la perte d'une petite quantité d'oxalate de potassium.

**73.** — La solution de sulfate ferreux, ainsi que les cristaux de ce sel, jaunissent à l'air et se

suroxydant en se transformant en sulfate ferrique basique :



Ce sel ne contribue pas à la formation de l'oxalate ferreux et il introduit dans le révélateur des sels ferriques, plutôt nuisibles, qui agissent comme modérateurs. En ajoutant à la solution oxydée quelques gouttes d'acide sulfurique, la solution devient limpide par suite de la transformation du sulfate basique en sulfate ferrique normal qui est incolore :



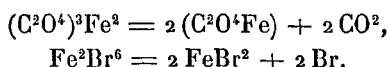
mais il n'en reste pas moins, dans le révélateur, un sel ferrique dont la présence est inutile, sinon nuisible.

Il est préférable, pour désoxyder la solution de fer, d'y faire dissoudre une petite quantité d'acide tartrique et d'exposer la liqueur à la lumière. L'acide tartrique s'oxyde aux dépens du sulfate ferrique qui est ramené à l'état de sulfate ferreux.

Les produits de l'oxydation de l'acide tartrique sous l'influence de la lumière, sont de l'acide carbonique et de l'acide formique :

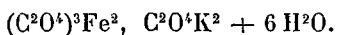


74. — Un bain révélateur s'oxyde au fur et à mesure qu'il est employé et se charge, ainsi que nous l'avons dit, d'oxalate ferrique et de bromure ferrique. Une simple exposition à la lumière ramène ces sels à l'état de sels ferreux :

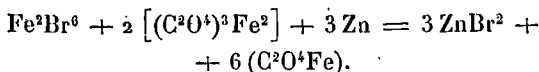


Ces réactions sont accélérées par l'acide tartrique qui s'oxyde, comme nous venons de le voir, aux dépens des sels ferriques.

La désoxydation de l'oxalate ferrique par l'acide tartrique donne lieu à la formation de cristaux vert émeraude qui se déposent sous forme de prismes aplatis. Ces cristaux, solubles dans l'acide oxalique, semblent être formés d'oxalate ferrico-potassique :



Les révélateurs à l'oxalate ferreux se régénèrent aussi au contact de lames de zinc :



75. — Si, pendant le développement de l'image, on reconnaît que la plaque a été insuffisamment exposée, on peut améliorer le cliché en

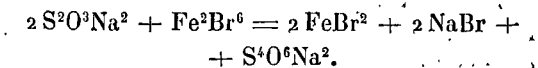
## 112 PROCÉDÉ AU GÉLATINO-BROMURE D'ARGENT

ajoutant au révélateur des traces d'hyposulfite de sodium. L'addition de ce sel a pour effet de déterminer le développement presque simultané des diverses parties du cliché. Les demi-teintes viennent alors dès le début du développement, de sorte que l'on peut obtenir un cliché complet sans prolonger outre mesure l'action du révélateur. Dans ces conditions, le cliché ne présente pas ces oppositions si fortes que l'on remarque, en général, dans les cas de sous-exposition.

Il est difficile de se rendre compte exactement de la manière d'agir de l'hyposulfite de sodium.

Il se peut que l'action dissolvante qu'il exerce sur le bromure d'argent ait pour effet d'amener ce bromure en contact très intime avec le révélateur et de favoriser ainsi les réactions dont la couche sensible est le siège. Mais il est plus probable que le pouvoir *accélérateur* de l'hyposulfite de sodium est dû à l'action qu'il exerce sur le bromure ferrique qui se forme dans le révélateur (§ 74).

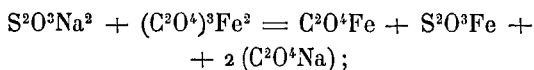
Le bromure ferrique est tout d'abord converti en bromure ferreux, bromure de sodium et hyposulfite de peroxyde de sodium :



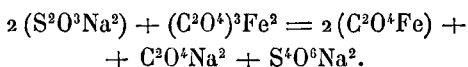
Le bromure ferreux réagit ensuite sur une partie de l'hyposulfite de sodium et donne du bromure de sodium et de l'hyposulfite de fer.



D'un autre côté, l'oxalate ferrique se transforme en oxalate ferreux, hyposulfite de fer, et oxalate de peroxyde de sodium :



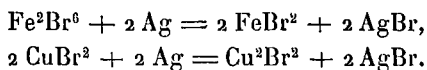
ou bien, d'après certains chimistes, on aurait, à la place de l'hyposulfite de fer, du tétrathionate de sodium :



On voit donc que, d'une part, le bromure ferrique et l'oxalate ferrique, qui tendent à retarder la venue de l'image, sont détruits et remplacés par du bromure de sodium dont l'action modératrice est beaucoup plus faible, et que, d'autre part, il se forme de l'oxalate ferreux qui revivifie le bain et de l'hyposulfite de fer dont l'action réductrice est très énergique. D'après le Dr Vogel, c'est à la production de l'hyposulfite de fer que l'on doit attribuer presque unique-

ment le pouvoir accélérateur de l'hyposulfite de sodium.

**76.** — Si, au lieu d'avoir été sous-exposée, la plaque a été sur-exposée, il faut, pour remédier à cet excès de pose, ajouter au révélateur une substance qui s'oppose, en partie, au développement de l'image latente. Par exemple, le bromure ferrique et le bromure cuivrique jouent le rôle de modérateurs parce qu'ils ramènent à l'état de bromure d'argent une partie de l'argent que met en liberté le révélateur :

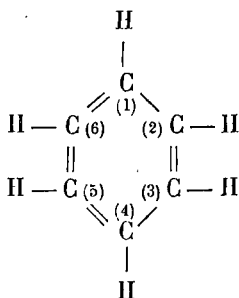


Les bromures alcalins, qui n'existent qu'à l'état de protobromures, agissent d'une toute autre manière : ils forment avec le bromure d'argent des bromures doubles (§ 66) sur lesquels les révélateurs n'ont pas d'action. La quantité de bromure d'argent susceptible d'être réduit diminue donc quand on ajoute au révélateur un bromure alcalin et l'addition de ce composé conduit au même résultat que si l'action de la lumière avait été plus faible.

**77. Révélateurs de la série aromatique.**  
— Un grand nombre des dérivés si nombreux de la benzine, qui composent la série aromati-

que, possèdent des propriétés réductrices énergiques et plusieurs d'entre eux peuvent être utilement employés comme révélateurs de l'image latente.

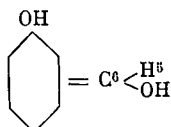
Pour concevoir comment la benzine peut donner naissance à tant de produits différents, M. Kékulé a eu l'heureuse idée de supposer que les atomes de carbone de la molécule benzique forment une chaîne fermée et qu'ils sont unis entre eux et avec les atomes d'hydrogène comme l'indique la figure hexagonale ci dessous :



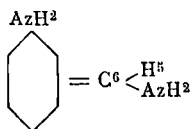
**78.** — C'est en substituant à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de cette molécule benzique des éléments ou des groupes d'éléments, que l'on obtient tous les composés de la série aromatique.

Par exemple, la substitution d'un groupe

oxhydyle OH à un atome d'hydrogène donne la mono-oxhydyle-benzine ou phénol :



et la substitution d'un groupe amidogène AzH<sup>2</sup> donne la mono-amido-benzine ou aniline :



Quel que soit le groupe C — H dans lequel se fait la substitution, la molécule du composé sera constituée de la même manière. On en conclut qu'une substitution simple dans la benzine ne donne jamais lieu qu'à un composé unique et qu'il ne peut jamais exister deux composés mono-substitués isomères.

Les composés mono-substitués de la benzine ne révèlent pas l'image latente. Il faut, en effet, que deux atomes d'hydrogène au moins soient remplacés par des radicaux pour obtenir un dérivé révélateur. C'est là une remarque très importante qui résulte des travaux de MM. Lumière sur les révélateurs organiques (1).

(1) A. et L. LUMIÈRE. — *Les développeurs organiques.*

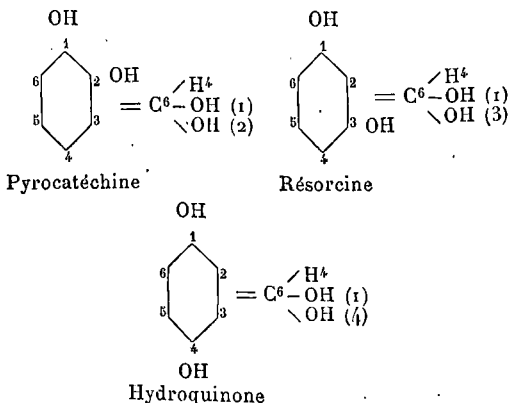


79. — Si l'on substitue deux groupes OII à deux atomes d'hydrogène, cette substitution peut se faire de trois manières différentes :

1° Dans deux groupes consécutifs, 1 et 2; ce qui donne un composé du type *ortho*. C'est ainsi que l'on obtient l'*ortho*-dioxhydryle-benzine ou pyrocatechine.

2° Dans deux groupes tels que 1 et 3, séparés par un des sommets de l'hexagone, ce qui donne un composé du type *méta*, la *méta*-dioxhydryle-benzine ou résorcine, par exemple.

3° Dans deux groupes tels que 1 et 4, situés à des sommets opposés de l'hexagone, ce qui donne un composé du type *para*. La *para*-dioxhydryle-benzine ou hydroquinone est dans ce cas :

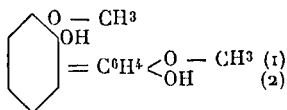


De ces trois composés, l'hydroquinone est le plus actif au point de vue du développement de l'image latente (1).

La pyrocatechine possède aussi des propriétés révélatrices, mais la résorcine, qui appartient à la série méta, est complètement inactive, et si certains auteurs (2) lui ont attribué des propriétés révélatrices, c'est qu'ils employaient des produits impurs contenant des isomères (Lumière).

Les composés bi-substitués de la benzène peuvent se compliquer par la substitution d'un radical à l'hydrogène d'un groupe OH.

Ainsi, dans la pyrocatechine, on peut substituer à l'atome d'hydrogène de l'un des groupes OH, le radical méthyle :  $\text{CH}_3$  et on obtient ainsi la méthylpyrocatechine ou gaïacol :



Le colonel Waterhouse avait cru que ce produit pouvait révéler l'image latente (3), mais les

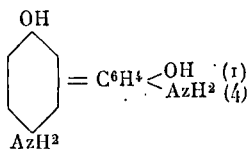
(1) L'hydroquinone a été signalé comme révélateur par le capitaine Abney en 1880 (*Photographic News*, 1880, p. 345).

(2) EDER. — *Photographische Correspondenz*, 1880, p. 191.

(3) *Photographic News*, juin 1891.

travaux de MM. Lumière ont montré qu'il n'en est rien et que le gaïacol n'agit, comme révélateur, que par les impuretés qu'il contient généralement.

La substitution dans la benzine de deux groupes amidogènes à deux atomes d'hydrogène donne trois diamido-benzines. Un groupe amidogène et un groupe oxhydryle donne des amido-oxhydryle-benzines ou amido-phénols. C'est ainsi que l'on obtient le para-amido-phénol :



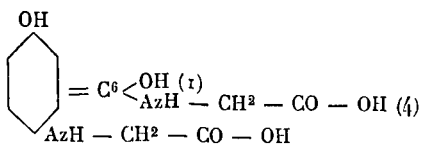
Ce composé a été signalé comme révélateur énergique de l'image latente par le D<sup>r</sup> Andriessen (1) et MM. Lumière (2).

Dans le groupe amidogène du para-amido-phénol on peut substituer à un atome d'hydrogène un ou plusieurs radicaux. Ainsi un atome d'hydrogène peut être remplacé d'abord par le groupe méthyle CH<sub>3</sub>, dont un atome d'hydrogène peut à son tour être remplacé par le groupe car-

(1) *Die Farben Industrie*, 1889, p. 187.

(2) A. et L. LUMIÈRE. — *Les développeurs organiques*.

boxyle CO — OII. On obtient alors le composé suivant :



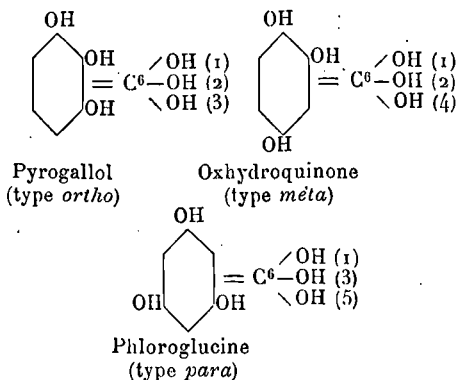
La formule AzH — CH<sup>2</sup> — CO — OII représentant le radical du glyocolle ou acide amido acétique : CH<sup>2</sup> <  $\begin{array}{l} \text{AzH} \\ \text{CO} - \text{OII} \end{array}$ , on voit que le produit de substitution que nous obtenons est du para-oxhydyle-glyocolle-benzine. Ce corps a été employé comme révélateur sous le nom de glycine.

Les composés bi-substitués de la benzine que nous venons de citer comme possédant des propriétés révélatrices, appartiennent tous aux types *para* ou *ortho*. Le D<sup>r</sup> Andresen et MM. Lumière ont montré, en effet, que la fonction révélatrice était réservée aux dérivés de ces deux catégories et que tous ceux du type *méta* étaient incapables de développer l'image latente (1).

80. — Si, dans la molécule benzique, on remplace 3 atomes d'hydrogène par des groupes OII,

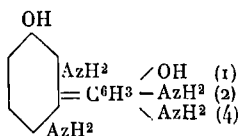
(1) ANDRESEN. — *Die Farben Industrie*, 1889, p. 187; et LUMIÈRE. — *Revue Générale des Sciences pures et appliquées*, 15 juillet 1891.

on obtient les 3 composés tri-substitués suivants :



De ces trois composés, le pyrogallol, ou acide pyrogallique, et la phloroglucine appartenant l'un au type *ortho*, l'autre au type *para*, développent l'image latente (1).

Avec un groupe oxhydryle et deux groupes amidogènes on obtient le méta-diamido-phénol :



(1) Le révélateur à l'acide pyrogallique a été l'objet de nombreuses études. Voyez à ce sujet :

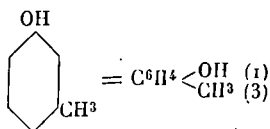
VOGEL. — *Photographic News*, septembre. 1892.

CAREY-LEA. — *British journal of photography*, janvier 1869.

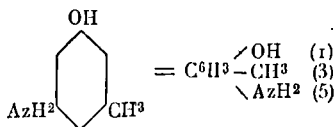
SUTTON. — *Bulletin de la Société fr. de Phot.* 1886.

Or le chlorhydrate de cette base est employé comme révélateur sous le nom d'amidol (1).

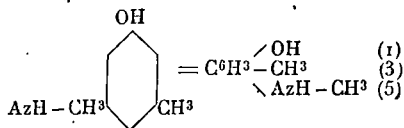
Le métacrésol est un produit bi-substitué de la benzine :



qui peut se transformer en un produit tri-substitué en remplaçant un atome d'hydrogène du noyau benzique par un groupe amidogène. On obtient ainsi le para-amido-crésol



Si enfin on substitue à un atome d'hydrogène du groupe  $\text{AzH}_2$  le radical méthyle, on obtient le mono-méthyle-para-amido-crésol :



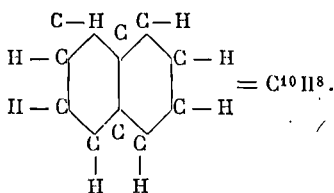
Les sels de cette base, principalement l'hydro

(1) *Photographic News*, 24 juin 1892.

chlorate, sont employés comme révélateurs sous le nom de méthol.

81. — Des substitutions dans des hydrocarbures autres que la benzine, donnent aussi des composés doués de propriétés révélatrices.

Considérons, par exemple, la naphthaline qui peut être regardée comme résultant de la soudure de deux anneaux benziques :

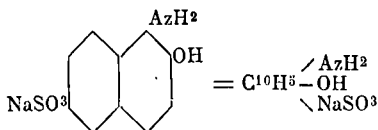


La substitution d'un groupe OH à un certain atome d'hydrogène donne le  $\beta$ -naphtol, puis en substituant à un autre atome d'hydrogène, un groupe  $\text{AzH}^2$  on a l'amido- $\beta$ -naphtol. Ce composé étant presque insoluble dans l'eau, serait inutilisable comme révélateur, mais la sulfonation donne un acide soluble : l'acide amido- $\beta$ -naphtol sulfonique (1). C'est le sel de sodium de cet acide qui constitue le révélateur connu

---

(1) Cet acide a été obtenu en 1881 par MELDOLA : *Photographic News*, 24 janvier 1890.

sous le nom d'*iconogène* <sup>(1)</sup> (qui produit l'image).



82. — Les révélateurs de la série aromatique que nous venons de citer, employés en solutions aqueuses, réduisent les sels d'argent par l'intermédiaire de l'eau. L'oxygène de l'eau oxyde le composé aromatique tandis que l'hydrogène réduit la base du sel. Cette réduction a lieu dans des liqueurs neutres et même, quelquefois, franchement acides, tant qu'il s'agit de véritables sels d'argent <sup>(2)</sup>. Mais, pour que les composés halogènes soient réduits, il faut presque toujours que les bains révélateurs soient rendus alcalins soit par la potasse, la soude ou l'ammoniaque, soit par un carbonate de ces bases <sup>(3)</sup>. Le rôle

(1) On doit ce produit au Dr ANDRESEN (*Phot. Mittheilungen*, p. 28, 1889).

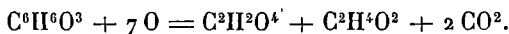
(2) C'est le cas de l'iconogène qui réduit l'azotate d'argent dans une solution acidulée d'acide azotique. (Reeb, *Moniteur de la photographie*, mai 1891).

(3) L'acide pyrogallique semble faire exception à cette règle. Le capitaine Abney a constaté, en effet, qu'une solution d'acide pyrogallique additionnée de sulfite de sodium et rendue acide par l'acide chlorhydrique développe l'image.

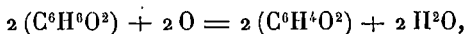


que jouent ces alcalis consiste sans doute dans la neutralisation de l'acide bromhydrique résultant de la réduction du bromure d'argent et des acides tels que l'acide oxalique et l'acide acétique qui prennent naissance pendant l'oxydation de la matière organique.

L'acide pyrogallique s'emploie de préférence avec le carbonate de sodium. Son oxydation donne naissance à des produits bruns encore fort mal connus et qui, étant solubles dans le bain, le colorent et teintent ainsi les clichés. Outre ces produits bruns il se forme des acides oxalique, acétique et carbonique :



Quant à l'hydroquinone elle se transforme en quinone :



et en produits bruns analogues à ceux que donne l'acide pyrogallique.

L'iconogène est employée comme l'acide pyrogallique et l'hydroquinone.

Le paramidophénol étant peu soluble dans l'eau, il convient de l'employer avec la lithine caustique qui augmente notablement sa solubilité. Les produits noirs résultant de l'oxydation.

du paramidophénol sont insolubles dans l'eau. Ils se précipitent donc sans colorer les bains ni les clichés.

L'amidol, quoique donnant des solutions acides, développe sans le secours d'un alcali.

Le méthol a la précieuse propriété de bien se conserver même en solutions saturées. Il est employé avec les carbonates de potasse ou de soude.

Enfin, avec la glycine, on emploie, comme alcali, la potasse.

**83.** — L'oxydation des révélateurs organiques n'est pas seulement due à la réduction des composés sensibles, elle est aussi produite par l'absorption de l'oxygène de l'air. Or, il y a tout intérêt à éviter cette dernière cause d'oxydation des révélateurs, car elle les épuise inutilement et augmente leur coloration jaune foncé si préjudiciable à la transparence des clichés. Pour éviter l'oxydation des révélateurs sous l'influence de l'air, on les additionne d'une substance plus oxydable que le composé aromatique et qui supporte presque à elle seule l'action oxydante de l'air en donnant lieu à des produits incolores. Le composé oxydable auquel on a recours est le sulfite neutre de sodium. Sous l'influence de l'oxygène de l'air, l'acide sulfureux de ce sel est

transformé en acide sulfurique; puis cet acide, en agissant sur le sulfite, met en liberté une nouvelle quantité d'acide sulfureux qui est oxydé à son tour et le même phénomène se renouvelle jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux soit transformé en acide sulfurique et que, par suite, le sulfite soit passé à l'état de sulfate.

Le sulfite de sodium que l'on ajoute aux révélateurs pour combattre l'action de l'air peut aussi contribuer au développement de l'image. On peut, en effet, développer une plaque dans un bain composé uniquement d'acide pyrogallique et de sulfite de sodium parfaitement pur, c'est-à-dire exempt de carbonates alcalins. Le sulfite de sodium formerait alors avec le pyrogallol (jouant, dans ce cas, le rôle de base et non plus d'acide) un sulfite de pyrogallol, et ce sel, très oxydable, réduirait le bromure d'argent en s'oxydant et donnant des produits incolores.

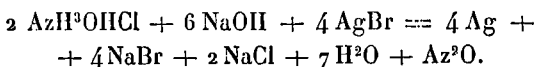
Remarquons que le sulfite de sodium ramollit la couche de gélatine et dissout le bromure d'argent; on ne doit donc pas l'employer en trop grande quantité dans le révélateur.

**84. Autres révélateurs organiques.** — On peut se demander si les groupes  $\text{OH}$ ,  $\text{AzH}^2$ , etc.; dont la présence dans le noyau benzique donne des composés révélateurs, possèdent en-

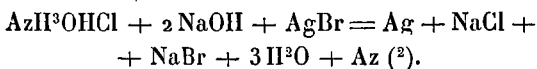
core la même propriété en dehors de la série aromatique. Dans la série grasse, les composés où interviennent les groupements OH, AzH<sup>2</sup>, etc., sont bien des réducteurs, mais aucun d'eux ne développe l'image latente. Cependant, il est à remarquer que la réunion pure et simple des deux groupes OII et AzH<sup>2</sup> donne un corps, l'hydroxylamine,  $\begin{array}{c} \text{OII} \\ | \\ \text{AzH}^2 \end{array}$  qui présente très nettement des propriétés révélatrices.

Cette base forme un chlorhydrate (AzH<sup>3</sup>OHCl) qui, en solution avec la potasse ou la soude, développe un cliché aussi complètement que les autres révélateurs (1).

La réaction qui a lieu paraît être la suivante :



D'après le D<sup>r</sup> von Konckoly, il se dégagerait de l'azote au lieu de protoxyde d'azote :



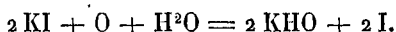
(1) *Photographic News*, septembre 1884.

(2) *Photographische Correspondenz*, 1888.

## CHAPITRE V

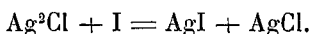
### PROCÉDÉS DONNANT DES PHOTOTYPES POSITIFS

**85. Procédé Bayard.** — Bayard obtenait, dès 1839, des positifs directs par le procédé suivant : du papier sensible au chlorure d'argent était d'abord noirci, dans toute son étendue, par une insolation prolongée. On transformait ainsi une partie du chlorure d'argent en sous-chlorure ( $\text{Ag}^2\text{Cl}$ ). Après cette insolation préliminaire, le papier était traité par une solution d'iodure de potassium, puis exposé sous un positif. L'iodure de potassium se décomposait alors dans toutes les parties transparentes du positif :



L'iode ainsi dégagé se portait sur le sous-chlo-

rure d'argent produit par la première insolation et le décolorait en donnant de l'iodure et du chlorure d'argent blancs :



Ces composés restaient à l'état d'iodure et de chlorure blancs, bien qu'ils fussent exposés à la lumière, parce que la réaction qui déterminait la décomposition de l'iodure de potassium était prépondérante. Les parties du papier correspondant aux transparences du positif et où s'étaient formés du chlorure et de l'iodure d'argent devenaient donc blanches, tandis que les autres parties conservaient la teinte foncée résultant de la première insolation.

De là la production d'un positif direct (1).

**86. Procédé de Daguerre.** — Une plaque de cuivre argenté, bien polie, est maintenue au-dessus d'une cuvette contenant de l'iode en paillettes de manière à recevoir les vapeurs que dégage l'iode. Elle est ensuite exposée, de la même manière, à des vapeurs de brome dégagées du bromure de chaux, puis elle subit une deuxième fois l'action des vapeurs d'iode. Ces opérations ont pour effet de recouvrir la plaque

---

(1) Voyez : *Moniteur Officiel*, 22 juillet 1839.

argentée d'une couche très mince <sup>(1)</sup> d'iodure et de bromure d'argent intimement mélangés.

L'exposition à la lumière, selon les uns, décompose l'iodure et le bromure en donnant des sous-composés et de l'iode et du brome qui s'unissent à l'argent de la plaque (§ 9) ; selon les autres, les atomes des composés modifiés, sont seulement moins intimement liés les uns aux autres et acquièrent, par suite, vis-à-vis des atomes extérieurs, un surcroît de force attractive.

Pour développer la plaque il suffit de l'exposer à des vapeurs de mercure ; le métal se fixe au sous-composé ( $\text{Ag}^2 \text{Cl}$ ), parce que l'excès d'argent qu'il contient tend à s'unir au mercure ; ou bien les molécules modifiées attirent le mercure grâce à leur surcroît de force attractive et le métal s'amalgame à l'argent de la plaque.

La solarisation, pour les partisans de la théorie chimique, est due à l'halogène dégagé qui, à un certain moment, se trouvant en trop grande quantité, reforme l'iodure et le bromure d'argent.

Dans l'hypothèse dynamique, les vapeurs de

---

(1) L'épaisseur de cette couche ne dépasse pas  $0^{\text{mm}},0005$ .

mercure ne développent pas l'image lorsque l'action de la lumière a été trop forte parce qu'il y a, dans ce cas, décomposition réelle de l'iodure et du bromure et que les halogènes dégagés forment au-dessous des composés modifiés, une couche d'iodure et de bromure d'argent non modifiés qui empêchent l'amalgamation de l'argent comme ils le font dans les parties de la plaque non impressionnées.

**87. Procédé Poitevin.** — L'image latente, comme l'image visible, peut être détruite par l'iode que dégage l'iodure de potassium sous l'influence d'une faible action de la lumière. C'est en se basant sur ce fait que Poitevin a pu obtenir, en 1859, des positifs directs par développement. Son procédé est calqué sur celui de Bayard. Une plaque sensible au collodion humide, légèrement impressionnée dans toute son étendue, puis lavée pour enlever toute trace d'azotate d'argent, est traitée par une solution d'iodure de potassium. Elle est ensuite exposée à la lumière sous un positif. L'iodure de potassium est aussitôt décomposé sous les parties transparentes du positif, l'iode se porte sur le sous-iodure formé dans la première exposition à la lumière et reforme de l'iodure d'argent qui est irréductible, car il n'est plus en présence



d'azotate d'argent (§ 9). Si donc on développe la plaque, les parties correspondant aux transparences du positif, et où l'iodure d'argent a été réformé, resteront incolores, tandis que les autres parties noirciront par suite de la réduction du sous-iodure formé dans la première exposition à la lumière. De là la production d'une image positive (1).

**88. Ferrotypie.** — Si l'on fait une photographie au collodion humide en étendant le collodion, non plus sur du verre, mais sur une plaque de tôle recouverte de vernis noir, on obtiendra une image qui, vue par réflexion, sera positive, car les blancs seront produits par une couche d'argent métallique brillante et les noirs par le vernis de la plaque de fer.

Mais l'image ainsi obtenue présente l'inconvénient d'être retournée; pour l'avoir dans son vrai sens, on peut opérer comme à l'ordinaire sur une plaque de verre et, une fois l'image obtenue, il suffit de passer un vernis noir sur la face collodionnée. En regardant la plaque du côté du verre on obtient alors un positif redressé.

La perfection des images est subordonnée à

---

(1) Voyez *Bulletin de la Soc. Fr. de Phot.* 1859, p. 305.

l'éclat du dépôt d'argent. Or, l'aspect de l'argent déposé dépend essentiellement du mode de développement. Si l'on emploie le révélateur normal, il faut arrêter l'opération dès le début, sans quoi le dépôt d'argent deviendrait noir et pulvérulent. Il est préférable d'employer un révélateur très faible dont le pouvoir réducteur soit contrebalancé, non-seulement par de l'acide acétique (§ 48) mais aussi par de l'acide azotique. Le dépôt d'argent se fait alors très lentement, les molécules d'argent viennent se grouper régulièrement comme dans le phénomène de la cristallisation, et on obtient, dans ces conditions, une couche qui présente le brillant de l'argent poli (1).

**89. Procédés par dissolution de l'argent.**

— Supposons que l'on traite une plaque sensible comme s'il s'agissait d'obtenir un négatif ordinaire. Mais, au lieu de fixer l'image, faisons dissoudre l'argent qui a été précipité par le révélateur. Nous obtiendrons alors un positif à la place d'un négatif car, plus la plaque était opaque par le fait du dépôt d'argent, plus elle deviendra transparente par sa disparition. Il ne restera plus qu'à rendre les parties non impressionnées

---

(1) MONTALTI. — *Procédé pratique de ferrotypie*, 1881.

plus stables et plus opaques en les exposant à la lumière et réduisant le bromure d'argent qu'elles contiennent par un révélateur. On termine en fixant la plaque.

Un grand nombre de procédés ont été basés sur ces principes : Eder et Toth enlevaient l'argent en le convertissant en azotate à l'aide de l'azotate de mercure. Biny et Roux transformaient l'argent en chromate à l'aide du bichromate de potassium. Obernetter faisait de même, mais à l'aide de l'acide chromique, etc. (1).

**90. Procédés par surexposition.** — Bolas (2), et plus récemment M. Balagny (3), ont obtenu des images positives directes en exposant un cliché à la lumière pendant un temps suffisant pour que toutes les parties de l'image soient solarisées.

Pour faciliter la solarisation de la plaque, on a recommandé de la traiter par le bichromate de potassium (§ 25). On parvient ainsi plus rapidement au résultat voulu, mais alors, ainsi que l'ont montré Pizzighelli et Eder (4), la solarisation ne joue qu'un rôle très secondaire dans la

---

(1) GRAVIER : Articles dans *Paris-Photographe*, 1893.

(2) *Photographic News*, 1880, p. 304.

(3) *Bull. de la Sé Fr. de Phot.*, 1889, p. 138.

(4) *Phot. Correspondenz*, fév. 1881, p. 45.

production de l'image directe. Il est probable, en effet, que le bichromate rend la gélatine insoluble dans les parties exposées à la lumière (§ 162) et que le révélateur, ne pouvant pas pénétrer dans ces parties de la plaque, développe seulement les parties les moins impressionnées.

**91. Positifs directs en couleur.** — Divers chercheurs sont parvenus à préparer, par des procédés plus ou moins détournés, des couches sensibles au chlorure d'argent qui permettaient de reproduire les principales couleurs du spectre. Mais les images obtenues par ces procédés étaient bien imparfaites et n'ont jamais pu être fixées complètement, de sorte que la lumière les faisait disparaître peu à peu. D'ailleurs, ces tentatives de reproduction des couleurs ont été faites empiriquement et sans être appuyées sur aucune théorie. C'est M. Lippmann qui a donné, le premier, la véritable théorie de la formation de ces images colorées, et, guidé par cette théorie, il a indiqué les conditions à réaliser pour obtenir de bonnes images parfaitement fixées <sup>(1)</sup>.

**92.** — Les couches sensibles pour la reproduction des couleurs doivent être parfaitement transparentes et homogènes. En second lieu, il faut

---

(1) *Comptes-rendus de l'Ac. des Sc.* du 2 février 1891.

renvoyer dans la couche sensible les rayons qui l'ont traversée une première fois afin que ces rayons réfléchis interfèrent avec les rayons directs.

M. Lippmann a employé, tout d'abord, comme couches sensibles, des préparations à l'albumine et même de simples couches de gélatine bichromatée. Plus récemment, MM. Lumière ont obtenu d'excellents résultats avec une émulsion au gélatino-bromure d'argent non mûrie et obtenue en versant une solution gélatineuse d'azotate d'argent dans une autre solution gélatineuse de bromure alcalin. Dans ces conditions, l'émulsion demeure transparente et homogène (1).

Pour renvoyer dans la couche sensible les rayons lumineux qui l'ont déjà traversée, la face sensible de la plaque est mise en contact avec un bain de mercure, tandis que l'autre face est exposée à la lumière.

Ceci posé, considérons ce qui se passe lorsqu'une radiation de longueur d'onde  $\lambda$  pénètre dans la couche sensible. Elle communique aux molécules d'éther contenues dans cette couche un mouvement vibratoire. Mais ce mouvement, lorsqu'il atteint la molécule d'éther E en contact

---

(1) *Bulletin de la Soc. Fr. de Phot.*, 15 mai 1893.

avec la surface réfléchissante du mercure, ne se propage pas au-delà, car nous supposons que le mercure réfléchit rigoureusement tout mouvement qu'il reçoit. Ainsi, lorsque la molécule d'éther E reçoit le mouvement de la radiation, elle ne peut entraîner la molécule d'éther voisine située dans le mercure, et, comme les mouvements de l'éther se font d'une manière continue, cette molécule E reste en repos. Il n'y a donc pas de mouvement vibratoire de l'éther au contact même de la surface réfléchissante et partant pas de phénomène lumineux. Mais la force appliquée à la molécule E, et qui ne peut la déplacer, n'est pas détruite, elle réagit sur les molécules d'éther de la couche sensible et détermine une onde réfléchie se propageant suivant la même direction que l'onde directe, mais en sens contraire. De plus, la réaction de la force appliquée à la molécule E ayant déterminé un mouvement vibratoire contraire au mouvement vibratoire de l'onde directe, l'onde réfléchie présente, avec l'onde directe, une différence de période égale à une demi-longueur d'onde. Ceci posé, considérons une molécule d'éther située dans la couche sensible à une distance  $\frac{\lambda}{4}$  de la surface réfléchissante. Cette molécule

subit l'action des ondes incidentes et réfléchies, et sa vitesse, à un instant donné, est la résultante des vitesses que lui communiquent les deux ondes. Or, entre les instants où l'onde directe et l'onde réfléchie rencontrent la molécule d'éther, la radiation a parcouru le double de la distance qui sépare cette molécule de la surface réfléchissante, c'est-à-dire  $\frac{\lambda}{2}$ , et comme, en outre, par le fait de la réflexion, l'onde de retour est en retard sur l'onde directe de  $\frac{\lambda}{2}$ , il en résulte que le retard total de l'onde réfléchie sur l'onde directe est égale à  $\lambda$ . L'onde réfléchie agit donc au point considéré comme l'onde directe et la molécule d'éther reçoit deux actions égales et de même sens qui doublent sa vitesse. Ainsi, à une distance  $\frac{\lambda}{4}$  de la surface réfléchissante, il y a une amplification du mouvement vibratoire de l'éther et conséquemment un phénomène lumineux intense. On verrait de même qu'une molécule d'éther, située à une distance  $\frac{\lambda}{4}$  de la précédente, est soumise à deux actions égales, mais contraires; elle reste donc en repos et ne peut donner lieu à aucun phénomène lumineux. En un autre point, situé à une distance  $\frac{\lambda}{4}$  du

précédent, il y a, au contraire, recrudescence de lumière, et ainsi de suite. En résumé, les ondes incidentes et réfléchies interfèrent en des points situés à des distances de la surface réfléchissante égales à un nombre entier de fois  $\frac{\lambda}{2}$  et ajoutent leurs actions en des points intermédiaires. De là, la production, au sein de la couche sensible, de nœuds et de ventres lumineux où l'action photographique est minima et maxima.

93. — Les phénomènes que nous venons de signaler sont d'ailleurs analogues à ceux que l'on observe en acoustique lorsqu'une onde sonore se réfléchit sur le fond d'un tuyau. Les mouvements de l'onde directe et de l'onde réfléchie se composent en donnant naissance à des nœuds où les déplacements de l'air s'annulent et à des ventres où ils se doublent. De même que des membranes placées dans le tuyau vibrent aux ventres et restent immobiles aux nœuds, de même les molécules de la couche photographique sont ébranlées aux points où le mouvement de l'éther est doublé et ne sont pas influencées aux points où l'éther est en repos (1).

---

(1) On sait que, dans un tuyau fermé, les ventres correspondent aux sections où l'air vibre le plus fortement sans changer de densité ni de pression. Ainsi



94. — Si, au lieu d'un rayon unique, nous considérons un faisceau de radiations de longueur d'onde  $\lambda$ , il se produira dans la couche sensible un système de plans nodaux ou ventraux où l'action photographique sera minima et maxima. Aussi, après le développement et le fixage de la plaque, l'argent ne sera pas réparti uniformément dans l'épaisseur de la couche ; il formera des dépôts très denses dans les plans situés à des distances les uns des autres égales à  $\frac{\lambda}{2}$  et fera totalement défaut dans les plans intermédiaires (1).

---

que nous l'avons dit, on reconnaît la position de ces ventres à l'aide des membranes de Savart. Aux nœuds, au contraire, l'air ne vibre pas, mais il éprouve des changements continuels de densité et on reconnaît ce fait à l'aide de capsules manométriques de Kœnig. Or, en optique, on ignore *a priori* auquel des deux appareils il faut assimiler la rétine et la plaque photographique. Il se pourrait donc que les maxima d'impressionnement correspondissent aux nœuds et les minima aux ventres. Mais une expérience récente de M. Wiener donne à ce sujet une indication et prouve que l'action photographique est bien produite par la vibration de l'éther et non pas par son changement de densité. (Cornu et Potier, *Comptes-rendus de l'Ac. des Sc.* du 16 février 1891).

(1) Le développement, le fixage et le lavage des plaques ayant pour effet de gonfler la couche sensible, la distance des lames d'argent réduit, n'est rigoureusement égale à  $\frac{\lambda}{2}$  qu'après la dessiccation complète de

95. — Ceci posé, étudions ce qui se passera lorsque nous examinerons la plaque par réflexion à la lumière blanche. Nous allons voir qu'elle présentera la couleur des radiations qui l'ont frappée, parce que l'espace compris entre deux lames d'argent réduit à précisément l'épaisseur nécessaire pour donner lieu au phénomène de la coloration des lames minces.

La lumière blanche incidente traverse la couche de matière colloïde qui sert de support aux feuilletts d'argent réduit et se réfléchit sur chacune de ces lames extrêmement minces. Considérons, en particulier, les rayons réfléchis sur la première et la deuxième lame d'argent ; ces rayons se rencontrent au-dessus de la première lame d'argent et suivent la même route en présentant entre eux une différence de marche égale au double de la distance des deux lames d'argent, c'est-à-dire égale à la longueur d'onde  $\lambda$  de la radiation qui a impressionné la plaque (1).

Or, puisque l'on regarde la plaque à la lu-

la couche, alors qu'elle est revenue à l'état où elle se trouvait au moment de l'impressionnement. Aussi les couleurs ne sont-elles pas visibles immédiatement après le fixage et n'apparaissent-elles que pendant le séchage de la plaque.

(1) Remarquons que les rayons réfléchis sur la première lame d'argent y subissent, d'après la remarque

mière blanche, le faisceau de lumière incident, ainsi que les faisceaux réfléchis, sur les diverses lames d'argent, renferment nécessairement la radiation  $\lambda$ . Lorsque la radiation  $\lambda$  du faisceau réfléchi par la deuxième lame rencontre la radiation  $\lambda$  du faisceau réfléchi par la première lame, elle est en retard sur elle de la longueur d'onde  $\lambda$  commune à ces deux radiations. La radiation  $\lambda$  du deuxième faisceau s'ajoute donc à la radiation  $\lambda$  du premier et, si la longueur d'onde  $\lambda$  correspond au rouge, par exemple, l'intensité du rouge est doublée dans le faisceau que perçoit l'observateur. Au contraire, les radiations autres que la radiation  $\lambda$  présentant dans les deux faisceaux réfléchis des différences de marche qui ne sont pas égales à leur propre longueur d'onde, interfèrent plus ou moins complètement et sont partiellement éteintes, de sorte que la radiation rouge est seule dominante.

Chacune des réflexions sur les 200 feuillets

---

que nous avons faite précédemment, un retard égal à  $\frac{\lambda}{2}$ . Mais les rayons réfléchis sur la seconde lame subissent aussi le même retard, car, dans les deux cas, les rayons lumineux se réfléchissent sur un milieu plus réfrangible que celui d'où ils viennent. Le retard total produit par la réflexion est donc  $\lambda$  et, par suite, il n'y a pas lieu d'en tenir compte dans l'évaluation de la différence de marche.

d'argent que contient, en moyenne, une couche sensible, ayant pour effet d'augmenter l'intensité de la radiation rouge et de diminuer l'intensité des autres couleurs, on comprend que le phénomène acquiert une grande intensité et que l'observateur ne perçoit que de la lumière rouge.

96. — Si, au lieu d'observer la plaque par réflexion, on la regarde par transparence, un rayon direct rencontre un rayon qui a subi deux réflexions : l'une sur la face supérieure d'une lame d'argent, l'autre sur la face inférieure de la lame précédente. Ce rayon est en retard sur le premier de trois fois la distance qui sépare deux tranches, c'est-à-dire de  $3 \frac{\lambda}{2}$ . Dès lors, les rayons rouges de longueur d'onde  $\lambda$  interfèrent complètement et l'on ne perçoit, avec intensité, que les rayons complémentaires.

Si l'on fait tomber de la lumière sur les deux faces de la plaque, on reçoit à la fois de la lumière réfléchie et de la lumière transmise et l'œil étant frappé simultanément par deux couleurs complémentaires, la plaque lui paraîtra toujours blanche. Aussi, pour que les couleurs apparaissent bien vives, faut-il regarder la plaque sur un fond noir afin d'éviter toute lumière transmise (1).

---

(1) Pour la théorie complète du procédé de M. Lipp-

97. — Dans les procédés de reproduction des couleurs indiqués par Becquerel, Niepce de Saint-Victor, Poitevin et d'autres, la réflexion de la lumière, après son passage au travers de la couche sensible, se faisait à la surface de la plaque d'argent, de la lame de verre ou du papier blanc servant de support à la couche. Dans ces procédés le phénomène des lames minces ne pouvait pas se produire avec intensité attendu que les feuillets réfléchissants étaient constitués par du chlorure d'argent altéré, d'un faible pouvoir réflecteur, et étaient formés au sein de chlorure d'argent presque opaque. De plus, si l'on voulait fixer la plaque par l'hyposulfite de sodium, on dissolvait le chlorure d'argent non altéré, qui servait de support aux couches réfléchissantes, et celles-ci s'effondraient les unes sur les autres, faisant ainsi disparaître toute trace de coloration.

Avec le procédé de M. Lippmann, au contraire, les couleurs sont beaucoup plus vives, attendu que le phénomène des lames minces est produit par des feuillets d'argent très réfléchis-

---

mann, voyez les articles de M. Sagnac dans *La photographie* (avril et mai 1893); le mémoire de M. Lippmann dans les *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences* du 15 janvier 1894 et Valenta : *Die Photographie in natürlichen Farben*.

sants, maintenus à la distance voulue par une matière colloïde transparente.

98. — Avant la découverte de M. Lippmann, plusieurs savants avaient émis l'idée que les couleurs obtenues par Becquerel étaient dues à une structure lamellaire de la couche capable de donner naissance au phénomène des lames minces. Lord Rayleigh développa cette théorie en 1887 et fit remarquer qu'une onde lumineuse incidente devait interférer avec l'onde réfléchie en donnant lieu à des nœuds et à des ventres distants d'une demi-longueur d'onde. Une radiation déterminée produirait alors une modification physique de la couche sensible qui lui donnerait la propriété de réfléchir précisément la couleur qui l'a frappée. Mais lord Rayleigh se contenta d'émettre cette théorie sans présenter aucune expérience à l'appui<sup>(1)</sup>. C'est M. Wiener qui, dans une remarquable expérience sur la polarisation de la lumière, parvint, le premier, à enregistrer photographiquement les nœuds et les ventres résultant de la rencontre d'une onde directe et d'une onde réfléchie<sup>(2)</sup>.

---

(1) *Philosophical Magazine*, août 1887, p. 158.

(2) OTTO WIENER. — *Wiedmann's Annalen*, t. XL, p. 203 ; CORNU. — *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences* du 26 janvier 1891 et *Annales de Chimie et de Physique* pour 1891.

## CHAPITRE VI

### PROCÉDÉS DE PHOTOCOPIE AUX SELS D'ARGENT

99. — Nous avons vu que si l'action de la lumière est suffisamment intense, les composés halogènes de l'argent sont effectivement décomposés et, qu'en même temps, ils changent de couleur (§ 8). C'est sur ce fait que sont basés les procédés de photocopie que nous allons étudier dans ce chapitre.

Il existe, il est vrai, d'autres procédés de photocopie aux sels d'argent dans lesquels on développe une image latente. Mais nous passerons sous silence ces procédés dont la théorie ne diffère en rien de celle des procédés négatifs déjà étudiés.

Avant d'examiner chaque procédé en particu-

lier, nous allons étudier la décomposition du chlorure d'argent par la lumière, phénomène qui intervient dans la production de toutes les photocopies.

**100. Décomposition et coloration du chlorure d'argent exposé à la lumière.** — L'action visible de la lumière, de même que son action latente, ne peut se produire que si le composé sensible se trouve en présence d'un corps pouvant absorber l'halogène au fur et à mesure de son dégagement (§ 9).

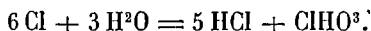
Ainsi du chlorure d'argent pur et absolument sec maintenu dans le vide <sup>(1)</sup>, ou même dans une atmosphère d'oxygène parfaitement sèche <sup>(2)</sup> n'est pas altéré par la lumière. Mais, en présence de la moindre trace de vapeur d'eau, le chlorure prend une teinte violette qui se fonce de plus en plus et, en même temps, il perd une partie de son chlore. L'eau, dans ce cas, agit comme sensibilisateur, car il est probable que le chlore dégagé s'unit à l'hydrogène de l'eau pour

(1) ABNEY, PHIPSON, BARETON-BAKER. — *Phot. News*, 23 sept. 1892. Meldola est d'un avis contraire : il a exposé du chlorure d'argent à la lumière dans le vide des tubes de Crookes et a obtenu une coloration (*Phot. News*, 25 juin. 1890).

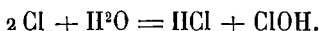
(2) BARETON-BAKER. — *Phot. News*, 23 sept. 1892.



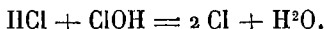
donner de l'acide chlorhydrique et de l'acide chlorique, comme dans le cas où la lumière agit sur l'eau chlorée (1) :



Pour certains chimistes, il se formerait de l'acide hypochloreux :



Mais la formation de l'acide hypochloreux est difficile à admettre, car cet acide est décomposé en présence du chlorure d'argent ainsi que sous l'influence de la lumière. En outre, les acides chlorhydrique et hypochloreux réagissent l'un sur l'autre en donnant du chlore et de l'eau :



Cependant, l'acide hypochloreux n'est pas décomposé lorsqu'il est en solution très diluée. C'est sans doute, grâce à ce fait, que M. Richardson a pu reconnaître, par le procédé d'analyse de Volters (2), la présence de l'acide hypochlo-

(1) POPPER. — *Annalen* 227, 161; PEDLER, *Philosophical transactions*, 1890, p. 57, 613; *British Association report*, 1859 p. 107.

(2) Le procédé de Volters, pour reconnaître l'acide hypochloreux, est décrit dans le *Journal für prat. Chemie*, 74, 68.

reux dans le liquide sous lequel le chlorure d'argent a été insolé (1).

En même temps qu'il se formerait de l'acide hypochloreux, il se dégagerait de l'ozone et de l'oxygène, ce qui expliquerait l'apparition de bulles gazeuses à la surface du chlorure d'argent pendant son exposition à la lumière. Ces bulles de gaz sont souvent très abondantes, mais nous ne croyons pas qu'on puisse les attribuer à un dégagement d'oxygène. Il résulte, en effet, de nos expériences que si l'on prend soin de chasser complètement l'air dissous dans l'eau et emprisonné dans le chlorure d'argent, on ne constate pas de dégagement gazeux.

101. — Au fur et à mesure que le liquide dans lequel baigne le chlorure d'argent se charge d'acide chlorhydrique, la décomposition du chlorure se ralentit. L'acide chlorhydrique tend, en effet, à rechlorurer le chlorure décomposé et à produire une réaction inverse de celle que détermine la lumière (2). En changeant souvent l'eau qui surnage le chlorure, on élimine l'acide chlorhydrique formé et on parvient ainsi à extraire du chlorure, après une exposi-

---

(1) *Chemical Society*, 7 mai 1891.

(2) *British Association report*, 1888.

tion de plusieurs mois au soleil, 11 % de chlore (1). M. Spencer Newbury a obtenu des nombres plus faibles (2). M. Romya Helchcock, en exposant à la lumière des couches minces de chlorure d'argent, a obtenu, après cent jours d'insolation, une perte de chlore de 8 % (3). Enfin nos propres expériences nous ont montré qu'après six mois, sous l'influence d'un soleil ardent, la perte de chlore s'élevait à 18 % et, bien qu'à chaque changement de liquide la quantité de chlore trouvé dans ce liquide ait été en diminuant, il est fort probable que l'on pourrait pousser beaucoup plus loin la décomposition du chlorure d'argent.

**102.** — La rechloruration du chlorure violet par l'acide chlorhydrique a surtout lieu dans l'obscurité. Le même phénomène de rechloruration se produit aussi avec le chlorure d'argent desséché. En effet, en exposant à la lumière du chlorure d'argent en poudre contenu dans un tube scellé à la lampe, il devient violet, mais si l'on porte le tube dans l'obscurité, le chlore qui s'était dégagé et était resté en présence du chlo-

(1) TOMMASI. — *Bulletin de la Soc. Fr. de Phot.*, novembre 1885.

(2) *American chemical journal*, vol. VIII, p. 196.

(3) *American chemical journal*, avril 1891.

rure altéré, se recombine à lui et le chlorure redevient blanc (1).

Ces expériences rappellent les phénomènes de dissociation. De même, en effet, que les corps dissociés par la chaleur se recombinent quand la température s'abaisse, de même le chlore peut s'unir de nouveau au chlorure d'argent altéré quand l'action de la lumière devient plus faible. La tension de dissociation du chlorure d'argent sous l'action directe des rayons solaires est inférieure à une atmosphère, car du chlorure d'argent exposé au soleil dans un tube scellé contenant du chlore à la pression ordinaire, reste inaltéré (2). Vient-on à diminuer la pression du chlore, aussitôt le chlorure se colore, mais, reporté dans l'obscurité, il redeviendra blanc.

**103.** — La coloration du chlorure d'argent dans les expériences précédentes est toute superficielle et reste limitée aux parties de la masse du chlorure d'argent directement frappées par la lumière (3).

(1) TOMMASI. — *Bulletin de la Soc. Fr. de Phot.*, novembre 1885.

(2) C'est pour la même raison que le chlorure d'argent obtenu en jetant une feuille d'argent dans un flacon contenant du chlore n'est nullement altéré par la lumière (Hunt, *Researches on light*).

(3) P. JUBERT. — *Bull. de la Soc. Fr. de Phot.*, déc. 1885.

D'après M. Güntz l'épaisseur de la couche colorée ne dépasse pas  $0^{\text{mm}},002$  (1).

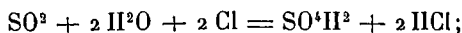
On peut s'expliquer cette localisation de l'action de la lumière en supposant que le chlorure noirci est très opaque pour les radiations actiniques et qu'il les arrête complètement, ou bien, ce qui paraît plus rationnel, en admettant que le chlore ne peut se dégager au sein de la masse de chlorure par suite de la pression qu'il éprouve en tous sens et qui tendrait à le recombinaison au sous-chlorure. Cette hypothèse est confirmée par ce fait que si l'on retourne une masse de chlorure noirci, les parties noires que l'on recouvre ainsi, ne recevant plus l'action de la lumière, se décolorent peu à peu.

104. — L'hydrogène étant très intimement uni à l'oxygène dans l'eau, on comprend que l'eau soit un médiocre sensibilisateur et, qu'en présence de l'eau seule la réduction du chlorure d'argent soit assez difficile. Mais, si l'exposition à la lumière a lieu non seulement en présence de l'eau, mais aussi d'un composé oxydable qui puisse s'emparer de l'oxygène de l'eau, l'hydrogène se combine plus facilement au chlore du chlorure d'argent et la décomposition est plus

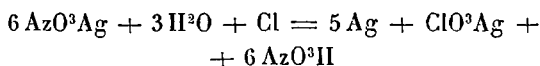
---

(1) *Comptes-rendus de l'Ac. des Sc.*, 13 juillet 1891.

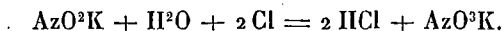
154 PROCÉDÉS DE PHOTOCOPIE AUX SELS D'ARGENT.  
rapide. C'est ce qui a lieu avec l'acide sulfureux :



avec l'azotate d'argent :



et avec l'azotite de potassium :



Quant au chlorure stanneux, il absorbe directement le chlore :



Ajoutons qu'un courant d'hydrogène réduit le chlorure d'argent à froid lorsqu'il est exposé à la lumière, tandis que cette réduction n'a lieu dans l'obscurité qu'avec le concours de la chaleur (1).

**105. Composition de la matière noire résultant de l'action de la lumière sur le chlorure d'argent.** — Nous venons de voir qu'une couche de chlorure d'argent, lorsqu'elle est exposée à la lumière, n'est altérée qu'à sa

---

(1) MELDOLA. — *Cantor lectures*, 1891.

surface seulement. Il s'ensuit que, quelque mince que soit cette couche, elle contiendra toujours une grande quantité de chlorure non décomposé par rapport à la quantité de chlorure altéré. Si l'on pouvait séparer ce chlorure altéré de celui qui ne l'est pas, il serait facile ensuite de l'analyser et d'en reconnaître la composition. Or, si l'on essaie d'isoler le chlorure noirci en dissolvant le chlorure normal, on décompose toujours ce chlorure noirci en chlorure normal qui se dissout et en argent métallique qui reste comme résidu de l'opération. C'est bien une véritable décomposition et non pas seulement une séparation de corps mélangés que les dissolvants du chlorure d'argent ont opérée. En effet, si l'on fait agir l'acide azotique à froid sur le chlorure d'argent noirci, il ne dissout rien, tandis qu'il attaque vigoureusement le résidu que laissent les dissolvants du chlorure d'argent.

Ne pouvant pas isoler le chlorure noirci pour l'analyser, on en est réduit à faire certaines hypothèses sur sa composition et à examiner si ces hypothèses sont confirmées par les faits.

Le chlorure d'argent noirci contenant manifestement moins de chlore que le chlorure blanc, doit consister, soit en un sous-chlorure plus ou moins riche en chlore, soit en argent métallique,

suivant que la décomposition du chlorure a été partielle ou intégrale. Examinons ces deux cas :

**106. Théorie de la décomposition intégrale.** — MM. Davanne et Girard ayant constaté que le chlorure d'argent insolé se dissout dans l'acide azotique, ont cru pouvoir en conclure que la matière noircie consiste en argent métallique (1). La lumière décomposerait donc complètement une partie du chlorure d'argent en ses éléments. Mais il faut remarquer, cependant, que le chlorure d'argent noirci n'est attaqué que si l'acide azotique est concentré et agit à chaud, et même, dans ce cas, une partie seulement de la matière noircie se dissout. L'acide concentré, en agissant à froid, n'a aucune action sur le chlorure noirci alors que, dans ces conditions, il dissout immédiatement l'argent métallique. Ajoutons que le chlorure d'argent noircit aussi vite à la lumière lorsqu'il est recouvert d'une couche d'acide azotique que lorsqu'il est en suspension dans l'eau. On ne peut donc pas admettre que le chlorure noirci consiste exclusivement en argent métallique (2).

---

(1) *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, t. LVIII, p. 680.

(2) On a cherché à expliquer cette résistance à l'action de l'acide azotique, en supposant que la matière



D'après M. Güntz, cependant, le produit qui résiste à l'action de l'acide azotique ne serait que transitoire et, par une insolation suffisamment prolongée, on obtiendrait, comme résultat final de l'action de la lumière, de l'argent métallique (1). Une couche de chlorure d'argent exposée à la lumière se composerait donc de trois couches superposées : la première d'argent métallique, la deuxième de sous-chlorure d'argent, la troisième de chlorure d'argent inaltéré.

Toutefois l'analyse d'une masse de chlorure d'argent qui avait été exposée à la lumière, sous l'eau, pendant six mois, ne nous a jamais donné la moindre trace d'argent métallique soluble dans l'acide azotique à froid. En exposant à la lumière, pendant le même temps, du chlorure d'argent sous l'acide azotique, le chlorure s'est coloré sans qu'il se soit dissout dans l'acide la moindre trace d'argent.

**107. Théorie de la décomposition incomplète.** — Si le produit de la réduction du chlorure d'argent par la lumière n'est pas de l'argent métallique, ce doit être nécessairement un sous-chlorure. Aussi, dans la théorie qui a prévalu

---

noircie était formée d'argent à l'état passif (Gutherie). Mais c'est là une hypothèse purement gratuite.

(1) *Comptes-rendus de l'Ac. des Sc.*, du 15 juillet 1891.

jusque dans ces derniers temps, on a admis que la lumière déchlorure partiellement une partie de la masse de chlorure d'argent et donne lieu à une petite quantité de sous-chlorure  $\text{Ag}^2\text{Cl}$  noyé dans la masse du chlorure.

Pour d'autres chimistes, la composition du chlorure noirci serait représentée par les formules  $\text{Ag}^4\text{Cl}^3$  <sup>(1)</sup> ou  $\text{Ag}^3\text{Cl}^2$  <sup>(2)</sup>.

Si l'action de la lumière sur le chlorure d'argent donne lieu à un sous-chlorure défini, ce composé doit pouvoir se préparer chimiquement et les propriétés du corps ainsi obtenu doivent être identiques à celles du chlorure noirci. Malheureusement les chimistes ne paraissent pas avoir obtenu jusqu'ici un sous-chlorure d'argent de composition constante. En chlorurant un sous-sel d'argent tel que le citrate argenteux, on obtient bien un produit de composition  $\text{Ag}^2\text{Cl}$  <sup>(3)</sup> mais tout porte à croire, qu'au lieu d'être une véritable combinaison chimique, c'est un simple mélange d'argent et de chlorure d'argent. En effet, ce produit traité par l'acide azotique se dissout partiellement même à froid et laisse un

<sup>(1)</sup> VON BIBRA. — *Journal für pr. Chem.*, 122, 39 ; *Berichte der deutschen Chem.*, p. 741.

<sup>(2)</sup> RICHE. — *Traité de chimie*.

<sup>(3)</sup> WHÖHLER. — *Ann. Phys. Chim.*, 119, 497.

résidu de chlorure d'argent. En tout cas, cette action de l'acide azotique sur le produit obtenu chimiquement le différencie nettement du chlorure insolé et rend impossible une assimilation entre les deux classes de produits.

Il paraîtrait de plus, d'après le D<sup>r</sup> Newbury, que le citrate argenteux, obtenu par une réduction plus ou moins profonde du citrate argenti-que, donne, par la chloruration, un produit contenant des proportions variables de chlore et d'argent. Le produit obtenu chimiquement n'aurait donc pas une composition définie.

Tout récemment cependant, M. Güntz, est parvenu à préparer un sous-chlorure d'argent en partant d'un sous-fluorure parfaitement défini  $\text{Ag}^2\text{Fl}$  (1). Le composé ainsi obtenu paraît être comparable au chlorure d'argent noirci car, comme lui, il n'est pas attaqué par l'acide azotique étendu. A chaud, l'acide concentré le décompose et laisse un résidu de chlorure d'argent qui retient toujours une plus ou moins grande quantité de sous-chlorure.

D'après les expériences de M. Güntz, la formation du sous-chlorure d'argent par la lumière exige une absorption de  $28^{\text{cal}},7$ . Ce résultat

---

(1) *Comptes-rendus de l'Ac. des Sc.*, du 20 avril 1891.

montre que la lumière produit un travail considérable en effectuant la décomposition du chlorure d'argent (1).

**108. Théorie des photo-sels.** — Nous avons vu que M. Carey-Lea a obtenu par la réduction partielle du bromure d'argent des combinaisons de bromure et de sous-bromure qui ont toutes les propriétés du bromure d'argent modifié par la lumière (§ 13). Attribuant à l'image visible la même origine qu'à l'image latente, — et suivant d'ailleurs en cela les partisans de la théorie chimique, — il suppose que le chlorure noirci est un *photo-chlorure*, c'est-à-dire une combinaison du chlorure d'argent normal avec une quantité variable et toujours très faible de sous-chlorure.

Entre autres procédés de réduction partielle du chlorure d'argent donnant naissance à un photo-chlorure, nous citerons le suivant :

On dissout du chlorure d'argent dans l'ammoniaque et l'on ajoute à la dissolution du sulfate ferreux. Il se forme aussitôt un précipité noir composé de photo-chlorure d'argent, de sesquioxyde de fer et d'argent métallique. Ce précipité est traité par l'acide sulfurique pour dissoudre le sesquioxyde de fer, puis par l'acide azotique

---

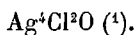
(1) *Comptes-rendus de l'Ac. des Sc.*, du 25 mai 1891.

pour éliminer l'argent et enfin par l'acide chlorhydrique pour enlever toute trace de fer.

Le composé ainsi obtenu présente toutes les propriétés du chlorure insolé. Comme lui, il est décomposé à la longue par l'ammoniaque et résiste parfaitement à l'action de l'acide azotique.

Les expériences de M. Carey-Lea tendent donc à prouver que les photo-sels qu'il a obtenus sont bien identiques au produit de l'action de la lumière sur le chlorure d'argent.

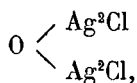
**109. Théorie de l'oxychlorure.** — Nous avons dit qu'il était impossible de dissoudre le chlorure d'argent non altéré par la lumière sans décomposer en argent et chlorure d'argent le produit de l'insolation (§ 105). Cependant, M. Hodgkinson prétend avoir pu isoler le chlorure noirci en faisant digérer pendant plusieurs mois la masse de chlorure insolé dans une solution de chlorure de lithium. Le résidu laissé par ce dissolvant serait exclusivement composé, d'après M. Hodgkinson, de chlorure noirci. Or, l'analyse de ce résidu a montré que sa composition répondait à la formule suivante :



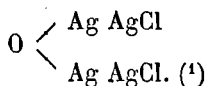

---

(<sup>1</sup>) D'après BARETON-BAKER, la formule de l'oxychlorure serait  $\text{Ag}^2\text{ClO}$  (*Phot. News*, 23 sept. 1892).

Le chlorure noirci serait donc un oxychlorure d'argent résultant, soit de la combinaison de deux molécules de sous-chlorure d'argent à un atome d'oxygène :



soit de la substitution d'un atome d'oxygène à deux atomes de chlore dans quatre molécules de chlorure d'argent :



**110.** — Bien avant les expériences de M. Hodgkinson, Sahler avait remarqué que le chlorure d'argent noircit plus rapidement dans l'oxygène que dans l'azote et il avait conclu de ce fait que le chlorure d'argent noirci contient de l'oxygène.

Hunt en 1854 (2) avait aussi constaté directement l'absorption de l'oxygène de l'air par le chlorure insolé. Mais son expérience ne peut être considérée comme concluante parce qu'il opérerait en présence de l'eau (§ 100). On a aussi fait observer, en faveur de la théorie de l'oxychlorure,

(1) *Phot. News*, 17 juin 1887.

(2) HUNT. — *Researches on light*, p. 81.

que le chlorure d'argent noirci dégage 1 % environ d'oxygène quand on le chauffe après l'avoir bien séché. Enfin remarquons que les chlorures de cuivre et de thallium, analogues du chlorure d'argent, donnent à la lumière un oxychlorure (1).

Certaines expériences, cependant, infirment la théorie de l'oxychlorure car elles montrent que le chlorure d'argent peut noircir dans une atmosphère d'hydrogène (Hitchcock), dans un liquide hydrocarboné tel que la benzine (Guthrie) (2) ou dans le tétrachlorure de carbone (Richardson (3), Carey-Lea) (4), c'est-à-dire dans des conditions où il ne peut pas absorber d'oxygène.

D'ailleurs un courant d'hydrogène sec en passant sur le chlorure d'argent noirci chauffé au point de fusion du chlorure, ne lui enlève pas d'oxygène car il ne se forme aucune trace de vapeur d'eau (Richardson) (5).

(1) D'après Hodgkinson, le chlorure d'argent noircit très rapidement en présence du peroxyde d'hydrogène (*Phot. News*, xxxi, 370).

(2) *American chemical journal* xi, 474 ; *British journal of Phot.* 1890, p. 8.

(3) *British journal of Phot.*, xxxii, p. 393 ; *American journal of science* [3], 38.

(4) *Proceedings of the chemical Society* 1891.

(5) *American journal of science* (38, 356-361).

**111. Action de la lumière sur les composés organiques de l'argent.** — Certains corps de la chimie organique, en dehors de leurs propriétés sensibilisatrices, jouent un rôle important dans les procédés de photocopie parce qu'ils forment, avec l'argent, des composés qui éprouvent un changement de couleur sous l'action de la lumière. Ainsi les substances à base de cellulose telles que le papier, les étoffes, etc., lorsqu'elles sont imprégnées d'azotate d'argent, noircissent rapidement à la lumière et principalement sous l'influence des rayons très réfrangibles.

Avec la gélatine, la gomme, l'albumine, l'argent forme de véritables sels qui se comportent de même. L'albuminate d'argent, comme le chlorure, prend immédiatement naissance quand on verse une solution d'azotate d'argent dans de l'albumine. Il se précipite alors une masse blanche caillébotée, qui devient rouge brique et se fonce de plus en plus par une exposition à la lumière. Il est probable que l'albuminate de protoxyde d'argent passe alors à l'état d'albuminate de sous-oxyde ; mais la composition exacte des produits argentico-organiques, et à plus forte raison celle des produits résultant de l'action de la lumière sur eux, sont encore inconnues.



**112. Différents procédés de photocopie aux composés halogènes de l'argent.** 1° *Papier salé.* — Une feuille de papier ordinaire est plongée successivement dans une solution d'un chlorure alcalin puis dans un bain d'azotate d'argent; il se forme, par double décomposition, dans la texture même du papier, du chlorure d'argent et un azotate alcalin. Le chlorure d'argent ainsi formé noircit à la lumière grâce à la présence dans le papier d'une faible quantité d'azotate d'argent qui agit comme sensibilisateur. Dans ce cas nous savons que la lumière décompose intégralement une partie du chlorure d'argent et donne, en outre de la matière noircie, de l'argent métallique (§ 104). De plus, le composé organique formé par l'action de l'azotate d'argent sur le papier noircit également sous l'influence de la lumière.

On voit donc que du papier préparé comme nous venons de l'indiquer, donnera des photocopies directement visibles.

2° *Papier albuminé.* — Les images obtenues par le procédé au papier salé manquent généralement de vigueur et de netteté parce qu'elles sont formées dans toute l'épaisseur de la pâte d'un papier qui est toujours plus ou moins rugueux. On obtient des résultats plus satisfai-

sants en localisant l'image dans une couche mince d'une matière colloïde étendue à la surface du papier. En particulier les couches d'albumine donnent des images très vigoureuses et très nettes.

- Pour préparer le papier sensible albuminé, on recouvre une feuille de papier ordinaire d'une couche d'albumine contenant du chlorure d'ammonium, puis on fait flotter ce papier à la surface d'un bain d'azotate d'argent assez riche pour que le chlorure d'argent se forme immédiatement dans la couche d'albumine, avant que le chlorure d'ammonium ait eu le temps de se dissoudre dans le bain. Le papier ainsi traité se trouve alors recouvert d'une couche d'albumine contenant du chlorure d'argent, de l'azotate d'argent, et de l'albuminate d'argent. Sous l'influence de la lumière, d'une part, le chlorure d'argent est décomposé en argent métallique et en chlorure noirci, grâce à l'azotate d'argent qui agit comme sensibilisateur (§ 104), et, d'autre part, l'albuminate d'argent est réduit à l'état d'albuminate de sous-oxyde en prenant une teinte rouge brique (§ 111). On obtiendra donc, en définitive, avec ce papier sensible albuminé, des images se dessinant en rouge foncé.

- Si le papier sensible est exposé aux vapeurs

ammoniacales un peu avant l'insolation, la réduction des sels d'argent est accélérée et le papier noircit très rapidement. Cela tient à la neutralisation, par l'ammoniaque, de l'acide azotique qui se forme lorsque la lumière agit sur le chlorure d'argent (§ 100) et qui tend à arrêter la déchloruration du chlorure d'argent (§ 101).

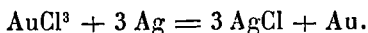
3° *Papier émulsionné*. — Au lieu de sensibiliser le papier par deux opérations successives, comme nous l'avons indiqué, on peut le recouvrir d'une émulsion contenant le composé sensible tout formé. C'est ainsi que l'on obtient des images par noircissement direct avec des émulsions au collodio-chloruré et au gélatino-chlorure d'argent étendues sur du papier, du verre ou n'importe quel autre support.

**113. Virage.** — Lorsque la lumière a dessiné l'image sur le papier sensible, il resterait à dissoudre les sels d'argent non altérés afin que l'épreuve soit fixée et puisse supporter impunément l'action de la lumière. Ce fixage se ferait dans un bain d'hyposulfite de sodium qui dissoudrait le chlorure d'argent non altéré et précipiterait l'argent du chlorure et de l'albuminate noircis par la lumière (§ 105). Mais l'image ainsi obtenue, formée uniquement d'argent métallique, aurait un ton rouge peu agréable. Pour lui donner une

teinte plus en rapport avec nos goûts, et pour la rendre plus vigoureuse, il faut, avant de la fixer, lui faire subir l'opération du virage. Virer une épreuve, c'est déposer à sa surface un métal tel que l'or ou la platine, qui se substitue en partie à l'argent de l'épreuve.

Le virage à l'or est le plus généralement employé ; il donne des images d'un ton violet, tirant d'autant plus sur le bleu noir que la quantité d'or déposé est plus considérable.

La substitution de l'or à l'argent se fait en immergeant l'épreuve dans une solution de chlorure aurique :

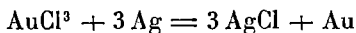


Le chlorure aurique étant déliquescent, on emploie de préférence le chlorhydrate de chlorure aurique ( $\text{AuCl}^3\text{HCl}$ ) ; ce sel a l'avantage de bien se conserver à l'état cristallisé. Mais les solutions de ce sel sont fortement acides, et si on les employait sans les neutraliser, l'acide chlorhydrique chlorurerait l'argent de l'épreuve et les faibles demi-teintes de l'image seraient rongées. La neutralisation de l'acide chlorhydrique s'effectue à l'aide d'un sel alcalin tel que la craie (carbonate de chaux) ou l'acétate de sodium. Dans ce dernier cas, il se forme, dans le bain de virage,

un chlorure double d'or et de sodium et de l'acide acétique (1). On reconnaît que le sel est neutralisé lorsque la solution, de jaune qu'elle était, devient incolore. Ce résultat est obtenu en plusieurs heures à la température ordinaire et au bout de quelques minutes si l'on porte le liquide à l'ébullition.

On peut aussi préparer des bains de virage avec des chlorures doubles d'or et de potassium ( $\text{KAuCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou d'or et de sodium ( $\text{NaAuCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ces composés peuvent être considérés comme des sels de potassium et de sodium de l'acide chloro-aurique  $\text{HAuCl}_4$ ; ce sont donc des chloro-aurates.

**114.** — La formule



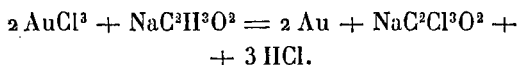
montre qu'un atome d'or se substitue à trois atomes d'argent. Le volume d'un atome d'or

---

(1) D'après certains auteurs, le sel alcalin ajouté au virage n'aurait pas seulement pour effet de neutraliser l'acide chlorhydrique, mais il réduirait aussi le chlorure aurique à l'état de chlorure aureux, et la substitution de l'or à l'argent se ferait entre ce chlorure aureux et l'argent de l'épreuve. Nous ne pensons pas cependant qu'il en soit ainsi, car le chlorure aureux est trop peu stable pour exister dans les bains de virage et, en tout cas, comme il est insoluble dans l'eau, il se précipiterait aussitôt formé.

étant à peu près trois fois plus faible que le volume de trois atomes d'argent <sup>(1)</sup>, on comprend que l'image diminue beaucoup d'intensité dans le bain de virage. Aussi, recommande-t-on toujours de pousser le tirage de l'épreuve au-delà du point où l'image paraît harmonieuse. L'épreuve ainsi surexposée a un aspect uniforme par suite de la coloration des clairs et de l'empatement des parties très foncées, mais elle s'éclaircit et acquiert de la vigueur dans le virage.

D'ailleurs l'image ne diminue pas d'intensité autant que semble l'indiquer le raisonnement que nous venons de faire, car, en outre de l'or substitué à l'argent, il y a aussi précipitation directe d'or sur l'image grâce à l'action réductrice de l'albumine, d'une part, et grâce au sel alcalin à acide faible qui a servi à neutraliser le bain, d'autre part. C'est ainsi que l'acétate de sodium précipite de l'or sur l'image et donne du trichloracétate de sodium et de l'acide chlorhydrique :




---

(1) On a :

$$\frac{\text{vol. 3 at. Ag}}{\text{vol. 1 at. Au}} = 3 \frac{\text{dens. Ag} \times \text{poids at. Au}}{\text{dens. Au} \times \text{poids at. Ag}} = 3,06$$

L'acide chlorhydrique, ainsi formé, déplace ensuite l'acide acétique de l'acétate de sodium.

Si l'épreuve contient de l'azotate d'argent lorsqu'elle est immergée dans le virage, ce sel précipite aussi sur l'image de l'or à l'état d'oxyde. On s'explique ainsi pourquoi le virage est très rapide lorsque les épreuves n'ont été que légèrement lavées au sortir du châssis-presse. La réaction de l'azotate d'argent sur le chlorure aurique donne de l'oxyde d'or violet, du chlorure d'argent et des acides azotique et chlorhydrique. Les acides ainsi formés déplacent ensuite l'acide moins énergique du sel alcalin. Il en est de même de l'acide azotique qui prend naissance pendant l'exposition du papier sensible à la lumière (§ 42).

**115.** — La nature du sel alcalin ajouté au sel d'or et la plus ou moins grande quantité d'azotate d'argent contenu dans le papier au moment du virage, en faisant varier la rapidité de la substitution et de la précipitation de l'or, contribuent à communiquer à l'image des tons différents. Si le virage est lent, l'image est plutôt rouge, tandis qu'elle tend vers le bleu si le dépôt d'or s'effectue rapidement.

**116.** — Le bain de virage s'appauvrit non seulement parce qu'il dépose de l'or sur les

épreuves, mais aussi parce qu'il se charge de matières organiques, principalement d'albumine, dont l'effet est de réduire le sel d'or et de précipiter ce métal sur les parois des vases.

**117.** — Après avoir été virée, l'épreuve est lavée, puis fixée dans un bain d'hyposulfite de sodium. Ce bain fixateur dissout non seulement les sels d'argent non réduits par la lumière, mais aussi le chlorure d'argent produit par le virage. Ce chlorure se manifeste souvent pendant le virage par un dépôt blanc que l'on aperçoit principalement sur les parties foncées de l'image. Enfin, l'hyposulfite de sodium décompose les matières noircies par la lumière en donnant du chlorure d'argent, qui se dissout, et de l'argent métallique (§ 105). C'est la précipitation de cet argent pendant le fixage qui redonne à l'épreuve une légère teinte rouge.

**118.** — Pour virer les papiers sensibles émulsionnés on emploie souvent des bains contenant à la fois le sel d'or et l'hyposulfite de sodium afin de virer et fixer les épreuves en une seule opération. Le premier effet de ce bain mixte est de dissoudre le chlorure d'argent non altéré et de décomposer le chlorure d'argent noirci ; aussi l'image prend-elle tout d'abord une teinte rouge. Bientôt, cependant, l'or se dépose sur



l'épreuve et lui donne un ton de plus en plus foncé. Le chlorure d'argent qui se forme alors, par la substitution de l'or à l'argent, est évidemment dissous au fur et à mesure de sa production.

Mais ces bains, qui virent et fixent simultanément, doivent être condamnés, car, au lieu de déposer exclusivement de l'or, sur les épreuves, ils y précipitent aussi du sulfure d'or dont la présence dans les épreuves est très préjudiciable à la stabilité des images. On prépare, en effet, ces bains mixtes en ajoutant une solution de chlorure d'or à une solution d'hyposulfite de sodium en excès. Or, dans ces conditions, il se forme, en même temps que de l'hyposulfite double d'or et de sodium (sel de Gélis et Fordos), de l'acide sulfureux, du soufre, et des acides pentathionique, tétrathionique et trithionique, qui sont tous éminemment sulfurants. Il serait donc plus prudent de préparer d'abord du sel de Gélis et Fordos à l'état de pureté, puis de le dissoudre dans une solution d'hyposulfite de sodium <sup>(1)</sup>.

Les sels de plomb que l'on ajoute quelquefois aux bains mixtes pour précipiter les acides du

---

(1) MATHET. — *Leçons de Chimie photographique*, p. 576.

soufre donnent avec l'hyposulfite de sodium un sel double qui dépose sur l'image du sulfure de plomb. La décomposition de l'hyposulfite double de sodium et de plomb donne aussi de l'acide sulfurique libre dont la présence dans le bain est nuisible puisqu'il décompose les hyposulfites avec précipitation de soufre.

Les sulfocyanures retardent la décomposition des hyposulfites et par suite rendent les bains plus stables.

L'alun, que l'on emploie quelquefois pour durcir la couche colloïde, décompose les hyposulfites comme le font les acides; l'emploi de l'alun dans les bains mixtes n'est donc pas à recommander (1).

---

(1) VALENTA. — *Phot. Correspondenz*, XXIX.

## CHAPITRE VII

---

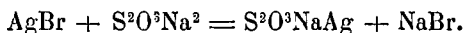
### FIXAGE, RENFORCEMENT, AFFAIBLISSEMENT, TRAITEMENT DES RÉSIDUS

**119.** — Dans tous les procédés aux composés halogènes de l'argent, il est nécessaire, lorsque l'image est développée, de dissoudre le composé halogène qui n'a pas été réduit par le révélateur. Cette opération a pour but de fixer l'image en empêchant le composé sensible d'être coloré par l'action ultérieure de la lumière, et de rendre les clichés transparents afin qu'ils puissent être tirés en positifs ou de donner aux blancs des épreuves tout l'éclat qu'ils doivent présenter.

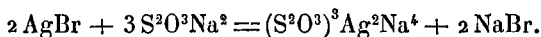
**120. Fixage à l'hyposulfite de sodium.** — Le cliché, après avoir été développé, est lavé pour entraîner le révélateur qu'il retient, puis il est immergé dans une solution d'hyposulfite de

sodium (1). Le bromure d'argent est alors décomposé : il se forme de l'hyposulfite double d'argent et de sodium, et du bromure de sodium.

Si l'hyposulfite de sodium est en excès, l'hyposulfite double contient le même nombre d'atomes de sodium que d'argent :



Si, au contraire, le bromure d'argent est en excès, l'hyposulfite double contient deux fois plus de sodium que d'argent :



Le premier de ces sels doubles est soluble dans les solutions d'hyposulfite de sodium et dans l'eau, tandis que le second est peu soluble dans les solutions d'hyposulfite de sodium et complètement insoluble dans l'eau. Comme il faut pouvoir éliminer intégralement l'hyposulfite de sodium des couches photographiques, il est de toute nécessité d'éviter la formation de cet hyposulfite insoluble qui ne peut être entraîné par des lavages. On est donc conduit à toujours

---

(1) Depuis que M. Schützenberger a découvert un acide moins oxygéné que l'acide hyposulfureux, il serait plus rationnel d'appeler l'hyposulfite de sodium du thiosulfate de sodium.

fixer les couches photographiques en présence d'un grand excès d'hyposulfite de sodium.

L'existence de ces deux hyposulfites doubles est démontrée par les expériences suivantes :

1° Si l'on verse une solution d'azotate d'argent dans un excès de solution d'hyposulfite de sodium, il se forme, tout d'abord, un précipité blanc qui se dissout en agitant le mélange. Mais si une solution d'hyposulfite de sodium est versée dans un excès d'azotate d'argent, on obtient un précipité jaune qui passe au brun, puis au noir, et reste insoluble.

2° Une plaque préparée au collodion humide est immergée, après le bain d'argent, dans une solution très concentrée d'hyposulfite de sodium, tandis qu'une autre plaque préparée de même est plongée dans un bain fixateur très faible. Dans ces conditions, la première plaque devient parfaitement transparente tandis que la deuxième se recouvre d'un dépôt noir formé par le sel insoluble.

La décomposition du bromure d'argent par l'hyposulfite de sodium absorbe —  $17^{\text{cal}},3$ . Or, lorsque l'hyposulfite d'argent résultant de cette décomposition se dissout dans l'hyposulfite de sodium pour donner le sel double, il se dégage  $+ 17^{\text{cal}},4$ , on s'explique donc que la réaction en question puisse tout juste se produire (1).

---

(1) FOGH. — *Comptes-rendus de l'Ac. des Sc.*, 31 mars 1890.

**121.** — Le débromurage doit se faire, de préférence, à l'abri de la lumière. Si, en effet, la plaque était exposée au jour après le développement, la gélatine s'insolubiliserait (§ 153) et la pénétration de l'hyposulfite dans la couche devenant plus difficile, le débromurage serait très long. De plus, la formation de l'hyposulfite double insoluble — dont la présence dans les couches photographiques est si nuisible — est favorisée par l'action de la lumière.

Si une plaque a été développée dans un bain très alcalin et si elle n'a pas été suffisamment lavée avant le fixage, l'alcali qu'elle contient décompose l'hyposulfite double d'argent et de sodium et un dépôt très ténu d'argent recouvre la plaque d'un voile verdâtre.

**122.** — Après le fixage, on doit laver abondamment les plaques photographiques pour éliminer aussi complètement que possible les sels qui s'y trouvent. Sans cette précaution, l'hyposulfite se décomposerait à la longue sous l'influence de la lumière, de la matière organique et peut-être même des vapeurs acides de l'air. Cette décomposition mettrait en liberté du soufre qui sulfurerait l'argent déposé et affaiblirait ainsi l'image métallique en diminuant la transparence des clichés.

Dans le cas des épreuves sur papier, les blancs jaunissent à la longue parce que l'hyposulfite double d'argent et de sodium que contiennent toujours les épreuves, est décomposé en donnant naissance à du sulfure d'argent qui colore de plus en plus l'image.

Pour éliminer complètement l'hyposulfite des clichés, on se contente, en général, d'une immersion de plusieurs heures dans l'eau pour les clichés à la gélatine et d'un simple lavage à l'eau courante pour les clichés au collodion.

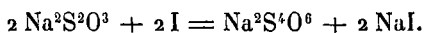
Quant aux épreuves sur papier, il est très important, pour la conservation de l'image, de prolonger davantage les lavages. Cependant, il résulterait des expériences de MM. Grundy et Haddon que l'élimination de l'hyposulfite de sodium et des hyposulfites doubles est aussi complète que possible au but de 10 minutes de lavage à l'eau courante. Ces chimistes ont opéré sur des feuilles de papier sensible qu'ils fixaient sans les avoir exposées à la lumière. Après le fixage, les feuilles de papier étaient lavées pendant plus ou moins longtemps, puis analysées pour doser les quantités de soufre et d'argent qu'elles retenaient. On a trouvé ainsi qu'après un lavage de 10 minutes, il se trouvait, par décimètre carré de papier, 0<sup>sr</sup>,00084 de soufre

et 0<sup>sr</sup>,00069 d'argent. Or, un lavage prolongé pendant 19 heures ne diminuait pas ces nombres (1);

On a proposé divers procédés pour détruire l'hyposulfite de sodium qui reste dans les clichés et dans les épreuves. Ces procédés sont presque tous basés sur l'oxydation de l'hyposulfite et sa transformation en bisulfate de sodium.

C'est ainsi qu'agit, par exemple, l'eau de Javel dont les propriétés oxydantes sont dues au chlore qu'elle contient. Le bisulfate de sodium résultant de l'oxydation de l'hyposulfite est facilement éliminé par des lavages et, en tout cas, sa présence dans les couches photographiques ne serait pas nuisible car c'est un composé très stable,

On a aussi proposé de transformer l'hyposulfite de sodium en tétrathionate. A cet effet, on plonge les épreuves dans une solution faible d'iode dans l'iodure de potassium :



Pour s'assurer que les lavages ont éliminé tout l'hyposulfite de sodium soluble, on prélève une partie des dernières eaux de lavage et on y verse deux gouttes d'iodure d'amidon bleu. Si

---

(1) *Photographic News*, 18 août 1893.



l'eau soumise à l'essai ne contient pas de matière oxydable, l'iodure d'amidon n'est pas décomposé et colore immédiatement le liquide. Mais si l'eau renferme encore de l'hyposulfite de sodium, celui-ci décompose l'iodure d'amidon et ce n'est qu'après une certaine addition du réactif, lorsque tout l'hyposulfite de sodium a été détruit, que la coloration bleue apparaît. La réaction qui a lieu entre l'iode de l'iodure d'amidon et l'hyposulfite de sodium est celle que nous avons indiquée ci-dessus.

**123. Autres procédés de fixage.** — M. Spiller a proposé de remplacer l'hyposulfite de sodium par l'hyposulfite d'ammoniaque dont l'élimination est plus facile (1).

Le capitaine Abney a montré que le sulfite de sodium pouvait être utilisé pour fixer les épreuves sur papier quoiqu'il dissolve le chlorure d'argent bien moins facilement que l'hyposulfite (2).

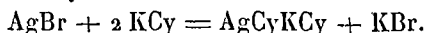
**124.** — Dans les procédés au collodion, on dissout presque toujours l'iodure et le bromure d'argent par le cyanure de potassium. Ce sel, comme l'hyposulfite de sodium, donne, avec

---

(1) *Phot. journal*, 10 janvier 1868.

(2) *Phot. News*, 30 août 1872.

les composés halogènes de l'argent, un sel double :



Le cyanure double ainsi formé étant soluble dans la solution de cyanure de potassium, le bromure d'argent est bien éliminé de la plaque.

Ce mode de fixage ne peut être employé dans le procédé au gélatino-bromure d'argent : d'une part, en effet, le cyanure de potassium ramollit la gélatine et la détacherait de son support, d'autre part, il attaque un peu l'argent, et cette action pourrait entraîner la perte du cliché étant donnée la difficulté de se débarrasser du fixateur par des lavages lorsqu'il a pénétré dans une matière aussi spongieuse que la gélatine.

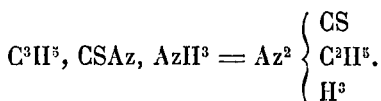
**125** — Le sulfocyanure d'ammonium a été recommandé pour fixer les épreuves positives <sup>(1)</sup> ; mais Liesegang a montré que ce sel ne pouvait être utilement employé, car le sulfocyanure d'argent formé est précipité par l'eau des lavages.

**126.** — Tout récemment, M. Liesegang a recommandé, pour dissoudre le chlorure d'argent des épreuves positives, une substance organique :

---

(1) MEYNIER. — *Bulletin de la Société Fr. de Phot.* 1863.

la thiosinnamine ou allylsulfo-urée ou allylsulfo-carbamide. On obtient ce composé en mélangeant l'huile de moutarde, ou sulfocyanate d'allyle ( $C^3H^5$ , CSAz) avec de l'ammoniaque. Ce mélange, en cristallisant, donne la thiosinnamine :



Une solution à 1 % de thiosinnamine suffit pour fixer en quelques minutes les épreuves au chlorure d'argent. Le bromure et l'iodure d'argent se dissolvent beaucoup plus difficilement dans la thiosinnamine que le chlorure.

Tandis que l'hyposulfite de sodium est décomposé par les acides, la thiosinnamine, au contraire, n'est altérée que par les alcalis. Valenta a constaté, en effet, que si l'on verse un liquide alcalin dans une solution de chlorure d'argent dans la thiosinnamine, il se produit un précipité noir de sulfure d'argent (1).

**127. Renforcement des clichés.** — Si le cliché, une fois fixé, ne présente pas des contrastes assez intenses, on peut le renforcer en lui faisant subir certains traitements qui ont pour effet de

---

(6) *Phot. News*, 15 septembre et 3 novembre 1893.

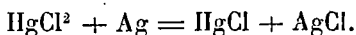
juxtaposer ou de substituer à chaque molécule d'argent de l'image une ou plusieurs molécules d'un composé très opaque.

Dans les procédés au collodion, on renforce l'image en continuant, en quelque sorte, le développement. De nouvelles molécules d'argent sont déposées sur les molécules déjà précipitées et l'image gagne ainsi en opacité (§ 48).

On peut, à la rigueur, opérer de même avec les clichés au gélatino-bromure d'argent, mais ce mode de renforcement présente alors de graves inconvénients. En effet, s'il reste des traces d'hyposulfite de sodium dans la couche, il se formera nécessairement de l'hyposulfite double insoluble d'argent et de sodium quand on plongera le cliché dans un bain contenant une notable quantité d'azotate d'argent (§ 120). Cet hyposulfite étant brun-jaunâtre, colorera tout le cliché; de plus, la gélatine formera avec l'azotate d'argent des combinaisons argentic-organiques qu'il sera très difficile d'éliminer et qui, en noircissant à la lumière voileront aussi toute la plaque. Il vaut donc mieux renoncer à ce mode de renforcement et opérer comme nous allons l'indiquer :

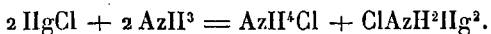
**128.** — Le cliché à renforcer est plongé tout d'abord dans une solution de chlorure mercuri-

que. Ce sel passe à l'état de chlorure mercureux en perdant la moitié de son chlore qui se porte sur l'argent de l'image et le transforme en chlorure d'argent :



Le chlorure mercureux et le chlorure d'argent sont tous deux blancs, de sorte que ce premier bain a pour effet de blanchir le cliché. Après avoir été retirée du bain, la plaque est lavée abondamment puis elle est traitée par l'un des procédés suivants :

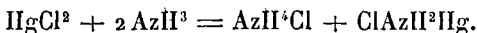
1° On peut la plonger dans une solution très diluée d'ammoniaque. L'action de cet alcali est double : d'une part, il dissout le chlorure d'argent, et, d'autre part, il forme avec le chlorure mercureux un composé ammoniacé : le chlorure de mercurammonium :



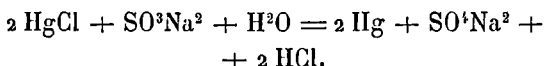
Ce composé est d'un noir très opaque et, en se substituant à l'argent de l'image, il intensifie le cliché.

Si l'on n'avait pas soin de bien laver le cliché au sortir du premier bain, le chlorure mercurique, non éliminé, formerait, dans le bain ammo-

niacal, un précipité blanc de mercurammonium :

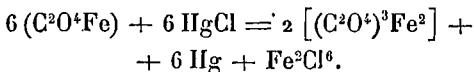
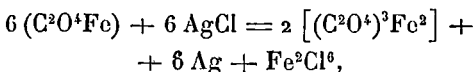


2° La solution ammoniacale peut être remplacée par un bain de sulfite de sodium. Ce sel dissout le chlorure d'argent et réduit le chlorure mercurieux à l'état métallique :



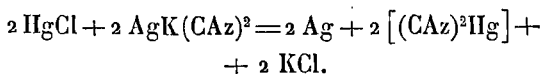
Le dépôt de mercure noir, qui se substitue à l'argent, intensifie le cliché.

3° Si, au sortir du bain de mercure, la plaque est traitée par le révélateur normal à l'oxalate ferreux, le chlorure d'argent est réduit à l'état d'argent et le chlorure mercurieux à l'état de mercure. Ce métal, en s'amalgamant à l'argent, renforce le cliché :



4° Enfin, on peut encore traiter la plaque chlorurée par une solution de cyanure double d'argent et de potassium. Cette solution s'obtient en versant une solution de cyanure de

potassium dans une solution d'azotate d'argent jusqu'à ce que le précipité, qui se forme tout d'abord, soit presque complètement redissous. Le chlorure mercurieux décompose le cyanure double et il se précipite de l'argent qui vient augmenter l'opacité de l'image (1).



129. — On peut remplacer le bichlorure de mercure par le bi-iodure de mercure et, dans ce cas, on a l'avantage de pouvoir opérer le renforcement en une seule opération. Pour préparer le bi-iodure de mercure, on verse, dans une solution de bichlorure de mercure, une solution d'iodure de potassium. Il se forme alors un précipité rouge de bi-iodure de mercure que l'on dissout en ajoutant à la liqueur une solution d'hyposulfite de sodium. D'après Eder et Ulm, on obtient, dans ces conditions, un sel double de bi-iodure de mercure et d'hyposulfite de sodium (2) :  $\text{HgI}_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2$ .

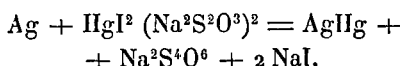
En présence de l'argent, ce composé est détruit, le mercure, mis en liberté, s'amalgame à

---

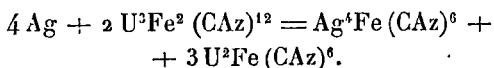
(1) MELDOLA. — *The Chemistry of Photography* (1889) p. 336.

(2) *Phot. Correspondenz*, 1882.

l'argent et renforce l'image, tandis que l'iode agit sur l'hyposulfite de sodium pour donner du tétrathionate et de l'iodure de sodium :



**130.** — Les ferricyanures agissent sur l'argent des clichés comme le bichlorure de mercure : d'une part, ils transforment l'argent en ferrocyanure d'argent et, d'autre part, ils sont ramenés, eux-mêmes, à l'état de ferrocyanures insolubles. Par exemple, avec le ferricyanure d'uranium, on a la réaction suivante :



On voit donc que l'argent du cliché est converti en un mélange de ferrocyanures d'argent et d'uranium. Ces composés, par leur coloration rouge, renforcent l'image.

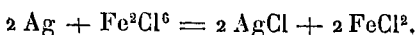
Si l'on opère avec le ferricyanure de plomb, on obtient des ferrocyanures incolores, de sorte que le renforcement de l'image n'a lieu que si l'on traite le cliché par le sulfite d'ammoniaque de manière à donner lieu à des sulfures noirs.

**131. Affaiblissement des clichés.** — Lorsqu'un cliché est recouvert d'un voile général



métallique, ou lorsqu'il a été empâté par un développement trop prolongé, on peut le rendre plus transparent en faisant disparaître une partie de l'argent qui y est déposé. A cet effet, on dissout l'argent en excès en le convertissant d'abord en chlorure, bromure, iodure ou cyanure, puis en dissolvant les composés, ainsi formés, dans l'hyposulfite de sodium.

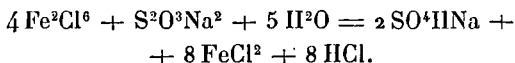
Une solution de chlorure ferrique, par exemple, convertira l'argent en chlorure :



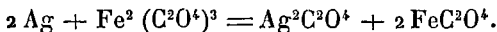
Lorsque l'on juge que l'action de cette solution est suffisante, on lave la plaque et l'on dissout le chlorure d'argent formé, dans un bain de fixage ordinaire à l'hyposulfite de sodium.

Mais cette manière indirecte de dissoudre l'argent ne permet pas de suivre les progrès de l'affaiblissement du cliché. Aussi arrive-t-il souvent, ou bien que l'on dépasse le but que l'on voulait atteindre, ou bien que l'on ne l'atteigne pas dans une première opération. On a donc cherché à produire simultanément la transformation de l'argent en sel et la dissolution de ce sel. Si, pour obtenir ce résultat, on mélangeait simplement le chlorure ferrique et l'hyposulfite de sodium, on déterminerait une réaction entre ces

deux produits et le chlorure ferrique serait converti en chlorure ferreux qui est sans action sur l'argent du cliché :

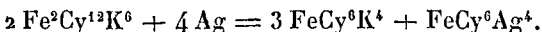


Mais, si l'on remplace le chlorure ferrique par l'oxalate ferrique, le même inconvénient ne se présente pas, car l'oxalate ferrique et l'hypo-sulfite de sodium ne réagissent pas l'un sur l'autre. L'argent de l'image est alors converti en oxalate d'argent et ce sel est dissous par l'hypo-sulfite au fur et à mesure de sa production :



Les deux opérations se faisant simultanément, on peut suivre l'affaiblissement graduel du cliché (Eder).

On peut aussi mélanger, sans inconvénients, des solutions de ferricyanure de potassium et d'hypo-sulfite de sodium. Si la plaque est plongée dans le mélange de ces solutions, l'argent est converti en cyanure d'argent qui se dissout au fur et à mesure de sa production (Farmer).



**132.** — Les procédés d'affaiblissement que nous venons d'indiquer, présentent un grave in-

convénient : ils détruisent, en effet, les demi-teintes des clichés, car les faibles dépôts d'argent qui correspondent à ces demi-teintes sont formés à la surface de la couche et sont plus exposés que les autres à l'action dissolvante des bains d'affaiblissement.

Eder a proposé un procédé d'affaiblissement des clichés qui pare à cet inconvénient : On commence par convertir tout l'argent du cliché en chlorure, puis on développe à nouveau l'image avec le révélateur à l'oxalate ferreux en arrêtant cette fois le développement avant que le cliché ne devienne trop opaque. On dissout ensuite le chlorure non réduit, par l'hyposulfite de sodium.

M. Duchauchois affaiblit les clichés en transformant l'argent en bromure, puis en exposant le cliché à la lumière. Le bromure prend alors une teinte bleue noirâtre très favorable au tirage des épreuves positives (1).

**133. Traitement des résidus.** — Les bains de fixage, en dissolvant les composés sensibles non réduits par la lumière, se chargent de quantités importantes d'argent qu'il est intéressant, par mesure d'économie, de chercher à recueillir.

1° En mettant dans les vieux bains de fixage

---

(1) *Phot. Times*, 1891.

des feuilles de zinc, cuivre, fer ou laiton, on déplace l'argent et il se forme de l'hyposulfite de zinc, de fer ou de cuivre qui se dissout, tandis que l'argent se précipite sur les feuilles métalliques à l'état de poudre noire. Ce précipité contient, en général, plusieurs impuretés dont il faut le débarrasser. A cet effet, on le dissout d'abord dans l'acide azotique et on filtre la liqueur. Il reste alors sur le filtre, du soufre, du sulfure d'argent et du charbon, provenant des impuretés du fer, du zinc ou du cuivre. Quant au liquide filtré, il renferme de l'azotate d'argent mélangé à de l'azotate de fer, de zinc ou de cuivre. Pour isoler l'argent, il faut le précipiter à l'état de chlorure par une addition d'acide chlorhydrique, puis réduire ce chlorure à l'état métallique en le chauffant avec une solution de potasse ou de soude à laquelle on ajoute quelques gouttes de glycérine. L'alcali transforme le chlorure d'argent en oxyde et la glycérine réduit cet oxyde en donnant de l'argent métallique très pur.

On peut aussi réduire le chlorure d'argent à l'état métallique en le chauffant dans un creuset avec une petite quantité de carbonate de sodium et de borax. Lorsque le creuset est refroidi, on trouve dans sa partie inférieure un culot d'argent métallique.

2° On peut aussi verser dans les vieux bains de fixage une solution de sulfure de potassium ou y faire passer un courant d'acide sulfhydrique. Dans les deux cas, il se forme un précipité noir de sulfure d'argent. En filtrant le liquide, on sépare ce précipité que l'on chauffe ensuite au rouge blanc. Ce grillage transforme le sulfure en sulfate, puis celui-ci se décompose en soufre qui brûle et en argent métallique.

Pour purifier cet argent, il faut le fondre dans un creuset où l'on introduit une tige de fer afin de former du sulfure de fer avec le soufre que retient l'argent. Après la fusion, on trouve à la surface du culot d'argent une couche de sulfure de fer facile à détacher.

**134.** — Les eaux de lavages des épreuves positives ne contenant que de l'azotate d'argent, peuvent être traitées directement par l'acide chlorhydrique pour précipiter l'argent à l'état de chlorure. On réduit ensuite ce chlorure à l'état métallique par l'un des deux procédés que nous avons indiqués.

**135.** — Les émulsions manquées ou les pellicules détachées des plaques défectueuses sont traitées par l'acide sulfurique à chaud. Il se forme du sulfate d'argent, et, en mettant dans

le liquide des lames de cuivre, on précipite l'argent à l'état métallique. On peut aussi traiter les émulsions par la potasse et la glycérine comme nous l'avons indiqué ci-dessus. Le bromure d'argent de l'émulsion est alors réduit à l'état d'argent que l'on peut isoler en évaporant à siccité et en passant au four, afin de brûler la matière organique. En opérant avec une solution concentrée de potasse que l'on porte à l'ébullition, la matière organique est décomposée et le liquide, qui était d'abord fortement coloré en brun, s'éclaircit peu à peu. Le résidu que l'on obtient alors est de l'argent pur.

**136.** — Les papiers contenant de l'argent sont brûlés, afin de se débarrasser de la matière organique et de n'avoir à opérer que sur des cendres qui présentent un volume moindre que le papier. Ces cendres sont traitées par l'acide azotique pour dissoudre l'argent métallique, puis par l'hyposulfite de sodium pour éliminer les composés halogènes. L'argent est extrait de ces solutions comme il a été dit ci-dessus.

**137.** — Pour retirer l'or des bains de virage, on rend le liquide acide par l'acide chlorhydrique, puis on y verse une solution de sulfate ferreux qui s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau et fournit ainsi de l'hydrogène qui réduit

le chlorure d'or et précipite l'or à l'état métallique (1). Si l'opération est faite à froid, le précipité d'or est très ténu et s'attache aux parois des vases ; mais, si on opère à l'ébullition, l'or se rassemble en petites masses spongieuses plus faciles à séparer du liquide.

---

(1) M. PÉLIGOT. — *Traitement des résidus photographiques.*

---

## CHAPITRE VIII

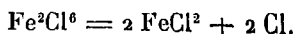
—

### DIVERS PROCÉDÉS DE PHOTOCOPIE

#### I. PROCÉDÉS AUX SELS DE FER

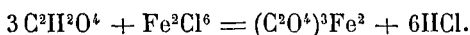
**138. Principes généraux.** — La lumière réduit les sels ferriques à l'état de sels ferreux. Cette réduction n'est pas toujours immédiatement visible mais, grâce aux propriétés différentes des sels ferriques et ferreux, on peut, par des traitements convenables, distinguer les parties réduites de celles qui ne l'ont pas été et développer ainsi des images photographiques. Tous les procédés de photocopie aux sels de fer sont basés sur ces principes.

**139. Procédés au chlorure ferrique.** — Certains procédés utilisent la réduction du chlorure ferrique en chlorure ferreux :

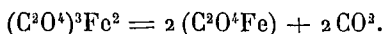




Cette réaction peut être accélérée en mettant en présence du chlorure ferrique un composé organique tel que l'acide oxalique. En effet, l'acide oxalique s'unit à une fraction du chlorure ferrique pour donner de l'oxalate ferrique et de l'acide chlorhydrique :



Puis l'oxalate ferrique, ainsi formé, se décompose sous l'influence de la lumière en donnant de l'oxalate ferreux et de l'acide carbonique ;

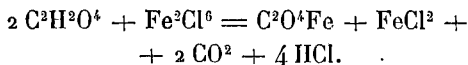


Or, cet oxalate ferreux s'unit au chlore provenant de la réduction du chlorure ferrique par la lumière et donne du chlorure ferreux et de l'acide carbonique :



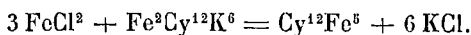
C'est cette réaction secondaire qui, en utilisant le chlore du chlorure ferrique, accélère la décomposition de ce sel.

En définitive, le résultat de l'action de la lumière sur le mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique est le suivant :



**140.** — Les sels ferreux ainsi formés possèdent des propriétés réductrices énergiques qui ont été souvent mises à profit pour rendre visible l'action de la lumière.

Ainsi, dans le procédé Pellet (1), une feuille de papier est sensibilisée avec une solution de chlorure ferrique et d'acide oxalique à laquelle on ajoute de la gomme arabique pour empêcher le liquide de pénétrer trop profondément dans la pâte du papier. Après avoir exposé le papier à la lumière sous un négatif, on obtient une légère image que l'on peut faire apparaître plus complètement en plongeant le papier dans un bain de ferricyanure de potassium (prussiate rouge). En effet, le ferricyanure de potassium est sans action sur le chlorure ferrique que renferment les parties du papier maintenues à l'abri de la lumière, mais il donne un précipité bleu intense avec le chlorure ferreux qui a été produit sous les parties transparentes du cliché. Ce précipité, connu sous le nom de bleu de Turnbull, est du ferricyanure ferreux :

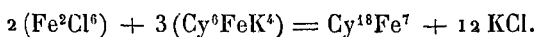


**141.** — Si l'on remplace le ferricyanure de potassium par le ferrocyanure (prussiate jaune),

---

(1) Brevet n° 121 404, 1877.

on obtient une image inverse de la précédente, c'est-à-dire que les parties insolées restent blanches et les parties non altérées par la lumière apparaissent en bleu. En effet, le ferrocyanure de potassium donne avec le chlorure ferreux un produit blanc ( $K^2Fe^2C^6Az^6$ ) qui se dépose sur toutes les parties de l'épreuve frappées par la lumière. Au contraire, il donne avec le chlorure ferrique un précipité bleu intense, qui se fixe sur les parties restées à l'abri des rayons lumineux. Ce précipité, connu sous le nom de bleu de Prusse, est du ferrocyanure ferreux :



Mais les images directes obtenues par le ferrocyanure sont moins stables que les images développées au ferricyanure. En effet, le composé blanc ( $K^2Fe^2C^6Az^6$ ) s'oxyde peu à peu à l'air et bleuit légèrement. L'ensemble de l'image acquiert ainsi, au bout de peu de temps, une teinte générale bleuâtre.

**142.** — Si, au lieu de développer l'image au ferri ou au ferrocyanure, on plonge le papier dans un bain d'acide tannique ou d'acide gallique, ces acides formeront de l'encre avec le chlorure ferreux et les parties insolées du papier apparaîtront en noir.

**143. Procédé au sulfate ferrique.** — Dans certains procédés, on remplace le chlorure ferrique par le sulfate ferrique ; dans d'autres, on emploie comme matière organique de l'acide tartrique au lieu d'acide oxalique.

C'est ainsi que Fisch prépare un papier sensible avec une solution de gomme arabique, d'acide tartrique et de sulfate ferrique. En développant dans un bain d'acide gallique, il obtient une image directe noire (1).

**144. Procédés au tartrate et au citrate ferriques.** — Un sel ferrique à acide organique est très sensible à la lumière, car il se comporte comme un mélange d'un sel ferrique à acide inorganique et d'une matière organique. C'est ainsi que l'on peut obtenir de bonnes photocopies en employant simplement, soit le tartrate ferrique (Fisch), soit le citrate ferrique ammoniacal (Motileff) (2). Quand on sensibilise le papier avec ces sels, on peut, en même temps, l'imprégner de ferricyanure de potassium, et alors la photocopie apparaît en bleu au fur et à mesure de l'insolation. Lorsque l'image est venue, il ne reste plus qu'à la fixer en lavant le

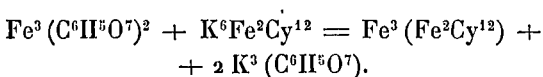
---

(1) FISCH. — *La Photocopie.*

(2) *Bulletin de la Soc. Fr. de Phot.*, 1863.

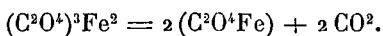
papier dans une solution étendue d'acide chlorhydrique afin de dissoudre les sels non réduits.

La réaction qui a lieu entre le citrate ferrique et le ferricyanure de potassium est la suivante :



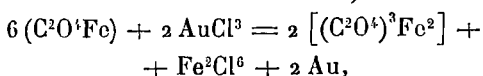
Si l'on prolongeait, outre mesure, l'action de la lumière, le composé bleu formé se désoxyderait et, par suite, se décolorerait, en faisant disparaître toute trace d'image. Mais, dans l'obscurité, il s'oxyderait de nouveau et l'image réapparaîtrait.

**145. Procédés à l'oxalate ferrique.** — L'oxalate ferrique peut être employé comme le tartrate ou le citrate sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir une substance sensibilisatrice. Il est réduit par la lumière à l'état d'oxalate ferreux :

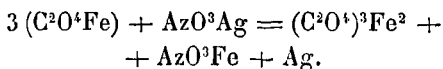


Les sels d'or, d'argent et de platine étant réduits par l'oxalate ferreux, peuvent développer une image métallique sur du papier qui, après avoir été sensibilisé à l'oxalate ferrique, a été exposé à la lumière sous un négatif.

Avec une solution de chlorure d'or, on a la réaction suivante :



et avec l'azotate d'argent :



**146. Kallitypie.** — Un procédé de photocopie a été fondé sur la dernière réaction ci-dessus. Mais, au lieu de développer l'image dans un bain d'azotate d'argent, on préfère introduire à la fois dans le papier de l'épreuve le sel ferrique et le sel d'argent. L'image apparaît alors au fur et à mesure de l'insolation (1). Pour opérer de cette manière, on imprègne le papier d'une solution d'oxalate ferrique, azotate ferrique, oxalate d'argent et acide azotique. Les sels ferreux produits par la lumière tendent à réduire l'oxalate d'argent et cette réduction devient complète lorsqu'après l'insolation, l'épreuve est immergée dans une solution de tartrate double de potassium et de sodium (sel de Seignette).

**147. Platinotypie.** — Au lieu d'employer

---

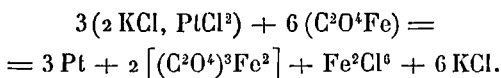
(1) NICOL. — *English patent*, 27 février 1892.

une solution d'or ou d'argent pour développer l'image dessinée par l'oxalate ferreux, on peut avoir recours à un sel de platine. C'est le procédé de photocopie basé sur cette réduction d'un sel de platine par l'oxalate ferreux qui est désigné sous le nom platinotypie. Ainsi, dans la platinotypie, ce n'est pas le sel de platine qui joue le rôle de composé sensible, mais bien l'oxalate ferrique, et la réduction du sel de platine n'est pas produite directement par l'action de la lumière, mais indirectement par l'oxalate ferreux résultant de l'action des rayons lumineux sur l'oxalate ferrique.

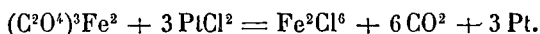
En pratique, le papier sensible au platine contient à la fois de l'oxalate ferrique et du chlorure double de platine et de potassium, de sorte que l'image apparaît au fur et à mesure de l'insolation. Cependant, la réduction du sel de platine n'est complète que si l'oxalate ferreux peut agir à l'état de dissolution sur le chlorure double; il faut donc, pour compléter le développement de l'image, immerger le papier dans une solution chaude d'oxalate de potassium.

L'oxalate ferreux se dissout alors (§ 72) et s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau en passant à l'état d'oxalate ferrique. D'un autre côté, l'hydrogène de l'eau se porte sur le chlorure de

platine, lui enlève son chlore pour former de l'acide chlorhydrique et précipite sur l'image du platine métallique. L'acide chlorhydrique produit dans cette dernière réaction agit sur une partie de l'oxalate ferrique et donne du chlorure ferrique. On a donc, en définitive, d'un côté du platine métallique sur l'épreuve, et d'un autre côté, de l'oxalate ferrique, du chlorure ferrique et du chlorure de potassium dans la solution :



D'après Pizzighelli et Hübl, l'oxalate ferrique produit dans la réaction précédente réduirait une nouvelle quantité de chlorure de platine en donnant du chlorure ferrique et de l'acide carbonique :

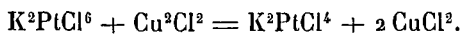


On expliquerait ainsi le dégagement de gaz que l'on constate pendant le développement des épreuves au platine. On fixe les épreuves en dissolvant dans une solution très étendue d'acide chlorhydrique les sels de fer et de platine qui n'ont pas été altérés.

**148.** — Ainsi que nous l'avons dit, le sel de platine employé est un chlorure double de platine et de potassium ou chloroplatinite de potassium.



Ce sel est ainsi nommé parce que l'on a été conduit à admettre l'existence de l'acide chloroplatineux ( $\text{H}^2\text{PtCl}^4$ ) obtenu en faisant dissoudre le chlorure platineux ( $\text{PtCl}^2$ ) dans l'acide chlorhydrique. En mélangeant des solutions d'acide chloroplatineux et de chlorure de potassium, on obtient par cristallisation le chloroplatinite de potassium. Mais, dans la pratique, ce sel est obtenu par la réduction du chloroplatinate par le chlorure cuivreux :



**149.** — On a préparé récemment du papier dans lequel on introduit le sel de potassium du bain de développement. Il suffit alors de laver l'épreuve pour faire apparaître l'image. Dans ces papiers à impression directe on remplace l'oxalate ferrique par un oxalate double de potassium et de fer.

On a aussi préparé du papier ne contenant que de l'oxalate ferrique. L'image est alors développée avec un mélange de solutions de chloroplatinite de potassium, d'oxalate et de phosphate de potassium. Dans ces conditions, le développement se fait à la température ordinaire et la solution révélatrice peut être étendue sur l'épreuve à l'aide d'un pinceau, ce qui dispense d'une cuvette et

permet de développer une partie de l'épreuve plus qu'une autre. Pour que l'action révélatrice ne soit pas trop violente et que l'on ait le temps de voir l'image se développer peu à peu, on additionne le révélateur d'une matière colloïde telle que la glycérine.

On ajoute souvent aux sels de platine du chlorure mercurique ; ce sel est réduit par la lumière à l'état de mercure et de chlorure mercurieux qui contribue à réduire le sel de platine. Les produits résultant de ces réactions donnent à l'image des tons particuliers.

Les sels de platine, comme les sels ferriques, sont un peu sensibles à la lumière, et, en présence de matières organiques, ils peuvent être réduits à l'état de platine métallique. On pourrait donc se demander si, dans le procédé au platine, une partie du sel de platine n'est pas réduite directement par la lumière. Or, il n'en est rien, car il a été démontré que la lumière n'a aucune action sur le chloroplatinite de potassium.

**150. Procédés basés sur les propriétés physiques des sels ferreux.** — Les sels ferreux résultant de la réduction des sels ferriques par la lumière, présentent certaines propriétés physiques particulières qui ont été mises à profit dans divers procédés de photocopie.

Ainsi l'oxalate ferreux est insoluble dans l'eau tandis que l'oxalate ferrique s'y dissout facilement. Si donc une feuille de papier préalablement sensibilisée à l'oxalate ferrique et insolée, est lavée à l'eau, on obtiendra une image dessinée par l'oxalate ferreux, et, en utilisant le pouvoir réducteur de ce sel, on pourra développer une image en noir ou en couleur (Phipson) (1).

**151.** — Un autre procédé est basé sur les propriétés hygrométriques du chlorure ferreux. Si l'on expose à la lumière sous un négatif une feuille de papier imbibée de chlorure ferrique et d'acide tartrique, il se produit sous les parties transparentes du cliché, du chlorure ferreux. Or, ce composé se recouvre promptement de vapeur d'eau lorsqu'il est exposé à l'air humide. En saupoudrant le papier avec une poudre colorée, cette poudre adhèrera seulement aux parties hygrométriques de l'épreuve et on obtiendra une image positive monochrome du cliché (Poitevin) (2).

**152.** — Au lieu de saupoudrer l'épreuve, on peut la plonger dans un bain contenant de la gélatine à laquelle on a mêlé de l'encre de Chine ou une autre matière colorante ; la gélatine colorée

---

(1) *Bulletin de la Société Fr. de Phot.* 1860.

(2) *Moniteur de la photographie*, 1<sup>er</sup> octobre 1864.

n'adhère qu'aux parties de l'épreuve qui ont été impressionnées et développe ainsi une image (1).

**153. Procédés basés sur la solubilité et le gonflement de la gélatine en présence des sels de fer.** — La gélatine, lorsqu'elle est imprégnée de chlorure ferrique, est insoluble dans l'eau chaude, mais elle redevient soluble lorsque ce chlorure ferrique se transforme en chlorure ferreux. Si donc du papier gélatiné est sensibilisé avec un mélange de chlorure ferrique et d'acide tartrique, puis exposé à la lumière sous un positif, les parties insolées seront seules solubles et disparaîtront par un lavage à l'eau. Il ne restera plus alors de gélatine chargée de sel ferrique que dans les parties du papier correspondant aux opacités du positif. Ces parties pourront apparaître en noir ou en bleu suivant qu'on immergera le papier dans une solution de tanin ou dans un mélange d'iodure de potassium et d'amidon. Dans le premier cas, le sel ferrique formera avec le tanin une encre noire et, dans le second cas, il réduira l'iodure de potassium en donnant de l'iode qui formera avec l'amidon, de l'iodure d'amidon bleu. On obtient ainsi des images directes du positif.

---

(1) *Wilson's Photographic Magazine*, t. xxviii.

**154.** — On sait que la gélatine se gonfle dans l'eau froide sans s'y dissoudre, mais il n'en est plus de même lorsque la gélatine a été oxydée. Or, si une couche de gélatine imprégnée de chlorure ferrique est exposée à la lumière sous un négatif, le chlorure ferrique en passant à l'état de chlorure ferreux dégage du chlore qui oxyde la matière organique par l'intermédiaire de l'eau. Les parties de la couche exposées à la lumière ne pourront donc plus se gonfler dans l'eau froide. En même temps que la gélatine cesse de pouvoir absorber l'eau, elle acquiert la propriété de retenir l'encre d'imprimerie, tandis que cette encre est repoussée par les parties non oxydées. De là, un procédé de phototirage indiqué par Poitevin (1).

## II. PROCÉDÉS AUX SELS DE COBALT

**155.** — L'oxalate cobaltique est réduit par la lumière à l'état d'oxalate cobalteux. Mis en présence de ferrieyanure de potassium, cet oxalate cobalteux donne un précipité rouge insoluble de ferrieyanure cobalteux. Ces réactions permettent

---

(1) *Moniteur de la Photographie*, 1877.

donc d'obtenir des photocopies en rouge. Si l'on veut avoir des images plus vigoureuses et d'une couleur plus marquée, on traite l'épreuve par un sulfure alcalin qui transforme le ferricyanure cobalteux en sulfure.

Pour préparer le papier sensible à l'oxalate cobaltique, on précipite un sel cobalteux par le peroxyde de sodium; il se forme alors de l'hydrate cobaltique qui est lavé à l'eau chaude puis traité à froid par une solution saturée d'acide oxalique. On obtient ainsi une solution verte dont on se sert pour imprégner des papiers gélatinés (A. et L. Lumière) (1).

**156.** — On peut aussi développer les images aux sels de cobalt à l'aide de certains composés de la série aromatique. Ces corps sont oxydés par les sels cobaltiques dans toutes les parties du papier protégées contre la lumière et se transforment alors en matières colorantes insolubles. Les épreuves sont grises avec le phénol, vertes avec les sels d'aniline, bleues avec la naphthaline, etc., etc.

Les sels ferriques, cériques et manganiques peuvent donner des images développables dans les mêmes conditions (2).

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, 12 mai 1893.

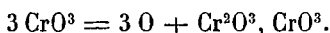
(2) *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, 13 mars 1893.

## III. PROCÉDÉS AUX SELS DE CHROME

**157. Action de la lumière sur le bichromate de potassium.** — Le bichromate de potassium est désoxydé lorsqu'il est exposé à la lumière en présence d'une matière organique pouvant s'oxyder à ses dépens. Il se forme d'abord du chromate de potassium et de l'acide chromique :

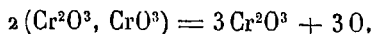


L'acide chromique perd ensuite une partie de son oxygène, qu'il cède à la matière organique, et se transforme en chromate d'oxyde de chrome :



Ce dernier composé est brun, de sorte qu'une feuille de papier recouverte d'une matière organique telle que l'amidon et imprégnée de bichromate de potassium donne des photocopies brunes.

**158.** — Si on lave abondamment le papier, le chromate d'oxyde de chrome est converti en oxyde chromique qui communique à l'image une teinte verdâtre :



**159. Développement aux sels d'argent.**

— Les solutions de certains sels métalliques forment avec le chromate d'oxyde de chrome des chromates insolubles qui permettent d'obtenir des images diversement colorées. Ainsi, en trempant du papier bichromaté et insolé dans un bain d'azotate d'argent, il se forme du chromate d'argent insoluble dans toutes les parties où le bichromate a été décomposé, et l'image apparaît en rouge (1).

**160. Développement à l'aniline.** — Si l'on expose à des fumigations d'aniline du papier bichromaté qui a été impressionné sous un positif, l'aniline est oxydée par le bichromate non décomposé et se transforme en violet d'aniline. On obtient ainsi une image directe violette (Willis) (2).

En ajoutant du vanadate de sodium au bain sensibilisateur de bichromate, il se forme du noir d'aniline que l'on fait apparaître en exposant le papier à l'action de la vapeur d'eau (3).

**161. Développement aux poudres.** — Certaines compositions hygrométriques, lorsqu'elles sont additionnées d'un bichromate, perdent leur hygrométrie sous l'action de la lumière ; c'est

---

(1) HAUGK, — *Phot. Wochenblatt*, décembre 1886.

(2) *Bulletin belge de la Phot.*, 1866.

(3) *Journal of the American Chem. Society*, 1886.



l'inverse de ce qui a lieu avec le mélange de chlorure ferrique et d'acide tartrique (§ 151).

Un liquide composé de dextrine, de sucre, de miel, de glycérine et de bichromate d'ammoniaque est étendu sur une glace que l'on sèche ensuite à l'étuve. Après l'insolation, on constate que la vapeur d'eau projetée par l'haleine ne se fixe qu'aux parties de la couche qui ont été protégées contre la lumière.

De même si l'on recouvre la plaque de graphite ou d'oxyde de fer pulvérisés, ces poudres n'adhèrent qu'aux parties hygrométriques et dessinent ainsi une image directe du cliché.

C'est ce procédé qui est le plus généralement employé pour obtenir les émaux photographiques <sup>(1)</sup>.

**162. Procédé dit au charbon.** — Si l'on sensibilise avec une solution de bichromate de potassium du papier qui a été préalablement recouvert de gélatine ou d'albumine, l'oxyde chromique résultant de l'action de la lumière sur le bichromate de potassium s'unit à la gélatine et lui communique de nouvelles propriétés physiques.

---

(1) POITEVIN. — *Traité des impressions phot.*, 1883.  
GEYMET. — *Traité pratique des émaux photographiques.*

C'est ainsi que la gélatine bichromatée devient insoluble et n'absorbe plus l'eau lorsqu'elle a été oxydée, tandis qu'elle est soluble dans l'eau chaude et se gonfle dans l'eau froide si elle n'a pas été oxydée.

Ces propriétés que la gélatine et l'albumine bichromatées acquièrent sous l'influence de la lumière, sont utilisées dans un grand nombre de procédés de photocopie et de phototirage photocollographiques.

Dans le procédé au charbon, on mélange à la gélatine des poudres colorantes ou de l'encre de Chine et on étend cette mixtion sur du papier. On sensibilise au bichromate de potassium et on expose à la lumière sous un négatif. En trempant ensuite le papier dans l'eau tiède, la gélatine se dissout dans les parties de la couche qui n'ont pas reçu l'action de la lumière et entraîne avec elle la matière colorante. Il reste alors sur le papier une image positive formée de gélatine colorée.

Mais, en opérant comme nous venons de l'indiquer, il serait impossible d'obtenir des images présentant des demi-teintes. En effet, dans les parties où l'action de la lumière a été faible, il n'y a que les tranches supérieures de la couche de gélatine qui soient devenues inso-

lubles. Ces parties insolubles sont donc séparées du papier support par des parties solubles et, lorsque celles-ci sont dissoutes dans l'eau tiède, elles entraînent nécessairement les parties de la couche partiellement insolubilisées qui constituent les demi-teintes. Au contraire, dans les parties fortement impressionnées, la couche de gélatine est insolubilisée dans toute son épaisseur et l'eau tiède ne peut entraîner ces parties insolubles qui se trouvent fixées au papier.

Pour obtenir des demi-teintes avec le procédé au charbon, il faut avoir recours à l'artifice suivant : Avant de développer l'épreuve, on transporte la couche de gélatine sur un support provisoire, de manière que toutes les parties insolubilisées partiellement ou totalement soient fixées par leur base à ce support. Dès lors, le développement ne fait disparaître que les parties solubles et respecte les parties de la couche partiellement insolubilisées. Un deuxième transfert redresse l'image et la transporte sur son support définitif.

**163. Photolithographie.** — Si une couche de gélatine bichromatée a été exposée à la lumière sous un négatif, on sait qu'elle absorbe l'eau dans toutes ses parties non insolées, tandis qu'elle reste sèche dans les parties frappées par la lumière.

En passant à la surface de cette couche un rouleau chargé d'encre d'imprimerie, les parties sèches retiendront l'encre, tandis que les parties humides la repousseront. On obtiendra donc ainsi une planche qui pourra servir, comme une pierre lithographique, au tirage d'épreuves sur papier.

Au lieu de tirer avec cette planche un grand nombre d'épreuves, on peut l'encreur une seule fois avec une encre spéciale permettant de reporter l'image sur une véritable pierre lithographique. Le tirage se fait alors exactement comme en lithographie.

On peut aussi obtenir un report de la manière suivante : Du papier albuminé ordinaire, après avoir été sensibilisé au bichromate et exposé sous un négatif, est recouvert complètement d'encre à report, puis il est plongé dans un bain d'eau tiède. L'albumine devenue insoluble dans les parties insolées, fixe l'encre tandis qu'elle se dissout dans les parties non insolées en entraînant avec elle l'encre à report. Il ne reste plus qu'à transporter sur pierre lithographique ou sur zinc l'image ainsi obtenue.

**164. Phototypographie.** — Les procédés phototypographiques sont ceux qui permettent d'obtenir par la photographie des planches

gravées en relief comme les gravures sur bois. L'un des procédés les plus simples consiste à reporter sur une planche de cuivre une épreuve obtenue par le procédé dit au charbon (§ 162). En faisant agir sur le cuivre un mordant tel que le chlorure ferrique, le liquide n'attaque le métal que dans les parties qui ne sont pas protégées par la gélatine, et l'on obtient ainsi une planche gravée en relief que l'on peut tirer avec des presses typographiques. On peut aussi mordre le métal par la pile dans une cuve galvanoplastique.

**165. Photoplastographie.** — Les procédés photoplastographiques permettent d'obtenir par la photographie des planches gravées en taille douce, c'est-à-dire en creux. Une couche de gélatine bichromatée, après avoir été exposée à la lumière sous un négatif, est développée à l'eau tiède, puis elle est séchée rapidement à l'alcool méthylique. Dans ces conditions, on obtient une image présentant des reliefs résistants. Ces reliefs de la gélatine sont ensuite moulés par l'un des procédés suivants : ou bien l'on pose sur la couche de gélatine une feuille de plomb qui, par une forte pression sous une presse hydraulique, est déformée par les reliefs de la gélatine donnant ainsi un moule en creux de l'image ;

ou bien l'on recouvre la couche de gélatine d'une mince feuille d'étain qui, par la pression d'une simple presse à saliner, épouse les creux et les reliefs de la gélatine et métallise ainsi l'image. Il n'y a plus qu'à porter la planche dans un bain galvanoplastique pour y déposer du cuivre et obtenir ainsi un moulage métallique de l'épreuve.

Le moule en creux préparé par l'un des procédés ci-dessus est rempli d'une solution chaude de gélatine colorée; on le recouvre ensuite d'une feuille de papier et, par la pression d'une presse en taille douce, la gélatine s'attache au papier, donnant ainsi des épreuves où les demi-teintes sont formées par des épaisseurs variables de gélatine colorée (1).

#### IV. — PROCÉDÉS AUX SELS D'URANIUM

**166.** — Divers auteurs ont indiqué des procédés de photocopie basés sur la réduction par la lumière de l'azotate uranique en azotate uraneux.

Si du papier imprégné d'une solution d'azo-

---

(1) Consultez, pour les procédés de phototirage, les ouvrages de Poitevin, Vidal et Geymet.

tate uranique est exposé à la lumière sous un négatif, l'azotate uranique jaune se transforme en azotate uraneux vert et l'on obtient ainsi une image légèrement visible. Pour développer plus complètement cette image, on plonge l'épreuve dans une solution d'un sel métallique. L'azotate uraneux réduit le sel et précipite le métal sur toutes les parties du papier qui ont été exposées à la lumière. Les images sont violettes avec le chlorure d'or, vertes avec l'azotate de cobalt et rouges avec le ferri-cyanure de potassium.

**167.** — En étendant sur du papier un colloïdion contenant à la fois de l'azotate uranique et de l'azotate d'argent, on obtient immédiatement des images brun foncé résultant de la réduction de l'azotate d'argent par l'azotate uraneux au fur et à mesure que l'insolation se poursuit (Wothly) (1).

## V. PROCÉDÉS AUX SELS DE CUIVRE

**168.** — Une plaque de cuivre exposée aux vapeurs d'iode, de brome ou de chlore, se recouvre d'une mince couche d'iodure, de bro-

---

(1) *Bulletin de la Société Belge de Phot.*, 1865.

mure ou de chlorure cuivreux sensibles à la lumière. Il paraît probable que, sous l'influence des rayons lumineux, les composés cuivreux sont oxydés et se transforment en oxychlorures. Les plaques sensibles aux composés cuivreux donnent des images latentes que l'on peut développer, comme les daguerrotypes, par des vapeurs mercurielles.

**169.** — Une solution contenant du chlorure cuivrique, de l'acide chlorhydrique et du chlorure ferrique sensibilise le papier et donne, à la lumière, des images jaunes formées de chlorure cuivreux et de chlorure ferreux. Ces images sont développables par des sels métalliques (Obernetter) (1).

## VI. PROCÉDÉS AUX SELS DE PLOMB

**170.** — L'iode de plomb pur et sec n'est pas altéré par la lumière ; mais, à l'air humide, en contact avec une matière organique telle que l'amidon, l'iode est mis en liberté et le plomb passe à l'état d'oxyde et de carbonate. L'iode ainsi dégagé donnant avec l'amidon de l'iodeure

---

(1) *Phot. Mitthe lungen*, 1864.



d'amidon bleu, on a pu baser un procédé de photocopie sur cette réaction (Roussin) (1).

**171.** — La lumière oxyde le sulfure de plomb et le transforme en sulfate. Aussi, une feuille de papier recouverte d'une couche brune de sulfure de plomb se décolore-t-elle à la lumière par suite de la production de ce sulfate. On peut donc obtenir de cette manière des photocopies directes.

Pour recouvrir la feuille de papier de sulfure, on l'imprègne d'acétate de plomb, puis on l'expose aux vapeurs d'acide sulfhydrique.

## VII. PROCÉDÉS AU BITUME DE JUDÉE

**172. Action de la lumière sur le bitume de Judée.** — Le bitume de Judée est un produit complexe qui renferme trois classes de matières : celles qui sont solubles dans l'alcool, celles qui sont solubles dans l'éther et celles qui résistent à l'action dissolvante de l'alcool et de l'éther. Les produits de cette dernière classe, insolubles dans l'alcool et l'éther, sont néanmoins

---

(1) *Bulletin de la Soc. Fr. de Phot.* 1856 et *Phot. Correspondenz*, t. xviii.

solubles dans la benzine et les essences, mais ils perdent cette propriété lorsqu'ils ont été fortement insolés.

On ne sait pas exactement si la lumière a pour effet d'oxyder les matières bitumeuses ou de les polymériser. D'après Valenta <sup>(1)</sup>, il y aurait oxydation, car le bitume reste soluble dans les essences s'il est exposé à la lumière dans le vide ou dans une atmosphère d'hydrogène. D'un autre côté, Kayser <sup>(2)</sup> a fait remarquer, en faveur de la polymérisation, que la modification se produit en vases clos et sans augmentation de poids ; de plus, la fusion du bitume insolé lui rend sa solubilité dans un dissolvant.

**173. Procédé de Nicéphore Niepce.** — L'action de la lumière sur le bitume de Judée a été appliquée, dès 1813, par Nicéphore Niepce pour obtenir des photocalques sur plaques métalliques. La plaque, après avoir été enduite d'une couche de bitume, était insolée sous une gravure puis lavée avec un mélange d'huiles de lavande et de pétrole. Dans toutes les parties où la lumière n'avait pas agi, le bitume était dissous

---

(1) *Phot. Correspondenz*, t. XVIII.

(2) *Phot. News*, 18 sept. 1891, 28 août 1891.

et le métal, ainsi mis à nu, apparaissait en brun foncé, tandis que les parties rendues insolubles par la lumière conservaient l'aspect blanchâtre que présente le bitume de Judée lorsqu'il a été oxydé.

**174. Photozincographie.** — En opérant comme le faisait Nicéphore Niepce, mais en insolant la couche sensible sous un négatif retourné, et non pas sous un positif, on obtient une image positive dessinée par du bitume de Judée. En encrant la plaque, l'encre est retenue par le bitume et l'on peut alors tirer à la presse lithographique des épreuves sur papier. Ce procédé de phototirage est connu sous le nom de photozincographie, parce qu'on emploie, en général, comme support de la couche de bitume, une plaque de zinc.

**175. Phototypographie au bitume.** — Si, au lieu d'encrer la plaque, on la plonge dans un bain d'eau acidulé d'acide azotique, on rongera le zinc dans toutes les parties où il a été mis à nu et on obtiendra ainsi une plaque présentant des traits en relief et se prêtant, par conséquent, au tirage typographique.

Ce procédé a pris une grande importance, car il permet de tirer les gravures d'un ouvrage en même temps que le texte.

**176. Photoglyptographie au bitume. —**

Au lieu de creuser le fond sur lequel les traits se détachent en relief, on peut, au contraire, creuser les traits eux-mêmes et obtenir ainsi une planche gravée que l'on tirera en taille douce.

MM. Lemaître et Niepce de St-Victor opéraient en recouvrant de bitume de Judée une plaque d'acier et insolant sous un positif au lieu d'un négatif. Le bitume non insolé était dissout et le métal ainsi mis à nu sous les traits était attaqué par l'acide.

M. Ch. Nègre opère avec un négatif comme s'il voulait obtenir une planche typographique, mais au lieu d'attaquer le métal dans les blancs, il y dépose une couche d'or par voie galvanique. Il enlève ensuite le bitume qui reste sur la planche et met ainsi l'acier à découvert dans les traits. Un bain acide creuse alors ces traits et donne une planche gravée en taille douce.

**177. —** Les procédés au bitume de Judée ne permettent que la reproduction des traits. Il faut donc, si l'on veut obtenir des demi-teintes, employer un cliché où les différences de teintes soient produites par des hachures ou des points plus ou moins rapprochés. En dessinant l'image que l'on veut reproduire sur du papier Gillot qui

présente un gaufrage de lignes parallèles très rapprochées, on obtient une épreuve facile à reproduire par les procédés au bitume de Judée (1).

### VIII. PROCÉDÉS AUX COMPOSÉS DIAZOÏQUES

**178.** — Les composés diazoïques appartiennent à la classe si nombreuse et si intéressante des dérivés de la houille. Ils résultent de l'action de l'acide azoteux sur une amine primaire aromatique. Une des propriétés des sels diazoïques est de donner avec les amines et les phénols des couleurs très variées, qui sont utilisées dans l'industrie (couleurs azoïques). Mais, par une exposition à la lumière, les composés diazoïques sont presque tous décomposés et perdent alors la propriété de donner naissance aux couleurs azoïques. C'est sur ce fait que repose la méthode d'impression photographique imaginée par MM. Green, Cross et Bevan.

Du papier est imprégné d'un sel diazoïque découvert par Green en 1888 et auquel il a donné le nom de primuline ; c'est le résultat de la combinaison de l'acide sulfonique et de la déhydra-

---

(1) Consultez, sur les procédés au bitume de Judée, les ouvrages de Fortier, Vidal et Geymet.

thioparatoluidine. Lorsque le papier sensibilisé a été exposé au soleil sous un positif pendant deux minutes, le sel est décomposé dans toutes les parties que la lumière a frappées. Aussi, en traitant ce papier par une amine ou un phénol, il n'y a que les parties correspondant aux noirs du positif qui apparaissent en couleur, et l'on obtient ainsi une reproduction directe de l'original. L'image est jaune avec l'acide picrique et rouge avec le  $\beta$ -naphtol.

179. — Un autre procédé de photocopie aux couleurs diazoïques a été indiqué par M. Feer. Lorsqu'on traite un sel diazoïque par le sulfite de sodium, on obtient un composé incapable de donner des couleurs azoïques ; mais ce composé est décomposé par une exposition à la lumière et le sel azoïque, qui renaît par cette action, peut donner les couleurs en question. Si donc, on expose à la lumière, sous un négatif, du papier imprégné : 1° de pseudo-cumidine préalablement traitée par le sulfite de sodium, et 2° d'une amine ou d'un phénol, le sel diazoïque se reformera dans les parties frappées par la lumière et donnera, avec l'amine ou le phénol, une couleur diazoïque qui dessinera une image positive. L'image sera rouge écarlate avec le  $\beta$ -naphtol, violette avec l' $\alpha$  méthylamine, orangée avec la résorcine, etc.

## TABLE DES MATIÈRES

---

	Pages
CHAP. I. <i>Action des radiations sur les corps.</i>	5
CHAP. II. <i>Action latente de la lumière sur les composés halogènes de l'argent . . . . .</i>	20
CHAP. III. <i>Procédés négatifs sur papier albuminé et sur collodion. . . . .</i>	67
CHAP. IV. <i>Procédé au gélatino-bromure d'argent . . . . .</i>	94
CHAP. V. <i>Procédés donnant des phototypes positifs . . . . .</i>	129
CHAP. VI. <i>Procédés de photocopie aux sels d'argent. . . . .</i>	147
CHAP. VII. <i>Fixage, renforcement, affaiblissement, traitement des résidus . .</i>	175
CHAP. VIII. <i>Divers procédés de photocopie. . .</i>	196

---

ST-AMAND (CHER), IMPRIMERIE DESTENAY, BUSSIÈRE FRÈRES







# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

DIRIGÉE PAR M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

Collection de 300 volumes petit in-8 (30 à 40 volumes publiés par an)

CHACUN VOLUME SE VEND SÉPARÉMENT : BROCHÉ, 2 FR. 50; CARTONNÉ, 3 FR.

## Ouvrages parus

### Section de l'Ingénieur

- R.-V. PICOU. — Distribution de l'électricité. — I. Installations isolées. II. Usines centrales.
- A. GOUILLY. — Transmission de la force par air comprimé ou raréfié.
- DUQUESNAY. — Résistance des matériaux.
- DWELSHAUVERS-DERY. — Étude expérimentale calorimétrique de la machine à vapeur.
- A. MADAMET. — Tiroirs et distributeurs de vapeur.
- MAGNIER DE LA SOURCE. — Analyse des vins.
- ALHEILIG. — Recette, conservation et travail des bois.
- AIMÉ WITZ. — Thermodynamique à l'usage des Ingénieurs.
- LINDET. — La bière.
- TH. SCHLÖSSING fils. — Notions de chimie agricole.
- SAUVAGE. — Divers types de moteurs à vapeur.
- LE CHATELIER. — Le Grisou.
- MADAMET. — Détente variable de la vapeur. Dispositifs qui la produisent.
- DUDEBOUT. — Appareils d'essai des moteurs à vapeur.
- CRONEAU. — Canon, torpilles et cuirasse.
- H. GAUTIER. — Essais d'or et d'argent.
- LECOMTE. — Les textiles végétaux.
- ALHEILIG. — Corderie. Cordages en chanvre et en fils métalliques.
- DE LAUNAY. — Formation des gîtes métallifères.
- BERTIN. — État actuel de la marine de guerre.
- FERDINAND JEAN. — L'industrie des peaux et des cuirs.
- BERTHELOT. — Traité pratique de calorimétrie chimique.
- DE VIARIS. — L'art de chiffrer et déchiffrer les dépêches secrètes.
- MADAMET. — Épures de régulation.
- GUILLAUME. — Unités et étalons.
- WIDMANN. — Principes de la machine à vapeur.
- MINEL (P.). — Électricité industrielle.

### Section du Biologiste

- FAISANS. — Maladies des organes respiratoires. Méthodes d'exploration. Signes physiques.
- MAGNAN et SÉRIEUX. — Le délire chronique à évolution systématique.
- AUARD. — Gynécologie. — Séméiologie génitale.
- G. WEISS. — Technique d'électrophysiologie.
- BAZY. — Maladies des voies urinaires. — Urètre. Vessie.
- WURTZ. — Technique bactériologique.
- TROUSSEAU. — Ophthalmologie. Hygiène de l'œil.
- FÉRÉ. — Épilepsie.
- LAVERAN. — Paludisme.
- POLIN et LABIT. — Examen des aliments suspects.
- BERGONIÉ. — Physique du physiologiste et de l'étudiant en médecine. Actions moléculaires, Acoustique, Électricité.
- AUARD. — Menstruation et fécondation.
- MÉGNIN. — Les acariens parasites.
- DEMELIN. — Anatomie obstétricale.
- CUÉNOT. — Les moyens de défense dans la série animale.
- A. OLIVIER. — La pratique de l'accouchement normal.
- BERGÉ. — Guide de l'étudiant à l'hôpital.
- CHARRIN. — Les poisons de l'organisme. Poisons de l'urine.
- ROGER. — Physiologie normale et pathologique du foie.
- BROCC et JACQUET. — Précis élémentaire de dermatologie. — I. Pathologie générale cutanée. II. Maladies en particulier.
- HANOT. — De l'endocardite aiguë.
- WEILL-MANTOU. — Guide du médecin d'assurances sur la vie.
- LANGLOIS. — Le lait.
- DE BRUN. — Maladies des pays chauds. — I. Maladies climatiques et infectieuses. II. Maladies de l'appareil digestif, des lymphatiques et de la peau.
- BROCA. — Le traitement des ostéo-arthrites tuberculeuses des membres chez l'enfant.

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

## Ouvrages parus et en cours de publication

### Section de l'Ingénieur

LAVERGNE (Gérard). — Turbines.  
HÉBERT. — Boissons falsifiées.  
NAUDIN. — Fabrication des vernis.  
SINIGAGLIA. — Accidents de chaudières  
H. LAURENT. — Théorie des jeux de hasard.  
GUENEZ. — Décoration de la porcelaine au feu de moufle.  
VERMAND. — Moteurs à gaz et à pétrole.  
MEYER (Ernest). — L'utilité publique et la propriété privée.  
WALLON. — Objectifs photographiques.  
FLOCH. — Eau sous pression.  
DE LAUNAY. — Statistique générale de la production métallifère.  
CRONEAU. — Construction du navire.  
DE MARCHENA. — Machines frigorifiques.  
PRUD'HOMME. — Teinture et impressions.  
ALHEILIG. — Construction et résistance des machines à vapeur.  
SOREL. — La rectification de l'alcool.  
P. MINEL. — Electricité appliquée à la marine.  
DWELSHAUVERS-DERY. — Étude expérimentale dynamique de la machine à vapeur.  
AIME WITZ. — Les moteurs thermiques.  
DE BILLY. — Fabrication de la fonte.  
P. MINEL. — Régularisation des moteurs des machines électriques.  
HENNEBERT (C<sup>1</sup>). — La fortification.  
CASPARI. — Chronomètres de marine.  
HENNEBERT (C<sup>1</sup>). — Les torpilles sèches.  
LOUIS JACQUET. — La fabrication des eaux-de-vie.  
DUDEBOUT et CRONEAU. — Appareils accessoires des chaudières à vapeur.  
C. BOURLLET. — Traité de bicycles et bicyclettes.  
H. LÉAUTÉ et A. BÉRARD. — Transmissions par câbles métalliques.  
DE LA BAUME PLUVINEL. — La théorie des procédés photographiques.  
HATT. — Les marées.  
GUYE (PH. A.). — Matières colorantes.  
HOSPITALIER (E.). — Les compteurs d'électricité.  
EMILE BOIRE. — La sucrerie.  
MOISSAN et OUVARD. — Le nickel.  
ROUCHÉ. — La perspective.  
LE VERRIER. — La fonderie.  
SEYRIC. — Statique graphique.  
BASSOT et DEFFORGES. — Géodésie.  
HENNEBERT (C<sup>1</sup>). — Bouches à feu.  
C<sup>1</sup> VALLIER. — Balistique.  
SOREL. — La distillation.  
LELOUTRE. — Le fonctionnement des machines à vapeur.

### Section du Biologiste

DU CAZAL ET CATRIN. — Médecine légale militaire.  
LAPERSONNE (DE). — Maladies des paupières et des membranes externes de l'œil.  
KEHLER. — Application de la Photographie aux Sciences naturelles.  
BEAUREGARD. — Le microscope et ses applications.  
LESAGE. — Le Choléra.  
LANNELONGUE. — La Tuberculose chirurgicale.  
CORNEVIN. — Production du lait.  
J. CHATIN. — Anatomie comparée.  
CASTEX. — Hygiène de la voix parlée et chantée.  
MAGNAN et SÉRIEUX. — La paralysie générale.  
CUENOT. — L'influence du milieu sur les animaux.  
MERKLEN. — Maladies du cœur.  
G. ROCHÉ. — Les grandes pêches maritimes modernes de la France.  
OLLIER. — La régénération des os et les résections sous-périostées.  
LETULLE. — Pus et suppuration.  
CRITZMAN. — Le cancer.  
ARMAND GAUTHIER. — La chimie de la cellule vivante.  
MÉGNIN. — La faune des cadavres.  
SÉGLAS. — Le délire des négations.  
STANISLAS MEDNIER. — Les météorites.  
GRÉHANT. — Les Gaz du sang.  
NOCARD. — Les Tuberculoses animales et la Tuberculose humaine.  
MOUSSOTS. — Maladies congénitales du cœur.  
BERTHAULT. — Les prairies naturelles et temporaires.  
OLLIER. — Les grandes résections des articulations.  
BAZY. — Troubles fonctionnels des voies urinaires.  
ETARD. — Les nouvelles théories chimiques.  
FAISANS. — Diagnostic précoce de la tuberculose.  
BUDIN. — Thérapeutique obstétricale.  
DASTRE. — La Digestion.  
AIME GIRARD. — La betterave à sucre.  
NAPIAS. — Hygiène industrielle et professionnelle.  
GOMBAULT. — Pathologie du bulbe rachidien.  
LEGROUX. — Pathologie gén. infantile.  
MARCHANT-GÉRARD. — Chirurgie du système nerveux : Cerveau.  
BRAULT. — Myocarde et artères.  
GAMALEIA. — Vaccination préventive.  
ARLOING. — Maladies charbonneuses.  
EDM. PERRIER. — Le Système de l'équilibration.