

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 5 (1923)

Artikel: Les problèmes fondamentaux de la plaque photographique revue des principaux faits et des théories qui s'y rattachent [suite]
Autor: Mühlestein, Emile
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-741309>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 06.05.2025

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

LES PROBLÈMES FONDAMENTAUX

DE LA

PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE

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

PAR

Emile MÜHLESTEIN

(Avec 2 fig.).

(Suite)

II

RÉSUMÉ DES THÉORIES SUR L'IMAGE LATENTE.

1. Groupement des théories. — *Les théories physiques.*

§ 18. — L'extrême complexité de la fonction photographique explique la difficulté d'établir une théorie satisfaisante à tous les égards. Aux phénomènes principaux que nous avons brièvement résumés dans les paragraphes précédents s'en ajoutent beaucoup d'autres que nous avons laissés de côté. Aucune des nombreuses théories n'a réussi à tenir compte de tous ces phénomènes à la fois, par conséquent aucune, à l'heure qu'il est, ne s'est acquis l'approbation générale. Un résumé succinct des hypothèses sur l'image latente se trouve dans les livres de COUSTET⁸⁶ et d'ANDRESEN⁸⁷, une discussion plus détaillée dans ceux de NAMIAS⁸⁸ et de SHEPPARD et MEES⁸⁸ et dans une revue importante, quoique incomplète et très personnelle, de TRIVELLI⁸⁹.

On peut discerner trois groupes principaux de théories et d'hypothèses: a) les théories purement physiques et physico-

chimiques, *b*) les théories chimiques, *c*) les théories mixtes. Les théories du second groupe semblent de plus en plus l'emporter sur celles du premier qui, souvent, ne sont pas fondées sur une expérimentation quelque peu incisive, mais plutôt présentées comme hypothèses *ad hoc*. Néanmoins il est assez intéressant de se rendre compte des possibilités que l'on a envisagées de ce côté-là; car il semble assez naturel d'y avoir recours pour l'explication de certains phénomènes qui seront encore traités plus loin (cf. §§ 33 et 34); de plus on n'en rencontre aucune revue quelque peu complète dans la bibliographie. Les théories mixtes essaient de tenir compte de l'ensemble de tous les phénomènes bien établis, y compris ceux auxquels on vient de faire une première allusion.

§ 19. — Les arguments principaux des *théories physiques* en général sont les suivants:

1° DEWAR a obtenu des impressions photographiques développables en exposant les plaques à des températures extrêmement basses (-252°), où toute action chimique semble bien exclue (JOLY).

En vérité, ceci n'est pas un argument probant, car il ne saurait être question ici de réactions chimiques ordinaires; or, pour des réactions photochimiques, l'influence de la température est toute différente et sûrement plus faible. D'un autre côté, elle est toutefois manifeste dans le cas de la plaque photographique, puisque l'effet d'une certaine impression dosée n'est plus que le 10 %, à -252° , ou le 20 %, à -180° C. de celui qu'elle exerce à la température ordinaire, — si bien qu'on a déjà enregistré ces faits en faveur des théories chimiques (NAMIAS).

2° Il est peu probable que les très courtes poses que l'on emploie en photographie puissent suffire pour déterminer les réactions chimiques allant jusqu'à des produits aussi stables que l'image latente. — Ceci n'est peut-être pas non plus un argument valable, vu que d'après la théorie des quanta l'énergie peut se concentrer sur certaines molécules.

3° D'après les expériences de CAREY LEA⁹⁰, toutes les formes d'énergie: la lumière, l'électricité, la chaleur, les actions mécaniques sont capables d'impressionner la plaque photogra-

phique. A cette énumération, NAMIAS — qui a fait valoir cet argument — ajouterait aujourd'hui sans doute les radiations corpusculaires. Mais il y a lieu de rappeler à ce propos les nombreux effets franchement chimiques des particules α et des électrons, particulièrement étudiés par LIND ⁹¹.

§ 20. — Les théories *physiques* sont de deux sortes:

Nous appellerons théories *mécaniques* celles qui admettent des changements de cohésion entre molécules. Elles se basent surtout sur le changement évident de la structure que subit une plaque daguerréotype à l'iodure d'argent lorsqu'on l'expose à la lumière. L'iodure, exposé au soleil pendant 5-10 minutes, sous un cliché aux contrastes forts, se ternit (sans changer de couleur) et s'effrite au moindre frottement aux endroits le plus fortement exposés. Cette observation de DONNÉ ⁹² et les phénomènes analogues étudiés par SCHULTZ-SELLACK, WIENER, BREDIG, THE SVEDBERG, DOELTER, se trouvent résumés dans le livre « Das latente Bild » de LÜPPO-CRAMER ⁹³, dans lequel — comme dans son ouvrage précédent — cet auteur réunit toutes les raisons d'admettre une action pulvérisante (« Zerstäubung ») de la lumière d'ailleurs déjà supposée par BREDIG ⁹⁴.

D'après SCHOLL ⁹⁵ l'effritement de l'iodure n'est pas une action *directe* de la lumière et s'explique par des phénomènes chimiques qui se passent à la surface de couches sensibles sous l'action catalytique de l'oxygène de l'air atmosphérique.

NORDENSON ⁹⁶ conteste vivement la possibilité d'une action mécanique, produite par la lumière: elle n'existe pas même pour les métaux purs, et pour le bromure d'autant moins que celui-ci se trouve inclus dans le colloïde protecteur (la gélatine). LÜPPO-CRAMER ⁹⁷ admet, à la suite de cette discussion, que l'effet mécanique n'est pas le phénomène primaire, mais plutôt la conséquence des « explosions de brome » à l'intérieur du grain.

Une autre théorie mécanique, basée sur l'élasticité (« strain theory »), a été soutenue par BOSE ⁹⁸.

§ 21. — Les théories que nous appellerons « *moléculaires* » envisagent des changements de structure dans les complexes de molécules ou dans les molécules. Du temps des procédés au collodion-iodure, on interprétait généralement, d'après

HARDWICH⁹⁹, l'impression des couches sensibles par une modification moléculaire plutôt que par une réaction chimique.

HURTER et DRIFFIELD¹⁰⁰, en étendant cette théorie au gélatino-bromure, admettaient une modification moléculaire quelconque, par exemple une dépolymérisation de $(\text{AgBr})_n$ en molécules simples, NAMIAS¹⁰¹, au contraire, éventuellement « une modification moléculaire, pouvant être une polymérisation ou quelque chose de complètement différent ». NAMIAS croit que dans un bromure polymérisé —, par exemple correspondant à la formule Ag_2Br_2 —, l'affinité entre les atomes d'argent et de brome est diminuée par les liaisons des atomes d'argent entre eux et des atomes de brome entre eux, que ce bromure est donc plus facilement réductible que le bromure simple. Pour cet auteur, les expériences exécutées à température très basse, et citées plus haut, sont incompatibles avec toute théorie purement physique, mais en bonne harmonie avec la sienne. « parce que la température a une influence sur les changements moléculaires ».

WEIGERT¹⁰² explique l'image latente par « un faible déplacement intérieur des complexes qui constituent la substance sensible »; les points impressionnés se distingueraient par une capacité spéciale d'absorber le révélateur.

GUNTZ¹⁰³ qui avait soutenu la théorie des sous-halogénures pour l'impression directement visible (cf. § 7) a envisagé pour l'image latente normale un *changement de modification* du chlorure d'argent, changement qui pourrait d'ailleurs résulter de la déformation élastique admise par BOSE.

Pour FORMHALS¹⁰⁴ l'image latente est un phénomène de *dissociation électrolytique*.

§ 22. — Aux théories moléculaires on peut rattacher les théories dans lesquelles on suppose une *ionisation*. D'après ARRHENIUS¹⁰⁵, la conductibilité de l'halogénure d'argent augmente — d'une façon réversible — par l'action de la lumière, ce que SCHOLL¹⁰⁶ explique par la formation d'électrons libres. Pour JOLY¹⁰⁷, l'impression de la plaque photographique par la lumière est un phénomène purement photoélectrique; voici ses arguments principaux: 1° L'activité photoélectrique des halogénures d'argent, — sous l'action des rayons violets et ultra-

violet — est parallèle à la sensibilité photographique de leurs émulsions dans la gélatine (bromure-chlorure-iodure); 2° cette activité photoélectrique se retrouve chez les sensibilisateurs optiques, c'est-à-dire chez les corps (p. ex. l'éosine, la fuchsine la cyanine, etc.) à l'aide desquels on peut rendre sensible la plaque photographique ordinaire aux couleurs peu réfrangibles (jaune, vert, rouge); 3° l'activité photoélectrique de ces sensibilisateurs est en rapport avec l'absorption de la lumière par eux. D'après JOLY, l'image latente serait donc formée par des molécules ou atomes photoionisés, sur lesquels sont dirigées ensuite les forces chimiques du révélateur.

Les ions seraient dus soit à l'union des électrons libérés avec des molécules non affectées directement par l'impression lumineuse, soit au choc des électrons contre les molécules complexes qui se sont formées pendant la maturation de l'émulsion.

SCHAUM¹⁰⁸, en critiquant l'hypothèse de JOLY — et avec elle toutes les hypothèses d'ionisation — trouve qu'elle n'expliquerait que le mécanisme de l'effet photographique, mais non pas la nature de la substance de l'image latente.

L'hypothèse de JOLY n'a pas eu beaucoup de retentissement, quoiqu'elle ait été reprise plus récemment par ALLEN¹⁰⁹ qui l'a précisée et développée; en appliquant au cas des émulsions photographiques la théorie de STARK et de LENARD sur les phénomènes de la fluorescence et de la phosphorescence, cet auteur admet que les électrons s'attachent aux molécules voisines de gélatine et forment une sorte d'atmosphère (de halo) autour du grain.

Lorsque l'accumulation des électrons devient de plus en plus forte, il arrive un moment où tout cet « arrangement ionisé » s'écroule, où l'équilibre est rompu (JOLY déjà avait fait cette comparaison avec la décharge d'une bouteille de Leyde); c'est cette neutralisation spontanée qui expliquerait la solarisation.

La théorie d'ALLEN, d'après son auteur, est appuyée par l'étroit parallélisme qui existe — par rapport à la différence, voire l'antagonisme des effets de la région infrarouge et de la région violette du spectre — entre le phénomène de la phosphorescence et l'impression de la plaque photographique (« effet Herschel »).

Un autre partisan de la théorie d'ionisation, MEES ¹¹⁰, a calculé que, pour une exposition minimale à la lumière, juste suffisante pour produire une impression développable, l'énergie que reçoit chaque grain de bromure (environ 10^{-14} ergs) reste bien au-dessous de celle (5.10^{-12} ergs) qui est nécessaire pour séparer un électron d'une molécule. Néanmoins il admet la curieuse hypothèse que, pour ces faibles impressions, l'image latente est formée de grains dont, en moyenne, une *seule* molécule de bromure d'argent, (sur les 10^{12} molécules contenues dans un grain de $3\ \mu$ de diamètre) a été affectée de façon à perdre un électron.

§ 23. — Il y a, dans la fonction photographique, des phénomènes qui constitueraient des difficultés insurmontables pour *toute théorie purement physique*. Ainsi pour la *solarisation* JOLY et ALLEN avouent que les effets qui accompagnent les très longues poses sont probablement très compliqués et que, dans ces cas, des changements chimiques peuvent intervenir; de même, HURTER et DRIFFIELD, se basant sur le fait connu que le brome détruit l'image latente, admettent une dissociation finale du bromure et la destruction de l'impression photochimique par le brome ainsi mis en liberté. D'autres difficultés pour les théories physiques résident dans l'impression directement visible (§§ 6-10) — phénomène non réversible par la seule action de la lumière — ainsi que dans les faits de la destruction de l'image latente par les oxydants.

Par contre, la possibilité d'un développement après fixage primaire (§ 3) pourrait, d'après GAEDICKE ¹¹¹, éventuellement s'expliquer par des déformations du bromure qui se seraient communiquées à la gélatine environnante ou du moins à celle qui était auparavant incluse dans les grains de gélatinobromure. En effet, l'argent réduit dans les révélateurs physiques (comme d'autres précipités) peut se déposer simplement à des endroits rugueux quelconques. Dans cet ordre d'idées il serait intéressant de savoir si le développement après fixage primaire s'applique aussi à des films de bromure pur, exempt de colloïde protecteur (gélatine). On ne trouve pas de réponse à cette question précise dans les travaux qui traitent du problème, non résolu définitivement, de la collaboration de la gélatine à la

formation de l'image latente. — En fin de compte, il semble que les théories purement physiques ne peuvent être prises en considération que pour des actions *faibles* de la lumière.

2. Les théories chimiques.

§ 24. — Les théories chimiques sont fondées sur l'observation d'une altération visible de la substance sensible (cf. §§ 6-10). Ce n'est que l'imperfection de notre vision et de nos appareils qui nous empêche de constater le changement d'aspect qui accompagne la très faible réaction, capable d'amorcer, dans le révélateur, une réaction plus complète — telle est la logique dont toutes ces théories semblent faire usage.

D'une façon générale, les théories chimiques sont appuyées par les faits suivants:

1^o La destruction de l'image latente (c'est-à-dire la réaction $B \rightarrow A$) produite par les halogènes ainsi que par des oxydants d'autre nature (§ 2).

2^o La destruction de la solarisation ($C \rightarrow B$) par les mêmes agents (§ 14).

3^o La possibilité de développer une image latente après fixage primaire (cf. § 4). On ne connaît aucune action physique sur le bromure pur qui puisse l'influencer de façon à ce qu'il ne soit plus entièrement soluble dans l'hyposulfite. Le fait en question ne semble pas non plus pouvoir s'expliquer suffisamment par une modification physique ou chimique de la gélatine.

Dans la couche sensible, fixée avant développement, on doit donc supposer des germes d'une nouvelle substance, non attaquable par l'hyposulfite — comme l'halogénure —, mais pouvant être détruite par l'action d'agents qui dissolvent à la fois l'argent métallique et l'halogénure d'argent.

4^o La possibilité de sensibiliser les plaques en les imprégnant de solutions de certains corps pouvant absorber l'halogène (cf. §§ 14 et 39).

5^o La possibilité d'obtenir des impressions latentes développables au moyen de certains agents chimiques tels que le peroxyde d'hydrogène (RUSSELL ¹¹², DOMBROWSKY ¹¹³) et l'hypophosphite de soude (CAREY LEA ¹¹⁴).

Certaines théories chimiques de l'image latente supposent que la nouvelle substance est un produit d'oxydation, un oxyhalogénure du type Ag_4OX_2 ¹¹⁵. A ces théories on doit opposer le fait que les couches sensibles sont impressionnées aussi en l'absence complète d'oxygène (p. ex. aussi en l'absence de la gélatine).

Pour les théories de réduction, la substance des germes est issue de l'halogénure par la séparation d'une partie de l'halogène. Suivant le point de vue qu'elles adoptent à l'égard du photohalogénure (v. §§ 6-10), ces théories peuvent être rangées en deux groupes principaux: les théories des sous-halogénures et les théories des germes d'argent métallique.

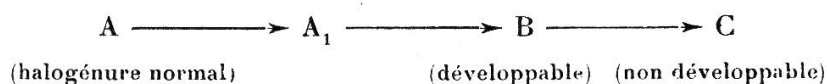
§ 25. — *Les théories des sous-halogénures.* — A part les expériences électrochimiques de LUTHER ³⁰ il existe peu d'indices sérieux pour rendre probable la possibilité d'existence du sous-bromure, du sous-chlorure et du sousiodure d'argent; néanmoins ces corps hypothétiques ont joué un rôle important dans les théories photographiques. D'après CHOISELAT et RATEL ¹¹⁶, l'opinion générale concernant la nature de l'image latente sur le daguerréotype, en 1843, était celle que « l'iodure d'argent, sous l'action de la lumière, est transformé en sous-iodure ». La même idée appliquée aux plaques photographiques au gélatinobromure, celle de la formation de sous-bromure (« Halbbromsilber ») est à la base du très intéressant petit ouvrage de photochimie spéciale contenant les leçons que LUTHER ¹¹⁷ a professées en 1898 dans les cours universitaires populaires (« Hochschulvorträge für Jedermann ») à Leipzig.

Les théories modernes, admettant des sous-halogénures, sont nombreuses et, vues de près, assez différentes les unes des autres; elles ne coïncident entièrement que dans l'idée qu'aucune réduction photochimique, allant plus loin que jusqu'en Ag_2Br etc., n'est possible. Les unes admettent sa formation dès le début de l'action lumineuse: ce sont celles qui supposent que les substances de l'image latente — ainsi que les photohalogénures de l'impression visible — représentent des solutions solides de l'argento-halogénure dans l'argenti-halogénure, ou bien des mélanges colloïdaux de ces deux corps (cf. § 7). D'autres envisagent l'argento-halogénure comme produit final d'une série

consécutive de réactions chimiques; ce sont les théories suivantes:

§ 26. — EDER ¹¹⁸ admettait plusieurs sous-bromures $\text{Ag}_x\text{Br}_{x-y}$, « dont la constitution exacte est inconnue » (ou bien: Ag_mBr_n , où $n < m$; « on pourrait bien admettre des formules très compliquées, telles que $\text{Ag}_{1000}\text{Br}_{999}$ ¹¹⁹ » !). Ces sous-bromures seulement seraient développables; un premier, très voisin du bromure normal, formant l'image latente des impressions très faibles, serait attaqué par les oxydants et par l'hypo-sulfite; un second, formant l'image latente du négatif normal, serait plus difficilement attaqué par le fixage (ammoniaque, bromure d'ammonium, hyposulfite) que le bromure normal: ceci pour expliquer le développement après fixage primaire. Les négatifs du 2^{me} ordre (1^{er} positif) seraient dus à une image latente composée par un mélange de trois corps différents: argent métallique, substance de l'image latente solarisée, substance du négatif de 1^{er} ordre.

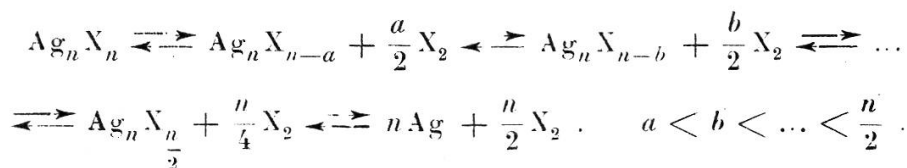
SCHAUM a étudié la concentration de la substance de l'image latente en fonction de la pose (*i.t*); il admettait trois réactions consécutives, d'après le schéma suivant:



La substance A_1 * permet de ramener à une cause chimique simple l'« induction photochimique » (cf. § 34). Supposant que la courbe représentative de la couche sensible tout entière puisse s'assimiler à celle du grain de bromure, celui-ci étant considéré comme un système homogène, cet auteur a calculé une courbe qui correspond bien à celle de la fonction photographique (cf. § 16), jusqu'au second minimum.

* Afin d'éviter des confusions entre la nomenclature que nous avons admise dans les paragraphes précédents et qui est identique au schéma VOLMER-SCHAUM ², nous avons modifié celle du premier mémoire ¹⁰⁸ de SCHAUM, de sorte qu'elle coïncide avec la nomenclature définitive ² de cet auteur.

§ 27. — Voici l'équation qui, selon TRIVELLI ⁸⁹, représente la marche de la réaction photochimique:



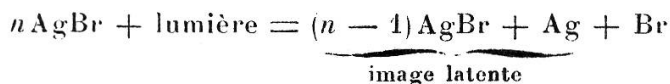
Dans cette équation, l'équilibre photochimique se déplacerait de gauche à droite lorsque l'intensité lumineuse augmente. Les couleurs caractéristiques des sous-halogénures, ordonnées dans le sens ci-dessus, seraient: vert, bleu-vert, bleu, violet, rouge, orange, jaune, (le sous-halogénure *vert* contenant le plus de brome). Autrement dit: avec la diminution du poids moléculaire des sous-halogénures, le maximum de l'absorption se déplace dans le spectre du rouge au violet ¹²⁰. En travaillant uniquement sur des photohalogénures « naturels », obtenus par l'action de la lumière, — non pas sur des photohalogénures synthétiques (cf. §§ 6 et 7) — TRIVELLI aurait réussi à en caractériser au moins trois différents: un photobromure vert (développable) un bleu (non développable) et un rouge (développable), et à les transformer l'un dans l'autre par réduction au moyen du peroxyde d'hydrogène ¹²¹. Il admet que ces photobromures sont trois corps de composition et de stabilité différentes. Dans le cas le plus simple, toutes les couleurs observées pourraient s'expliquer par 4 soushalogénures différents (α , β , γ , δ); la substance A₁ du schéma de SCHAUUM serait du $\text{Ag}_{2n}\text{X}_{2n}$, la substance B identique au sous-halogénure α (développable), la substance C identique au sous-halogénure β (non développable); α (B) serait donc la substance qui constitue l'image latente normale, β (C) celle de l'image latente solarisée, γ celle qui constitue l'image latente du 2^{me} négatif. Le sous-halogénure δ , de couleur jaune, de la constitution Ag_{2n}X_n , serait identique à l'argentohalogénure de LUTHER et de BAUR (cf. §§ 7 et 25).

La destruction de la solarisation par les oxydants (§ 14) s'expliquerait aisément par une régression de β en α ; l'action des agents réducteurs, conduisant aussi à un état développable s'expliquerait par une progression de β en γ (2^{me} inversion; par

développement). L'interprétation de l'annulation de la solarisation par l'hyposulfite présenterait plus de difficultés.

La théorie de TRIVELLI a été vivement attaquée, surtout par LÜPPO-CRAMER; SCHAUM qui, au début, l'a soutenue par son argumentation cinétique ¹⁰⁸, semble l'avoir abandonnée dans la suite, du moins sur certains points; il admet notamment que le photohalogénure est un mélange colloïdal d'argent et d'halogénure normal (cf. § 8-10) et qu'il représente la substance de l'image solarisée (cf. § 15).

§ 28. — *La théorie des germes d'argent métallique.* — Cette théorie peut, d'après LORENZ ¹²², s'exprimer approximativement par la formule



A l'instar d'EDER ¹²³, mais probablement à tort *, on tient généralement ARAGO pour le père de cette théorie. C'est ABEGG ¹²⁵ qui — aussitôt secondé par LORENZ ¹²⁶ — l'a proposée en toute forme pour l'image latente sur le gélatino-bromure d'argent; elle fut vivement repoussée par EDER ¹²⁷ et la plupart des photochimistes et auteurs photographiques, à l'exception de LÜPPO-CRAMER; ce dernier auteur, après l'avoir d'abord déclarée tout aussi impuissante que celle des sous-

* Voici ce que ce physicien ¹²⁴ disait sur la nature de l'impression latente produite sur l'argent ioduré du « daguerréotype »: « Quand on cherche à expliquer le singulier procédé de M. Daguerre, il se présente immédiatement à l'esprit l'idée que la lumière, dans la chambre obscure, détermine la vaporisation de l'iode partout où elle frappe la couche dorée; que là le métal est mis à nu; que la vapeur mercurielle agit librement sur ces parties dénudées pendant la seconde opération et y produit un amalgame mat; que le lavage à l'hypo-sulfite a pour but: chimiquement l'enlèvement des parties d'iode dont la lumière n'a pas produit le dégagement; artistiquement, la mise à nu des parties miroitantes qui doivent faire les noirs. »

Dans cette explication — que l'auteur se hâte de rejeter comme étant trop simpliste — le « métal mis à nu » est évidemment l'argent du substratum, non pas des germes d'argent produits par réduction chimique de l'iodure qui forme la très fine couche sensible; en outre, pour « iode », on doit sans doute lire « iodure ».

halogénures ¹²⁸, a poursuivi plus tard les considérations colloïdo-chimiques inaugurées par LORENZ ¹²⁹ et s'est efforcé, avec succès, d'en démontrer le grand intérêt pour les problèmes de la photographie scientifique ¹³⁰.

La grande probabilité pour l'identité des photohalogénures de la plaque photographique et des mélanges colloïdaux d'argent métallique et d'halogénure — obtenus par l'action de la lumière sur des cristaux d'halogénure préalablement fondu (LORENZ et HIEGE) — a déjà été relevée à la fin du § 10.

En appliquant le raisonnement initial du § 24 à l'hypothèse des germes d'argent, on peut dire qu'on possède aujourd'hui de fortes raisons pour admettre la formation de germes métalliques ultramicroscopiques déjà par les courtes poses usuelles en photographie. Mentionnons toutefois que certains photochimistes n'admettent aucune parenté entre la substance des photohalogénures de la plaque photographique et celle de l'image latente normale, d'autres — comme EDER ³⁷ — pas même entre celle des photohalogénures et celle de l'image latente solarisée qui se forment pourtant toutes deux à peu près simultanément.

On doit donc reconnaître que la théorie des germes d'argent ne permet pas — ou pas encore — d'expliquer d'une manière tout à fait suffisante certains faits importants, p. ex. la solarisation et les effets de l'action encore plus avancée de la lumière. D'après SHEPPARD et MEES ¹³¹ elle ne saurait tenir compte de l'existence d'une période d'induction (cf. §§ 11 et 34).

§ 29. — *Comparaison de la théorie des sous-halogénures et de la théorie des germes d'argent au point de vue de l'interprétation des propriétés de l'image latente, décrites dans les §§ 2 à 5 et de l'explication de la solarisation (§§ 14-16):*

a) Les propriétés de l'impression latente sur la plaque non fixée. — Les adversaires de la théorie des germes d'argent ont toujours relevé la grande résistance de l'image latente envers les oxydants comme étant incompatible avec cette hypothèse; on peut répondre à cette objection par les arguments colloïdo-chimiques qui ont été donnés pour expliquer la résistance des photobromures naturels (§ 6). Cette manière de voir semble plus naturelle que d'attribuer la propriété nécessaire —

l'insolubilité dans les oxydants — aux sous-halogénures hypothétiques.

b) Les propriétés de l'image latente après fixage primaire. — Pour en tenir compte, les partisans de la théorie des sous-halogénures font 2 hypothèses: ils admettent d'abord que le sous-halogénure est décomposé par l'hyposulfite en halogénure normal, soluble dans l'hyposulfite et en argent métallique, restant comme germe pour le développement physique. La seconde hypothèse admet que cette décomposition n'est pas complète, qu'il reste une fraction de sous-halogénure pouvant ensuite résister à l'oxydation. — Pour la théorie des germes d'argent, la première hypothèse est superflue, les germes étant formés directement par l'action de la lumière; la résistance partielle des germes envers les oxydants s'expliquerait par les considérations colloïdo-chimiques. L'unique hypothèse nécessaire est celle qu'une fraction du bromure normal, étant adsorbée sur les germes métalliques, ne peut pas être enlevée par l'hyposulfite; ce mélange colloïdal résiste aux oxydants, comme le font les photohalogénures (cf. § 6), moins pourtant que ce n'est le cas sur la plaque non fixée. Cette hypothèse est bien confirmée par la destruction facile de l'image latente fixée au moyen d'agents pouvant dissoudre à la fois l'argent métallique et l'halogénure normal (cf. § 4).

c) Le phénomène de la solarisation constitue une assez grande difficulté pour la théorie des germes d'argent; aussi les premières explications qui en ont été données sur cette base, n'ont pas été prises au sérieux; ce fut, par exemple, le sort de l'hypothèse de LIESEGANG et d'ABEGG¹³² qui supposait que l'argent métallique, réduit en quantité notable sur la surface du grain, par une pose très longue, enveloppe le grain comme un manteau et le soustrait ainsi à l'action du révélateur. — L'explication plus récente, donnée par LÜPPO-CRAMER¹³³, n'est pas des plus simples; cet auteur envisage l'« anatomie » du grain de bromure. Chimiquement (par le révélateur) le grain ne peut être attaqué autrement qu'à partir de la surface; mais la lumière a sûrement libre accès dans le grain entier. A sa surface, la pression du brome, libéré par la réaction photochimique, est très faible; cette pression augmente progressivement vers l'intérieur du grain,

vu que le brome ne peut pas si facilement s'en échapper. C'est à la surface que se forment d'abord les germes d'argent, capables d'amorcer le développement. Lorsqu'il s'agit d'expositions prolongées, le brome diffuse de l'intérieur à l'extérieur du grain et se recombine avec l'argent métallique, adsorbé à la surface, qui perd ainsi sa faculté de déclencher le développement. La seconde inversion — le second négatif (cf. § 14) — serait alors due soit à l'action de la lumière sur le bromure régénéré (si celui-ci ne représente pas une modification plus indifférente), soit encore aux germes d'argent se trouvant plus à l'intérieur du grain. — Cela semble bien un peu compliqué; mais est-il possible de trouver une explication simple des phénomènes aussi complexes que ceux de l'image latente solarisée sur une couche sensible et des différentes influences subtiles qui opèrent pendant son développement? Par la théorie des sous-halogénures multiples « les réactions compliquées de l'image latente s'expliquent aisément » (EDER ³⁷); évidemment: il suffit de supposer la transformation successive de la substance sensible en sous-halogénures qui ont les propriétés voulues (cf. § 26); alors certaines réactions particulières, comme par exemple l'annulation de la solarisation (v. § 14), s'expliqueraient par la présence simultanée de plusieurs de ces corps ⁶². (La superposition des différentes images latentes dans le cas d'une action très avancée de la lumière est du reste assez probable; il se peut qu'elle soit due à la présence, dans la couche sensible, de grains de dimensions très inégales, par conséquent de sensibilité très différente.) La théorie serait donc assez simple, si l'existence des sous-halogénures consécutifs était indubitable.

Par contre, une théorie sérieuse comme celle de BAUR ¹³⁴, — basée sur l'hypothèse d'un *seul* sous-halogénure * — n'est pas moins compliquée que celle de LÜPPO-CRAMER. Une bonne partie de la théorie de BAUR ¹³⁵ peut d'ailleurs s'appliquer presque textuellement à la théorie des germes d'argent et devrait être méditée par ses partisans.

§ 30. — La méthode de LÜPPO-CRAMER, consistant à envi-

* Le sous-halogénure Ag_2X , supposé fortement dissocié, en équilibre avec ses composants Ag et AgX dans la solution solide.

sager « la topographie du grain d'halogénure » pourra probablement rendre de bons services pour la solution du problème de la solarisation ainsi que des autres problèmes de la photographie scientifique. BAUR, à l'endroit cité ¹³⁵, fait également usage de considérations topographiques.

LÜPPO-CRAMER ¹³⁶ a essayé de prouver par l'expérience l'idée qui est à la base de sa théorie de la solarisation, à savoir que l'image latente des impressions faibles est située à la surface du grain: En plongeant les plaques impressionnées pendant peu de temps dans des solutions d'iodures, il essayait de transformer en iodure d'argent le bromure situé à l'extrême surface du grain; il supposait qu'à côté de cette transformation, il obtiendrait une dénudation des germes — ultramicroscopiques — (« Keimblosslegung ») et, par conséquent, une augmentation de la substance de l'image latente agissant lors du développement superficiel (physique). En effet, ce traitement préalable avait pour conséquence:

1° une forte accélération du développement (physique) qui, selon cet auteur, ne pourrait guère être attribuée à une différence de solubilité du bromure et de l'iodure, vu l'infime quantité transformée, par exemple par l'application de solutions 1: 1 000 000 d'iodure de potasse,

2° la destruction complète de l'image latente par un oxydant (mélange chromique, cf. § 2, c).

Il est évident que d'autres interprétations de ces réactions seraient possibles, en particulier pour la seconde. Nous n'avons pas rencontré de discussions à ce sujet, dans la bibliographie.

§ 31. — *Théories spéciales de la solarisation.* — Certains auteurs pensaient que la solarisation ne se réalise qu'après l'exposition * ou tenaient l'inversion photographique essentiellement pour un phénomène du *développement* de la plaque. PRECHT ¹³⁷ par exemple insistait sur le fait que le développement ralenti fait fortement reculer le point où commence l'inversion. Conformément, GUÉBHARD ¹³⁸ obtenait une inver-

* C'est la manière de voir de tous ceux qui — souvent encouragés par des concours — ont essayé d'obtenir des positifs directs en traitant la plaque exposée par certains agents chimiques avant de la développer. C'est ce que GUÉBHARD a appelé « inversion chimique ».

sion par surdéveloppement * (lent !), inversion qui se manifeste surtout aux endroits sous-posés.

PRECHT ¹³⁹ obtenait aussi le retard de la solarisation lorsqu'il imprégnait les plaques d'un révélateur, avant l'exposition, pour la développer ensuite dans une solution à 10 % de carbonate de soude; c'est surtout la « première période neutre » (cf. § 16) qui, par ce procédé, croît démesurément: la limite entre elle et l'inversion de surpose est reculée de 9000 b.-m.-s. Hefner à 400 000 b.-m.-s. Hefner, de sorte que le noircissement maximal est obtenu par les énergies correspondant à 650-400 000 b.-m.-s.

Ces expériences ainsi que le retard analogue produit par les sensibilisateurs chimiques (cf. § 14d) semblent avant tout — et peut-être exclusivement — démontrer que le brome, libéré par l'action photochimique, joue un rôle décisif dans la solarisation, ce que plusieurs photochimistes, LUGGIN ¹⁴⁰ et d'autres, avaient déjà envisagé. PRECHT va plus loin: Il suppose que la solarisation ne s'opère pas *pendant* l'action de la lumière; après l'exposition, le brome — s'il n'a pas été absorbé chimiquement pendant l'exposition, par le sensibilisateur ou le révélateur — peut agir sur le photobromure et produire une régression en bromure.

Le rôle du brome libéré — dont les partisans des sous-bromures consécutifs semblent ne pas s'inquiéter — est loin d'être éclairci; LUTHER ¹⁴¹ et d'autres supposaient qu'il produit un tannage de la gélatine (comme le fait une solution de brome), et empêche le révélateur d'agir; cette hypothèse tombe devant le fait — établi par SCHAUUM et BRAUN ¹⁴² — que le bromure pur, libre de toute substance organique, est capable de solariser, comme d'ailleurs le simple métal «iodé» du daguerréotype**. — On a aussi envisagé la formation de perbromures (non développables) par l'action du brome libéré sur le bromure encore intact.

* Mais il serait faux de compter, pour cela, GUÉBARD parmi ceux qui confondaient l'inversion chimique et l'inversion par solarisation.

** Pour les mêmes raisons on ne doit pas recourir à l'action directe de la lumière sur la gélatine, établie par MEISLING et ALEFELD (cf. § 17).

Il se pourrait que le brome, restant adsorbé sur le grain de bromure, agisse pendant le développement de la même façon que celui qui est retenu par la couche sensible après un traitement oxydant (cf. § 2), donc en empêchant la réduction par l'oxydation du révélateur qui pénètre dans le grain; c'est LÜPPO-CRAMER¹⁴³ qui a émis cette idée. Mais l'adsorption du brome par le bromure d'argent n'est pas établie d'une façon indubitable.

En somme, l'action chimique du brome sur les germes ultra-microscopiques — la nouvelle version de l'ancienne hypothèse d'une régression en bromure — semble la plus naturelle, la concurrence d'autres facteurs n'étant toutefois pas exclue.

3. Les théories mixtes.

Les défauts d'intensité. Les défauts par intermittence.

§ 32. — Il est facile de comprendre que l'on ait cherché à sortir du dilemme des difficultés inhérentes soit à l'un, soit à l'autre groupe de théories, en admettant des changements *physiques et chimiques*, se passant à la fois ou bien consécutivement dans les couches sensibles. Ainsi plusieurs auteurs, notamment LÜPPO-CRAMER, sont disposés à admettre que l'effet des poses très courtes, usuelles en « photographie instantanée » est dû à des changements de nature physique et qu'une décomposition chimique n'a lieu que pour des poses plus longues. La théorie la plus complète de ce genre est celle d'ANDRESEN¹⁴⁴:

a) Pendant la période d'*induction*, l'énergie lumineuse ne suffit pas pour séparer le complexe $(\text{AgBr})_n$ de la gélatine adsorbée; b) cette séparation commence au seuil (cf. § 11); le complexe $(\text{AgBr})_n$, séparé de la gélatine, est déjà développable. c) Au commencement de la période d'*exposition normale* (donc de la partie approximativement *droite* de la courbe) ANDRESEN admet une dépolymérisation: $(\text{AgBr})_n + \text{lumière} = n \text{ AgBr}$. Les deux phénomènes physiques seraient responsables de l'*image latente du 1^{er} ordre*; cette première image latente n'est pas développable dans les révélateurs physiques (ne contient donc pas encore de germes d'argent); par contre l'acide azo-

tique la détruit. *d*) Pour des expositions de 1-10 b.-m.-s., il y a séparation du brome, et l'image latente de second ordre, due à cet événement chimique, est formée par des germes d'argent, par conséquent développable par les révélateurs, physiques et chimiques. Cet auteur, se plaçant expressément au point de vue de LÜPPO-CRAMER, nous pensons qu'il envisage l'argent métallique à l'état colloïdal et adsorbé par l'halogénure. *e*) La solarisation est essentiellement due au brome mis en liberté et provoquant des régressions.

§ 33. — Jusqu'ici nous n'avons pas encore pris en considération certains phénomènes qu'une théorie complète de l'image latente devrait pouvoir expliquer et dont très peu d'auteurs pourtant ont tenu compte:

Il s'agit surtout de certains écarts à la règle de réciprocité de BUNSEN et ROSCOE¹⁴⁵ suivant laquelle l'effet photochimique est proportionnel au produit de l'intensité (*i*) par le temps de pose (*t*), produit (*it*) que l'on appelle souvent « quantité de lumière » (« Lichtmenge »), par conséquent: que pour $it = \text{const.}$ les effets sont identiques. Plusieurs auteurs ont vérifié cette règle et pendant longtemps elle était considérée comme exacte pour toute substance photographique sensible; pourtant FIZEAU et FOUCAULT¹⁴⁶, en employant la daguerréotypie pour des mesures photométriques, avaient déjà constaté longtemps avant, que l'effet photochimique devient plus faible — à égalité de produit it — lorsqu'on diminue l'intensité au-delà d'une certaine limite. En vérité pour des expositions it ; $\frac{i}{m} \cdot mt$; $i \cdot n \frac{t}{n}$, algébriquement identiques, on obtient des extinctions (noircissements) *différentes*.

MIETHE¹⁴⁷ et MICHALKE ont constaté dans certains cas des écarts de la règle de BUNSEN-ROSCOE (une diminution de l'effet en progressant vers des intensités plus faibles); toutefois MIETHE croyait pouvoir affirmer son exactitude pour des plaques préalablement impressionnées jusqu'au seuil. ABNEY¹⁴⁸, sur la base d'une solide expérimentation, a établi les dérogations suivantes à cette règle:

A égalité de produit it ,

1° Une pose de longue durée avec une intensité très faible

(par rapport aux intensités pratiquement employées en photographie) donne un effet moindre qu'une exposition équivalente avec une intensité plus grande, donc

$$F\left(\frac{i}{m}, mt\right) < F(i, t) \quad (\text{ODENCRANTS});$$

2° Lorsqu'on augmente l'intensité lumineuse au-delà d'une certaine limite, l'énergie utilisée pour la formation de l'image latente diminue (ce résultat a été obtenu au moyen d'étincelles électriques et n'a pas encore trouvé d'explication);

3° L'effet photochimique d'une somme de courtes poses est inférieur à celui d'une seule exposition d'intensité égale, donc

$$F\left(i, n\frac{t}{n}\right) < F(i, t) \quad (\text{ODENCRANTS});$$

cet effet est d'autant plus faible que les périodes d'interruption sont plus grandes et que l'intensité employée est plus petite.

Ces 3 dérogations à la règle de BUNSEN-ROSCOE (qui n'est donc juste que dans d'étroites limites) sont plus prononcées sur les plaques lentes que sur les plaques rapides.

Les résultats 1) et 2) d'ABNEY sont ce que, plus tard, on a appelé « défauts d'intensité » (« Intensitätsschwächung »), le résultat 3) ce qu'on appelle « défauts par intermittences » (« Intermittenzschwächung »).

§ 34. — Par différentes méthodes, de nombreux auteurs ont vérifié et entièrement confirmé les résultats d'ABNEY; ENGLISH¹⁴⁹ (en partie indépendamment d'Abney), SCHWARZSCHILD¹⁵⁰ et plus récemment KRON¹⁵¹ et ODENCRANTS¹⁵² ont fourni des travaux remarquables sur ce sujet; nous n'en mentionnons que quelques résultats nouveaux: SCHWARZSCHILD — qui a établi que l'extinction est une fonction non de $i.t$ mais de $iq.t$ où q est approximativement une constante pour chaque sorte de plaque — exprime et généralise de la façon suivante le premier résultat d'ABNEY: « le gélatinobromure possède la propriété d'utiliser (pour la formation de l'image latente) une quantité d'autant plus petite de l'énergie lumineuse que cette énergie afflue plus lentement ». D'après ENGLISH qui a surtout étudié les défauts par intermittences, le troisième résultat

d'ABNEY est vrai aussi pour des plaques préalablement exposées jusqu'au seuil et les écarts croissent aussi avec l'augmentation du *nombre* des poses partielles.

ENGLISCH admet qu'une partie de l'énergie lumineuse, non suffisante pour amener la plaque jusqu'au seuil, est absorbée par l'*induction photochimique du gélatinobromure*; la couche sensible doit d'abord être amenée dans un état qui favorise l'action ultérieure de la lumière; mais cet état n'est pas durable et la couche sensible se rapproche de son état initial, aussitôt que l'action lumineuse cesse, et cela en très peu de temps; cette *régression* absorbe une autre partie d'énergie. La perte par induction (p_1) augmente avec la perte par régression (p_2) mais ne lui est pas proportionnelle; pour des interruptions (τ) très courtes, $p_1 = p_2$; pour $\tau > 0,001^s$, $p_1 < p_2$ et se rapproche d'une limite, lorsque la durée des interruptions augmente. Une couche sensible a de l'induction, même après avoir atteint le seuil. Ajoutons ici que les premiers qui avaient recherché l'existence d'une induction photochimique, les frères LUMIÈRE¹⁵³, ne purent constater de défauts par intermittences; leur résultat négatif s'explique probablement par l'application d'une grande intensité lumineuse et peut-être par l'emploi de plaques à haute sensibilité.

ODENCRANTS a constaté l'accroissement du défaut par intermittences avec la diminution de l'intensité lumineuse, aussi dans le cas d'intermittences très lentes et pour des expositions partielles dont chacune, à elle seule, suffit pour donner une impression développable.

§ 35. — Pour expliquer les phénomènes décrits dans les paragraphes 33 et 34, SCHAU¹⁰⁸ a émis l'idée qu'il faut admettre, en principe, que la séparation du brome est un phénomène réversible. La réversibilité de l'action de la lumière sur les halogénures était déjà établie par les expériences de LUTHER¹⁵⁴.

ODENCRANTS¹⁵⁵ croit devoir écarter la réversibilité des réactions $B \rightleftharpoons C$ et $A \rightleftharpoons B^*$ dans le schéma de SCHAU (§ 26), du

* A la longue, $B \rightarrow A$ semble pourtant s'effectuer; car l'image latente s'affaiblit sur des plaques exposées que l'on conserve longtemps avant de les développer; d'après LÜPPO-CRAMER¹⁵⁶, cette

moins pour ce qui est de l'explication des défauts d'intensité et des défauts par intermittences; mais il admet la réversibilité — très prompte — de $A \rightleftharpoons A_1$. Dans la lumière, nous avons $A \rightleftharpoons A_1$, à l'obscurité $A_1 \rightleftharpoons A$. La différence de ces deux réactions détermine la vitesse de la réaction photochimique dans le cas d'une exposition continue. Cette manière de voir nous semble une explication assez naturelle des écarts observés qui ont fait admettre à ENGLISCH l'efficacité de l'induction au-dessus du seuil et que cet auteur aurait peut-être mieux fait d'attribuer aux pertes d'énergie par régression. La réaction $A_1 \rightleftharpoons A$ se manifeste d'autant plus que l'intensité lumineuse diminue. Pendant les interruptions d'une exposition intermittente c'est $A_1 \rightleftharpoons A$ seul qui se passe, ce qui diminue encore davantage l'effet final. Dans tous les cas, cette réversibilité produit une diminution de la substance A_1 , substance mère de celle de l'image latente normale (B).

§ 36. — En fin de compte, ODENCRANTS entrevoit la possibilité d'une synthèse entre la théorie des réactions successives de TRIVELLI (§ 27) et l'hypothèse d'une dépolymérisation, dans la forme émise par ANDRESEN (§ 32), pour pouvoir tenir compte de la multitude des faits décrits. Cet auteur semble donc disposé à admettre une *action physique au début* de l'action de la lumière; c'est aussi l'avis d'ENGLISCH qui a expliqué l'induction et la régression (autant que les défauts d'intensité) par les déformations élastiques dans la direction de l'axe électrique de la molécule sensible que HELMHOLTZ¹⁵⁷ a admises dans sa théorie électromagnétique de la dispersion. Il y a d'autres hypothèses physiques qui pourraient remplacer l'hypothèse chimique du corps A_1 de SCHAUM, p. ex. celle de WEIGERT (cf. § 21) qui coïncide en quelque sorte avec l'idée d'ENGLISCH ou bien encore la théorie d'ionisation de JOLY-ALLEN (cf. § 22). Il faudrait évidemment que le phénomène physique, pris en considération, soit *réversible* aussi, et cela avec une vitesse suffisante pour pouvoir agir pendant les très courtes interruptions de pose qui

régression est plus prononcée sur des plaques à grain très fin, sur lesquelles on constate un affaiblissement remarquable après deux mois; au bout de six mois les parties les plus fortement impressionnées seulement restent développables.

ont été réalisées par exemple dans les expériences d'ABNEY. WEIGERT ne se prononce pas sur la réversibilité de ses faibles déplacements intérieurs des complexes; pour une ionisation, elle serait donnée par le phénomène bien connu de la recombinaison. Enfin, puisqu'on a constaté les écarts de la règle de BUNSEN-ROSCOE bien au-dessus du seuil aussi, force serait d'admettre que l'action physique agisse encore plus tard, à côté de l'action chimique.

TRIVELLI, dans sa théorie des sous-halogénures consécutifs, considère que la substance A_1 de SCHAUM doit être un corps plus soluble que l'halogénure normal; or, certains changements physiques pourraient bien suffire pour produire cette plus grande solubilité (p. ex. en augmentant la surface de réaction), mais en existe-t-il de réversibles ?

§ 37. — Il y a lieu de signaler ici deux faits qui nous semblent parler nettement en faveur d'une action chimique dès le début: 1^o Nous avons vu (§ 33) que les écarts à la règle de BUNSEN-ROSCOE se font beaucoup moins sentir ou ne sont guère décelables sur des plaques rapides; or celles-ci étant imprégnées de corps absorbant le brome, l'équilibre de la réaction chimique est déplacé dans le sens $A \rightleftharpoons B$, c'est-à-dire il se produit des impressions durables, développables.

2^o SHEPPARD et MEES ¹⁵⁸ ont constaté que ces écarts sont plus grands sur des plaques préalablement dessensibilisées, ce qui confirmerait l'explication ci-dessus.

Remarquons encore que SCHAUM lui-même est arrivé à abandonner (il serait intéressant de savoir pour quelles raisons) sa substance A_1 et se borne au schéma d'ELDER ¹⁵⁹, complété à d'autres égards par lui et VOLMER, dans leur importante synthèse.

(A suivre.)
