

Faisons le point

La chimie photographique

par J. Pouradier
(Société Kodak-Pathé)



La photosensibilité est une propriété si répandue que Niepce de Saint-Victor, cousin de celui qui a parfois été appelé le Christophe Colomb de la photographie, n'hésitait pas à affirmer, il y a plus d'un siècle, que l'on peut faire de la photographie avec la première substance venue, ou rendre visible l'action de la lumière sur tout corps organique ou inorganique, à condition de prendre pour agent révélateur un produit capable d'entrer en combinaison avec la substance insolée.

En fait, toutes les réactions photochimiques ne sont pas exploitables pratiquement car, pour répondre aux exigences des utilisateurs, les surfaces sensibles doivent satisfaire divers impératifs concernant tant leurs performances que leur facilité d'emploi. Ceci élimine nombre de systèmes et après les balbutiements du début, la technique photographique s'est délibérément orientée vers ce qu'il est courant d'appeler le « gélatino-bromure d'argent ». Un siècle d'efforts a conféré à cette association une avance technologique marquée et les halogénures d'argent jouent un rôle de premier plan, principalement dans tous les procédés de sensibilité élevée.

Les systèmes non argentiques n'ont cependant jamais été abandonnés et, exploitant la photosensibilité de nombreux composés, ils ont des applications variées et prennent actuellement un essor considérable, notamment en reprographie. Ils ne seront cependant pas envisagés dans ce mémoire car ils relèvent fréquemment plus de la physique (photoconduction, ...) que de la chimie et surtout chaque grande classe justifierait d'être traitée séparément par un spécialiste.

Généralités sur les procédés argentiques

Exposés à une lumière actinique, le chlorure et le bromure d'argent noircissent en se décomposant en leurs deux constituants : argent métal et halogène.

Facile à exploiter, cette décomposition a été utilisée dans diverses conditions pour obtenir des images par action directe de la lumière, images dans lesquelles les noirs sont constitués par l'argent réduit lors de l'irradiation et les parties plus claires par l'halogénure d'argent inaltéré ou par le support sous-jacent. Toute l'énergie nécessaire pour faire apparaître l'image devant être fournie par la lumière et chaque photon absorbé libérant au maximum un atome d'argent, les plaques et papiers photographiques dits « à noircissement direct » sont peu sensibles et requièrent des expositions prolongées.

Au noircissement direct beaucoup trop lent à leur gré, les utilisateurs préfèrent généralement des procédés plus sensibles associant une couche photographique et un traitement chimique effectué après la prise de vue pour amplifier les effets de la photolyse. Grâce à l'intervention d'un amplificateur il n'est plus demandé à la lumière de décomposer totalement les cristaux éclairés, mais seulement de les marquer en les transformant localement.

La transformation, qui devra permettre de différencier ultérieurement les grains exposés de ceux qui n'ont pas vu la lumière, n'a pas besoin d'être étendue et une altération ménagée affectant entre le dix-millionième et le milliardième d'un cristal constitue un catalyseur efficace qui accroît considérablement la réactivité du sel d'argent. Au contact d'une solution réductrice appropriée, appelée « révélateur », les grains possédant une « image latente » sont réduits plus rapidement que ceux qui en sont dépourvus et, lorsque la durée d'action est contrôlée, le révélateur libère l'argent de tous les grains exposés sans toucher notablement aux autres. Dans ces conditions, la quasi-totalité de

l'énergie nécessaire à l'obtention de l'image finale est fournie par le révélateur, la lumière ayant simplement eu pour rôle de créer le catalyseur.

La sensibilité de l'association matériau photographique-révélateur est d'autant plus élevée que les microcristaux d'halogénure d'argent peuvent être activés par une énergie lumineuse plus faible. D'après des mesures récentes les cristaux les plus sensibles des émulsions photographiques * actuelles nécessitent trois ou quatre photons lumineux seulement pour être activés. Ces chiffres sont peu expressifs pour un non spécialiste aussi, afin de visualiser l'apport énergétique que cela représente, me permettrai-je de rappeler le slogan publicitaire célèbre insistant sur la possibilité de prendre une photographie au 1/50 de seconde à la seule lueur d'une allumette.

Préparation des émulsions photographiques

Les cristaux d'halogénure d'argent sont obtenus par précipitation en versant une solution de nitrate d'argent dans une solution d'un ou de plusieurs halogénures alcalins, généralement deux (Cl^- et Br^- , Cl^- et I^- , Br^- et I^-). Lorsque présent, l'iodure est toujours le constituant minoritaire et la réaction conduit à la formation de cristaux mixtes de structure cubique faces centrées type NaCl (Fm3m). La floculation des cristaux est empêchée par addition d'un colloïde protecteur. De nombreuses substances ont été essayées mais depuis près d'un siècle, malgré les multiples tentatives de remplacement par des produits synthétiques, la gélatine ** s'est imposée par ses qualités inégalées jusqu'à présent. Nous aurons l'occasion d'insister plus loin sur les diverses fonctions de cette protéine mais signalons dès à présent qu'en s'adsorbant énergiquement sur les grains en cours de formation, elle conditionne leur croissance et contrôle leur forme, leur taille et leur répartition granulométrique.

Les grains formés rapidement lors de la précipitation sont généralement dans un état instable et ont tendance à se réorganiser selon deux processus :

- accolement de deux ou de plusieurs cristaux qui se soudent les uns aux autres (coalescence) ;
- échange de matière par l'intermédiaire de la phase liquide. Les petits cristaux, plus solubles que les gros (loi d'Ostwald), se dissolvent dans la solution qui les environne tandis que les gros cristaux pompent l'excès de matière ainsi dissoute. Il y a simultanément diminution de la taille des grains les plus fins et accroissement de celle des plus gros, d'où une augmentation régulière de la polydispersité. Se faisant par l'intermédiaire de la phase liquide, l'échange de matière dépend de la solubilité des halogénures d'argent dans la solution et par conséquent de la concentration de tous les ligands susceptibles de s'unir aux ions argent pour former des complexes solubles. La précipitation mettant toujours en œuvre un excès d'halogénure alcalin, les ions halogénure, qui forment des complexes argentiques $\text{AgX}_n^{(n-1)-}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) peu dissociés, ont une action marquée mais ne sont pas les seuls ligands efficaces et diverses autres substances, telle l'ammoniaque, sont fréquemment ajoutées à la suspension pour accélérer les réorganisations cristallines.

A ce stade de leur préparation, les cristaux d'halogénure d'argent sont peu sensibles et doivent être dopés chimiquement pour acquérir leur sensibilité d'emploi. Cette exacerbation de la photosensibilité est obtenue par addition à dose quasi homéopathique de composés variés qui réagissent avec les sels d'argent au cours d'une opération appelée maturation chimique ou maturation en refonte. Ils forment, probablement aux emplacements les plus réactifs des cristaux (zones de distorsion ou de contrainte, ressaut...) des centres activés qui, lors de l'exposition, accroissent le rendement de la photolyse en piégeant et stabilisant les entités libérées par la lumière (photo-électron, trou positif). Ces centres activés sont fréquemment appelés germes de sensibilité.

Les composés couramment employés pour la sensibilisation chimique (à ne pas confondre avec la sensibilisation spectrale envisagée plus loin) appartiennent à trois classes bien distinctes : les sulfurants, les réducteurs, les sels de métaux nobles. Leurs mécanismes d'action diffèrent notablement et, sous réserve de précautions particulières, leurs effets sont additifs.

* Ce terme impropre a été consacré par l'usage. En fait, la dispersion des microcristaux d'halogénure d'argent dans leur liant ne constitue pas une émulsion au sens physicochimique du terme, mais une suspension et en toute rigueur on devrait parler de « suspensions photographiques ».

** Pour faciliter l'élimination ultérieure des sels solubles, on utilise parfois des dérivés de la gélatine dont on a modifié l'aptitude à la floculation par greffage de groupes réactifs.

La photosensibilité des halogénures d'argent, ou plus exactement les possibilités d'exploitation de leur photosensibilité dépendent de l'état de pureté et des défauts des cristaux. Des cristaux parfaits, exempts de toute impureté et de tout défaut, sont inutilisables photographiquement car les transformations provoquées par la lumière sont trop fugaces pour pouvoir initier le développement. A l'opposé des cristaux très perturbés sont également incapables d'enregistrer un signal lumineux car, étant spontanément développables, leur réactivité ne dépend pas de l'éclairement reçu. *In medio stat virtus* dit l'adage latin et l'on doit ajuster les conditions de préparation des émulsions photographiques de façon à ce que les perturbations affectant les grains d'halogénure d'argent correspondent à leur photosensibilité optimale. Ceci implique un contrôle rigoureux de toutes les opérations.

Les réactions mises en œuvre lors de la maturation chimique sont assez compliquées car, outre leur complexité naturelle, elles sont fortement influencées par la gélatine de la suspension. Celle-ci intervient un peu par elle-même, mais surtout par les substances étrangères qu'elle contient et les multiples associations qui se produisent avec les composés sensibilisateurs et avec les sels d'argent modifiant les cinétiques réactionnelles et orientent l'évolution du système. De ce fait, les caractéristiques photographiques d'une surface sensible terminée dépendent largement des propriétés de la gélatine utilisée pour sa fabrication.

Deux exemples vont illustrer son mode d'action.

Il existe dans toutes les gélatines, principalement dans les gélatines de peaux, des dérivés nucléiques provenant de l'ADN et de l'ARN associés au collagène dans la cellule vivante. Ces dérivés nucléiques, dont les teneurs excèdent rarement 2 mg/g de gélatine, ont une action photographique marquée car, entre autres manifestations de leur présence, ils entraînent la dispersion des produits de la réaction des composés sulfurants avec l'halogénure d'argent. Ils favorisent ainsi la formation d'un grand nombre de petits germes peu actifs et par contre coup :

- ils retardent, et dans les cas extrêmes empêchent la montée de la sensibilité pendant la maturation chimique ;
- ils permettent de préparer des surfaces sensibles ayant un facteur de contraste élevé.

Les dérivés nucléiques ne sont d'ailleurs pas les seuls « retardateurs » naturels des gélatines et d'autres impuretés de cette protéine, de compositions moins bien connues, ont des effets analogues.

Le deuxième exemple concerne les sels de métaux nobles et plus particulièrement les sels de l'or aureux qui s'associent énergiquement avec les groupes imidazole, eNH_2 , de la gélatine et avec différents constituants de l'émulsion photographique (thiosulfate, sulfite, thiocyanate...) en donnant des complexes très stables. La quantité d'or normalement ajoutée étant insuffisante pour saturer tous les ligands présents, la composition des complexes formés dépend des compétitions qui opposent les diverses substances complexantes et, par conséquent, de tous les paramètres qui conditionnent ces compétitions : stabilité des divers complexes susceptibles de se former, position des groupes donneurs de la gélatine le long de la chaîne polypeptidique, concentrations relatives des substances actives... Ces dernières sont éminemment variables et à des valeurs croissantes du rapport

$\frac{\text{concentration des complexants micromoléculaires}}{\text{concentration de la gélatine}}$

correspondent les divers états d'association suivants :

- a. chélates et ponts entre deux molécules de gélatine (réticulation) ;
- b. complexes mixtes associant une molécule de gélatine et une micromolécule ;
- c. complexes homogènes ou mixtes comportent deux ligands micromoléculaires.

La complexation de l'or aureux altère ses possibilités de réaction et celles des substances associées, l'action chimique proprement dite étant accompagnée d'une action stérique lorsqu'interviennent des éléments macromoléculaires. L'effet stérique est particulièrement marqué lorsqu'une micromolécule active est liée comme en *b* à une molécule de gélatine car les contraintes qu'elle subit de la part de ce ballast lourd et encombrant ralentissent sa diffusion et dans certains cas gênent son accès aux centres réactifs du cristal d'halogénure d'argent.

La substance micromoléculaire peut être détachée de son ballast par addition à l'émulsion d'un composé ayant une affinité suffisante vis-à-vis de l'or aureux pour décomposer le complexe la liant à la gélatine, la libération étant totale ou partielle selon que la substitution porte sur la liaison or-substance micromoléculaire ou sur la liaison or-gélatine. Dans le second cas la substance micromoléculaire reste fixée à l'ion

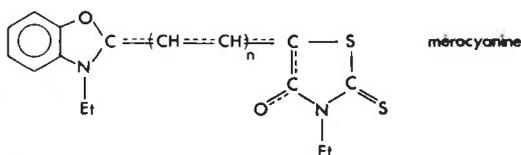
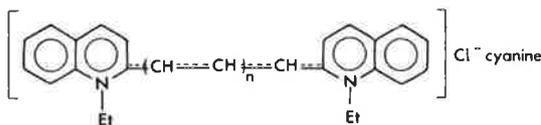
aux, lié lui-même par sa seconde coordinance à une molécule du composé qui a déplacé la gélatine. Ces interdépendances sont fréquentes et, se manifestant à tous les stades de la préparation et du traitement des surfaces sensibles, nécessitent d'ajuster chaque opération en fonction de toutes les autres. C'est ainsi en particulier que la sensibilisation chimique ne peut être envisagée indépendamment de l'opération suivante qui la complète.

Les cristaux de chlorure d'argent sont blancs. Ils n'absorbent naturellement que les rayonnements ultra-violet. Les cristaux de bromure et de bromiodure d'argent, qui sont d'un jaune d'autant plus soutenu que leur teneur en iodure est plus élevée, absorbent dans l'ultra-violet et dans le début du spectre visible (violet et bleu) mais n'enregistrent pas les radiations de plus grande longueur d'onde qui les traversent sans céder d'énergie (loi de Grotthus-Draper). Leur vision diffère notablement de celle de l'œil humain dont le domaine de perception s'étend du violet au rouge (400 à 800 nm environ) avec un maximum de sensibilité pour le vert-jaune et une préférence subjective marquée pour les couleurs dites chaudes (jaune, orangé) qui, à égalité de saturation, paraissent beaucoup plus claires que les couleurs froides (violet, bleu). Dans ces conditions, sauf lorsque le sujet peut être assimilé à un échelonnement de gris (document noir et blanc par exemple) les images formées par les procédés argentiques ne correspondraient pas à notre perception si n'intervenait la sensibilisation spectrale (appelée autrefois sensibilisation chromatique) qui permet d'étendre l'absorption des éléments photosensibles vers les grandes longueurs d'onde. On prépare ainsi des émulsions orthochromatiques dont la sensibilité s'étend jusque dans la région verte du spectre, des émulsions panchromatiques qui couvrent la majeure partie, sinon la totalité du spectre visible et pour certains usages des émulsions dites infra-rouges qui permettent d'enregistrer l'infra-rouge proche ($\lambda < 1\ 300$ nm environ).

L'extension du domaine de sensibilité est obtenue par addition de colorants spéciaux qui, adsorbés à la surface des cristaux, absorbent l'énergie lumineuse des radiations normalement inactives et transmettent cette énergie au cristal qu'ils recouvrent. Les sensibilisateurs spectraux doivent satisfaire à plusieurs conditions :

- ils doivent absorber les radiations lumineuses que l'on veut enregistrer ;
- ils doivent transmettre l'énergie des photons absorbés au matériau sous-jacent, la transmission pouvant être directe ou faire intervenir un transfert d'électron ;
- ils doivent avoir un potentiel de réduction suffisamment élevé pour que l'association sensibilisateur-matériau photosensible fonctionne à sens unique et que l'énergie absorbée par le colorant soit entièrement utilisée pour produire une phototransformation sans que l'énergie absorbée directement par l'halogénure d'argent puisse être dissipée par le colorant.

De toutes les matières colorantes connues, seules deux classes de colorants polyméthiniques, les cyanines et les mérocyanines, répondent à tous ces impératifs. Ces colorants comportent deux noyaux (cf. les exemples ci-dessous) reliés par une chaîne formée par l'association de groupements méthiniques — C =.



Développement

Le développement a pour but d'amplifier les effets de la lumière et de faire apparaître l'image sur la couche sensible exposée. Il exploite l'accroissement de réactivité conférée par la lumière aux cristaux d'halogénure d'argent, les grains insolés étant réduits beaucoup plus rapidement par certains réducteurs, appelés développeurs, que leurs congénères restés à l'obscurité. Le développement est donc avant tout un phénomène cinétique, l'action de la lumière n'étant pas de provoquer une réaction qui ne se produirait pas sans elle, mais d'accélérer une réaction qui serait beaucoup plus lente sans son intervention.

Les cyanines sont des cations dont la charge positive est répartie sur l'ensemble de la molécule, c'est-à-dire sur les hétérocycles et sur la chaîne méthinique les reliant.

Les mérocyanines ne sont pas chargées, elles sont fortement polarisables.

Toute modification de la résonance dans un système de doubles liaisons conjuguées déplace le maximum d'absorption. C'est ainsi que l'allongement de la chaîne polyméthinique a un effet bathochrome marqué. On peut également modifier les noyaux, introduire des substituants sur la chaîne méthinique, préparer des cyanines dissymétriques portant des noyaux différents et, les chimistes organiciens ayant exploré toutes les voies possibles, il apparaît, d'après un rapide examen des brevets, que plus de vingt mille cyanines et mérocyanines ont été synthétisées. Toutes ne sont pas employées car la plupart présentent des effets secondaires réhilitaires et l'on touche là du doigt les difficultés de la recherche en photographie où pour découvrir une centaine de colorants satisfaisants, il a fallu en préparer plusieurs milliers et sélectionner ceux qui offraient les meilleurs compromis.

L'émulsion sensibilisée spectralement doit encore recevoir plusieurs adjuvants pour devenir un produit commercial. Certains agissent sur les propriétés photographiques, d'autres sur les propriétés mécaniques de la surface sensible et ces deux rôles sont illustrés par les exemples suivants :

- Pour diverses raisons technologiques il subsiste toujours des composés sulfurants et réducteurs dans l'émulsion terminée. Ces composés réagiraient avec les sels d'argent et provoqueraient une dégénérescence rapide des caractéristiques photographiques (voile...) s'il n'était ajouté à l'émulsion des stabilisateurs qui ralentissent son évolution en bloquant les réactions parasites, ou en neutralisant les produits formés. Le stabilisateur le plus anciennement utilisé est le bromure de potassium mais, bien qu'il soit toujours employé, son action est de nos jours considérablement renforcée par l'addition de composés organiques formant avec les ions argent des sels peu dissociés.

- Après les stabilisateurs, il est ajouté des tannants dans l'émulsion car la gélatine doit être durcie pour limiter son gonflement lors des traitements et pour empêcher sa dispersion lorsque ceux-ci sont effectués à température élevée (régions tropicales, traitements accélérés dans des bains à température plus élevée que normal, glaçage des papiers...).

Les principaux tannants employés en photographie sont l'alun de chrome, les aldéhydes (formol, acide mucochlorique, glutaraldéhyde...), les agents réticulants... Ils forment simultanément des ponts intermoléculaires qui augmentent la cohésion de la couche de gélatine et des ponts intramoléculaires qui, associant deux groupes d'une même chaîne polypeptidique, ne participent pas à l'édification d'un réseau tridimensionnel cohérent. Les proportions de ces deux types de liaisons dépendant, entre autres paramètres, de la concentration de la gélatine et de son état au moment où se produit la réaction, l'efficacité du tannage est conditionnée par le mode d'introduction du tannant, par la conduite du séchage... On a intérêt pour limiter le gonflement à utiliser un agent tannant qui lie les macromolécules protéiques les unes aux autres lorsqu'elles sont le plus rapprochées possible, c'est-à-dire lorsque la majeure partie de l'eau de l'émulsion a été évaporée. Ceci implique l'emploi d'agents tannants réagissant suffisamment lentement pour que le principal de leur action se produise pendant et après le séchage de l'émulsion étendue sur son support.

Le coulage de l'émulsion sur son support (papier, verre, film souple) est une opération très délicate qui relève plus de la mécanique de précision que de la chimie et qui ne sera par conséquent pas envisagée ici. Signalons simplement pour donner une idée des difficultés rencontrées que dans un système comportant plusieurs couches superposées, et dont l'épaisseur totale est de l'ordre d'une vingtaine de micromètres, l'épaisseur de chaque couche doit être réglée à quelques centièmes près.

Mettant en œuvre un transfert d'électrons, le développement comporte deux réactions d'oxydo-réduction simultanées :



La thermodynamique impose que le potentiel rédox du révélateur soit inférieur à celui du système argentique ($E_{\text{redox}} < E_{\text{Ag}}$) pour que le développement ait lieu, mais la différence entre ces deux potentiels

ne peut être choisie arbitrairement car :

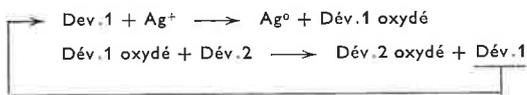
- aucune réaction ne se produit en un temps acceptable si elle est trop faible,
- il n'y a plus réduction sélective si elle est trop forte, tous les cristaux étant réduits en même temps, indépendamment de l'exposition reçue.

La marge entre ces deux impératifs est assez étroite et, si de nombreux réducteurs ont été essayés comme développeurs, quelques-uns **seulement sont employés** couramment.

Les réducteurs minéraux (oxalate ferreux, hydrosulfite...) n'ont plus qu'une valeur historique et tous les développeurs utilisés actuellement sont des composés organiques. Les principaux sont :

Nom chimique	Nom commercial	Usage
Sulfate de N-méthyl- <i>p</i> -amino-phénol	Élon, Génol, Métol, Rhodol...	dév. N et B
Hydroquinone		dév. N et B
1-phényl-3-pyrazolidone	Phénidone	dév. N et B
Acide <i>p</i> -oxyphénylaminoacétique	Glycin	dév. N et B
Pyrogallol, pyrocatechine		dév. tannant
Chlorhydrate de paraaminodiéthylaniline	CD 1	dév. couleur
Chlorhydrate de 2-amino-5-diéthylaminotoluène	CD 2 - Tolochrome	dév. couleur
Sesquisulfate monohydraté de la 4-amino-N-éthyl-N (β-méthylsulfonaminoéthyl)- <i>m</i> -toluène	CD 3 - Mydochrome Activol n° 3 Johnsons	dév. couleur
Sulfate d'éthylhydroxyéthyl- <i>p</i> -phénylène diamine	Droxochrome Anso S 5 Activol n° 8 Johnsons	dév. couleur

L'association de deux développeurs de caractères différents (Élon + hydroquinone, Phénidone + hydroquinone...) fournit fréquemment en noir et blanc des résultats supérieurs à ceux obtenus avec un seul développeur (suradditivité). Les densités développées sont supérieures à celles que l'on obtiendrait avec un révélateur ne contenant qu'un seul agent réducteur et le développement est beaucoup plus rapide. L'accroissement de la cinétique provient de la régénération continue de l'Élon et de la Phénidone selon le mécanisme schématisé ci-dessous :



mais cet effet est insuffisant pour expliquer complètement la suradditivité et des études récentes ont mis en évidence le rôle des radicaux libres, type semiquinone, formés transitoirement lors de l'oxydation de l'hydroquinone par les halogénures d'argent.

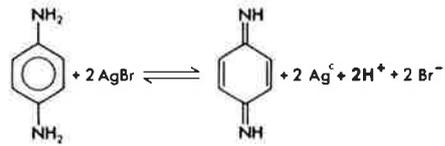
Les développeurs sont les composants essentiels des révélateurs, mais n'en sont pas les seuls constituants car leur action doit être aidée et complétée par diverses substances, dont nous allons justifier la présence, tout au moins pour quelques-unes d'entre elles, en expliquant leur mode d'action.

Les alcalis. Le pouvoir réducteur de la plupart des développeurs usuels augmente avec le pH de la solution et n'atteint le seuil critique permettant le développement qu'en milieu basique. Ce comportement, inhérent aux variations de l'état d'ionisation des produits actifs, impose :

- d'alcaliniser les révélateurs et d'ajuster leur pH à la valeur correspondant à leur efficacité optimale *;
- de maintenir ces pH aussi constants que possible pendant toute la vie utile des bains afin de limiter les baisses d'efficacité résultant de l'usure.

Le maintien d'un révélateur à pH constant implique de neutraliser l'acidité dégagée par le développement au fur et à mesure de sa libération (cf. l'équation ci-dessous relative à la paraphénylène-diamine).

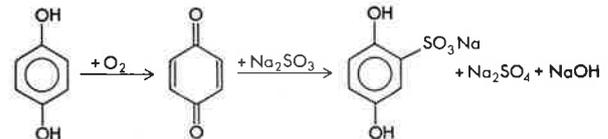
* A bien remarquer que le pH optimal ne correspond pas obligatoirement à la vitesse de développement maximale car d'autres caractéristiques comme la stabilité du révélateur, le contraste et la granularité de l'image, le voile... doivent également être prises en considération



Cette neutralisation pourrait être assurée en cours d'emploi par des additions contrôlées de soude mais, pour éviter l'utilisation d'un pHmètre et les manipulations inhérentes, on préfère sacrifier un peu de la rigueur et accepter de petites variations de pH que l'on limite, autant que faire se peut, en alcalinisant les révélateurs avec des sels basiques ayant une action tampon marquée : sels résultant de la combinaison d'un acide faible et d'une base forte tels que les carbonates alcalins, le borax, le métaborate de sodium (Kodalk), le phosphate trisodique... L'action de ces sels est parfois renforcée par des bases fortes (soude ou potasse) qui exacerbent la réactivité du développeur et permettent de diminuer considérablement la durée du développement.

Le sulfite de sodium. Ce sel joue plusieurs rôles dont le plus fréquemment cité est probablement son effet protecteur vis-à-vis des substances développatrices.

Une solution non protégée d'hydroquinone est trop instable pour pouvoir être utilisée telle quelle. Au contact de l'air, il y a formation de quinone, qui, par un mécanisme faisant intervenir la dismutation des semiquinones qu'elle forme avec l'hydroquinone, catalyse l'oxydation de cette dernière et en accélère l'altération. Le cycle infernal peut être rompu par addition d'un protecteur, et plus particulièrement par addition de sulfite qui, en réduisant la quinone à l'état d'hydroquinonesulfate, bloque son activité catalytique.



Les produits de la réaction sont incolores, stables et facilement éliminables par lavage, toutes propriétés extrêmement bénéfiques car en l'absence de sulfite les quinones résultant de l'oxydation du développeur par l'halogène d'argent évolueraient rapidement en donnant naissance à des substances colorées, types acides humiques, qui tacheraient irrémédiablement les phototypes.

En sus de son action « anti-oxygène » et « anti-tâches » le sulfite intervient dans le développement par son action solvante, d'ailleurs assez faible, vis-à-vis des halogénures d'argent. Formant avec les ions argent des complexes solubles peu dissociés $\text{Ag}(\text{SO}_3)_n^{(2n-1)-}$ ($pK_1 = 5,5$, $pK_2 = 8,7$, $pK_3 = 8,9$) il attaque superficiellement les grains photosensibles et, en les décapant, permet au développeur d'atteindre des germes d'image latente qui n'auraient pas été accessibles autrement. Il accroît ainsi la sensibilité exploitable de la surface sensible et modifie la cinétique du développement.

Avant d'en terminer avec le sulfite, nous devons remarquer que le blocage des produits d'oxydation du développeur doit être évité chaque fois que ces produits participent directement (développement en couleurs, développement tannant...) ou indirectement (développement lith...) à l'élaboration de l'image. Ceci ne peut être obtenu qu'en limitant considérablement la teneur en sulfite du révélateur et dans les cas extrêmes, en omettant ce composé.

Bromure de potassium. Le bromure de potassium est souvent ajouté au révélateur neuf pour son action anti-voile, car il permet d'obtenir des blancs plus purs. Son introduction est également justifiée par la nécessité de maintenir l'activité du révélateur aussi constante que possible pendant toute la durée d'utilisation et de diminuer l'impact sur la vitesse de développement et sur les caractéristiques sensométriques de l'accroissement de la teneur en bromure résultant de la réduction de sels d'argent.

Certains révélateurs contiennent en outre :

- des « solvants » des halogénures d'argent permettant d'atteindre l'image interne (révélateur total) : thiocyanate, thiosulfate à concentration généralement assez faible;
- des anti-voiles organiques : 6-nitrobenzimidazole, benzotriazole...;
- un anti-calcaire;
- un agent mouillant;
- etc...

Formateur de l'image

Le développement photographique étant une réduction contrôlée des ions argent par le réducteur du révélateur, la réaction d'oxydo-

réduction Ag^+ — développeur entraîne ipso-facto l'oxydation de ce dernier. Les quantités d'argent métal et de développeur oxydé sont équivalentes. Les deux produits de la réaction peuvent être utilisés pour former l'image et si pendant plus d'un demi-siècle l'argent fut pratiquement le constituant essentiel, il n'en est plus de même aujourd'hui où divers procédés mettent en œuvre la réactivité des produits d'oxydation du développeur.

Selon les procédés l'argent réduit et les produits d'oxydation du développeur jouent des rôles opposés : les images noir et blanc (achromes) sont constituées par l'argent réduit et les produits d'oxydation du développeur sont neutralisés par le sulfite ajouté au révélateur. Au contraire les images en couleurs obtenues par développement chromogène (voir plus loin) sont constituées par des colorants formés à partir des produits d'oxydation du développeur et l'argent métal est éliminé au cours du traitement par un bain de blanchiment.

Développement	Produit essentiel pour la formation de l'image	Produit secondaire éliminé lors du traitement
Noir et blanc (achrome)	Argent métal	Développeur oxydé
Couleur	Développeur oxydé	Argent métal
Tannant	Développeur oxydé	

Développement chromogène

On peut obtenir des images colorées en utilisant les leucos de certains colorants comme agents développeurs mais les résultats sont généralement peu satisfaisants et la plupart des procédés photographiques en couleurs actuels mettent en œuvre une réaction de copulation entre les produits d'oxydation du développeur et un formateur de colorant appelé coupleur.

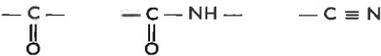
La littérature décrit un très grand nombre de développeurs propres à la copulation chromogène, mais les dérivés de la paraphénylène-diamine sont pratiquement les seuls utilisés.

Les coupleurs, pour leur part, sont beaucoup plus diversifiés et, selon leur structure, peuvent être classés en trois catégories :

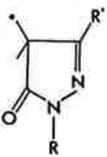
- Les coupleurs méthyléniques à chaîne ouverte de formule générale :



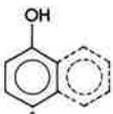
Le groupe méthylène réactionnel $-\text{CH}_2-$ est activé par des groupes accepteurs d'électrons tels que :



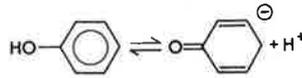
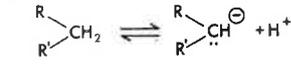
- Les coupleurs méthyléniques cycliques comprenant essentiellement les composés pyrazolones qui, par copulation, conduisent à des colorants magenta.



- Les coupleurs méthiniques constituant principalement la classe des phénols et des naphthols. La copulation, qui fournit des colorants cyan, s'effectue principalement en position para par rapport au groupe $-\text{OH}$.

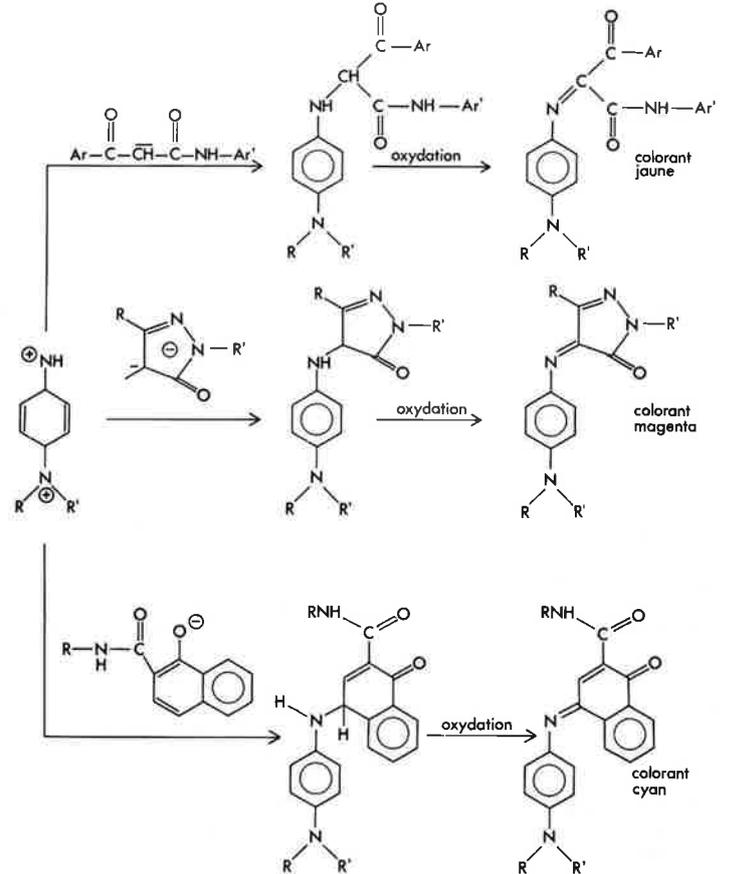


Les coupleurs peuvent être partie intégrante de la surface sensible (Kodacolor, Eastmancolor...) ou dissous directement dans le révélateur (Kodachrome...). En milieu alcalin, ils forment des carbanions qui apparaissent être les espèces réactives dans la réaction de copulation.



L'oxydation des développeurs chromogènes engendre de nombreuses espèces réactives (ion semiquinone, quinone diimine, quinone mono-imine...) et il est maintenant acquis que les coupleurs réagissent principalement avec les cations quinone diimine. La réaction a lieu en deux étapes :

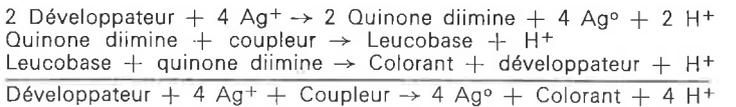
- la copulation proprement dite conduisant à la formation d'un leuco-dérivé ;
- l'oxydation du leuco en colorant.



Le mécanisme de la réaction d'oxydation qui fournit le colorant n'est pas encore très bien résolu et trois hypothèses sont proposées :

- oxydation par l'oxygène de l'air ;
- oxydation par les ions argent ;
- oxydation par la quinone diimine.

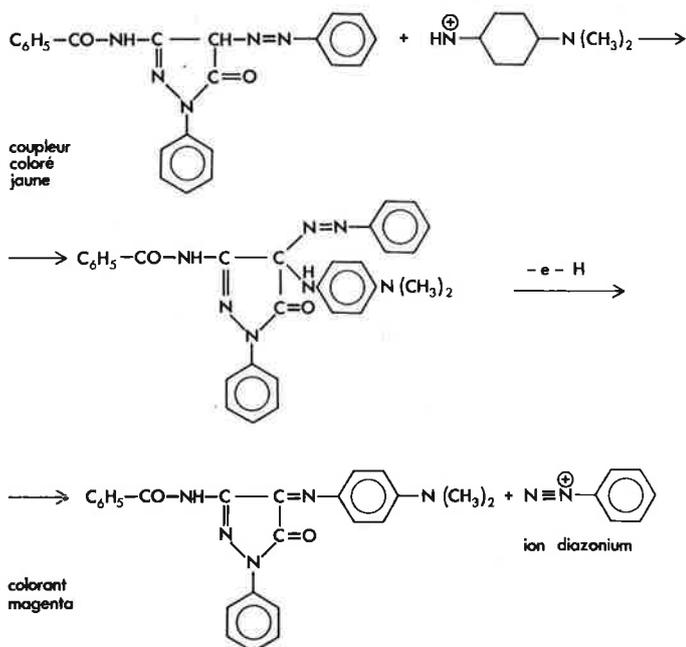
La dernière hypothèse paraît la plus vraisemblable et les réactions successives pourraient être représentées schématiquement par les équations ci-après :



Les colorants obtenus présentent toujours des absorptions indésirables dans les régions spectrales où pour donner un bon rendu des couleurs, ils devraient être totalement transparents. Par des études systématiques comportant la synthèse de nombreux composés nouveaux et l'analyse des orbitales, les chimistes organiciens ont réussi à réduire les absorptions gênantes mais ils n'ont pu les supprimer complètement et deux méthodes sont actuellement utilisées pour corriger ou compenser les défauts des colorants.

La plus ancienne consiste à former des masques à l'aide de coupleurs colorés incorporés dans l'émulsion photosensible. Ces coupleurs,

dont la coloration est obtenue par fixation d'un colorant azoïque qui se détache lors de la réaction de copulation, perdent leur couleur propre lorsqu'ils réagissent avec le développeur oxydé pour former des colorants (cf. les équations rapportées ci-après relatives à un coupleur jaune formant un colorant magenta). Ils restent au contraire inchangés dans les régions où il n'y a pas de développement et l'image finale est la somme de l'image constituée par les colorants et des masques dus aux coupleurs n'ayant pas réagi. De par leur mécanisme de formation les densités de ces deux images varient en sens inverses et, lorsque les absorptions spectrales sont correctement ajustées, les corrections sont très bonnes.



Les corrections par masques à l'aide de coupleurs colorés ne sont possibles que dans les procédés négatifs-positifs. Elles ne sont pas applicables aux procédés inversibles donnant une image positive sur la surface sensible ayant servi à la prise de vue. Pour ces procédés, les corrections peuvent être obtenues par des effets interimages à l'aide de coupleur DIR libérant des inhibiteurs de développement lors de la réaction de copulation (DIR = Development Inhibitor Releasing couplers). L'inhibiteur relâché restreint le développement des différentes couches d'émulsion constituant la surface sensible et, sa concentration augmentant avec la densité optique de l'image qui l'a libéré, son action se fait surtout sentir dans les densités élevées. On obtient ainsi une excellente reproduction des couleurs avec l'avantage supplémentaire qu'en raison d'une légère diffusion latérale, le masque présente un certain flou qui agit favorablement sur la structure d'image.

Au lieu d'être associés à des inhibiteurs de développement, certains coupleurs DIR, comme celui représenté ci-après, sont associés à des précurseurs d'inhibiteur.

La libération du produit actif se fait alors par étapes, la réaction de

Fixage. Stabilisation des images

Les cristaux d'halogénures d'argent qui subsistent après développement dans les blancs et les demi-teintes de l'image sont encore photosensibles et noirciraient à chaque examen du phototype s'ils n'étaient :

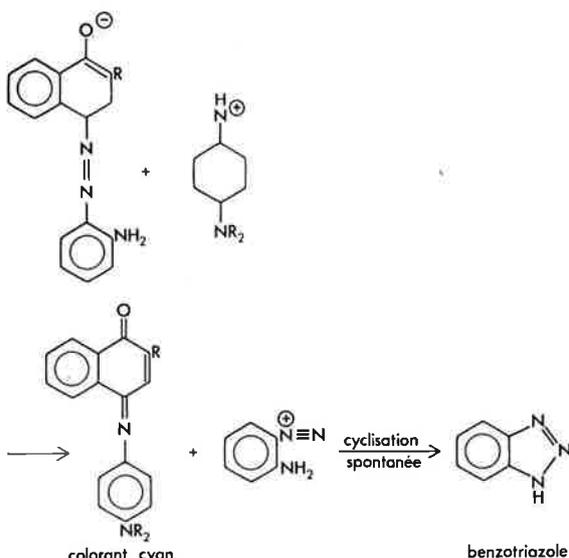
- soit éliminés de la couche sensible par fixage et lavage ;
- soit stabilisés par une réaction chimique qui les transforme en des composés insensibles à la lumière.

Le fixage, qui doit assurer une élimination complète des sels d'argent sans altérer ni déformer l'image, ne peut mettre en œuvre que des réactifs dépourvus de toute action vis-à-vis :

- de l'argent métal ;
- des colorants constituant l'image (procédés en couleurs) ;
- de la gélatine assurant la cohésion de l'ensemble.

Les cristaux étant enrobés dans un liant, le plus simple serait de les dissoudre s'ils étaient suffisamment solubles dans un solvant usuel. En fait, leur solubilité est toujours trop faible pour être exploitable,

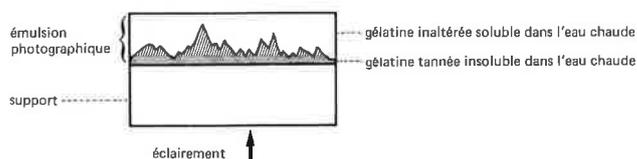
copulation détachant le précurseur qui se réorganise ensuite :



Développement tannant

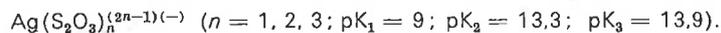
Les produits quinoniques formés lors du développement par un révélateur sans sulfite ou à faible teneur en sulfite réagissent avec la gélatine de l'émulsion photographique aux endroits mêmes où ils ont pris naissance et insolubilisent celle-ci dans les régions insolées. Trempée dans de l'eau chaude, la surface sensible ainsi développée fournit une image en relief, les régions exposées fortement tannées ne se dissolvant pas, tandis que la gélatine inaltérée des zones non exposées se disperse complètement.

En pratique, pour obtenir un relief bien marqué, on accentue la différenciation au cours de l'exposition en introduisant dans l'émulsion photographique un composé absorbant dans le domaine spectral de réponse de l'émulsion (ce sera un colorant jaune si l'émulsion n'a pas été sensibilisée spectralement). L'exposition à la lumière étant faite par le dos, on obtient une pénétration différentielle en profondeur de la radiation d'exposition suivant la valeur de son flux.



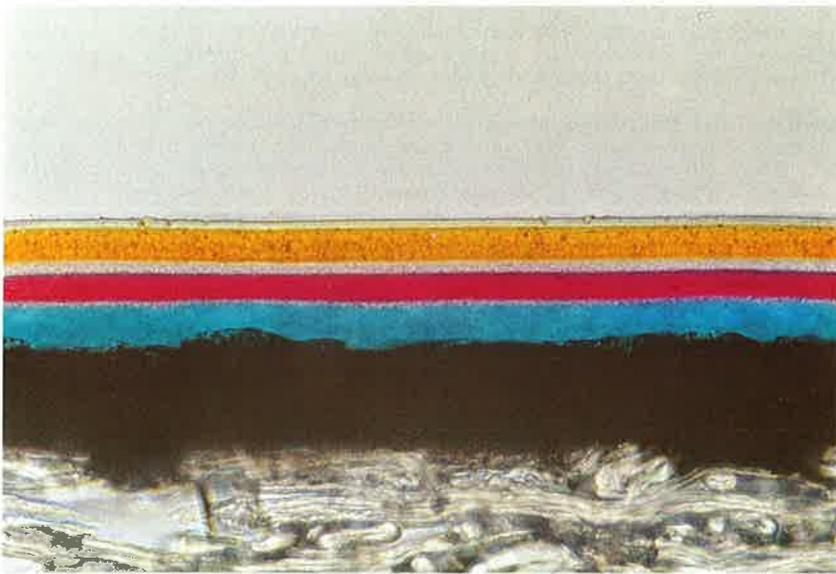
L'agent développeur le plus employé pour ce type de développement est la pyrocatechine dont les produits d'oxydation réagissent très rapidement avec la gélatine. Ils réagiraient avec le sulfite si le révélateur en contenait et pour éviter cette concurrence préjudiciable, les révélateurs pour développement tannant sont généralement protégés contre l'oxydation aérienne par addition d'acide ascorbique.

et il est nécessaire de faire appel à un artifice. Celui-ci consiste à effectuer une réaction chimique au sein de la couche d'émulsion pour transformer les halogénures d'argent insolubles en sels solubles. De tous les réactifs essayés, les thiosulfates de sodium et d'ammonium sont certainement les plus utilisés. Ils se combinent avec les ions argent en formant des sels complexes solubles peu dissociés de formule :



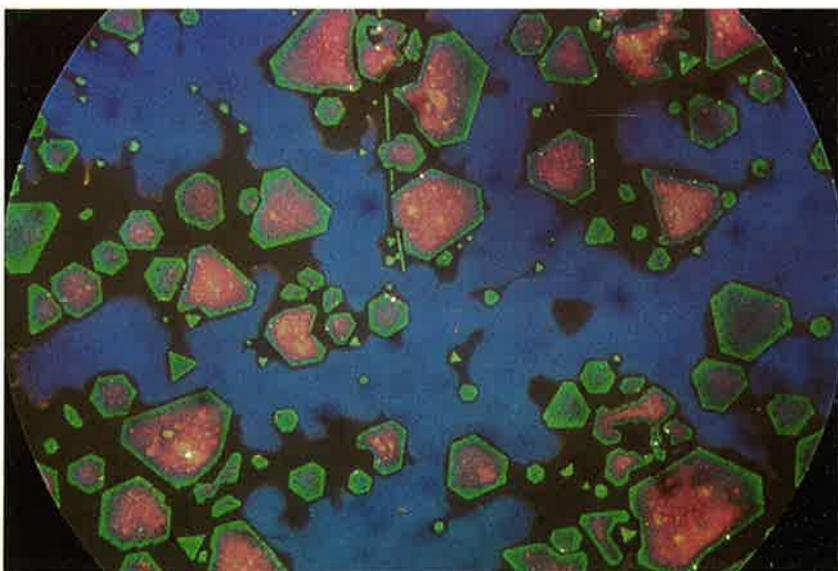
A côté des complexes mononucléaires les bains de fixage usagés contiennent des complexes polynucléaires $Ag_n(S_2O_3)_{n+1}^{(n+2)(+)}$ de masses moléculaires élevées, très difficiles, sinon impossibles à éliminer par lavage.

Pour gagner du temps, on peut réduire la durée des opérations en remplaçant l'ensemble fixage-lavage par un traitement de stabilisation



← Coupe d'un film couleur développé, observée au microscope.

Synthèses additive et soustractive des couleurs →
 (Photo extraite du livre de P. Kowaliski : *Théorie photographique appliquée*, édité chez Masson et Cie.)



← Photomicrographie d'une émulsion de bromure d'argent. Les couleurs sont obtenues par interférence des faisceaux réfléchis sur les deux faces des cristaux.

beaucoup plus court. Ce traitement n'élimine pas les sels d'argent restant dans la couche développée mais diminue suffisamment leur sensibilité à la lumière pour permettre l'exploitation du phototype sans créer de voile rédhibitoire. Les stabilisateurs utilisés couramment sont de deux types :

- les composés qui, tels l'acide thioglycolique, l'acide thiosalicylique, la monothiohydroquinone, transforment les halogénures d'argent en sels insolubles;
- les composés qui tels les thiosulfates et les thiocyanates alcalins, la thiorée et ses dérivés transforment les halogénures en sels solubles.

Les premiers forment des composés plus stables à la lumière que les seconds, mais leur emploi est généralement limité aux épreuves sur papier car les cristaux restant dans les régions claires diffusent la lumière et gênent l'observation par transparence.

La stabilisation permet d'avoir accès rapidement aux données enregistrées, mais ne confère aux phototypes qu'une stabilité limitée. On peut facilement remédier à cet inconvénient en fixant et lavant convenablement les phototypes après les avoir examinés.

Obtention d'une image positive par inversion après dissolution du négatif provisoire

Il est fréquemment souhaitable d'obtenir directement une image positive sur le matériau ayant été exposé, sans avoir à faire intervenir un négatif intermédiaire.

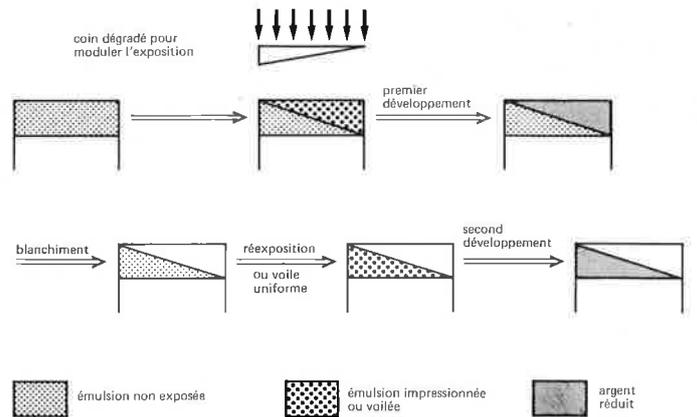
Il existe depuis quelques années des émulsions auto-positives qui permettent d'obtenir ce résultat par un développement unique, mais pour diverses raisons, dans de nombreux cas on préfère mettre en œuvre un traitement d'inversion.

Pour ce faire, dans les procédés noir et blanc, on effectue successivement :

- un développement en négatif de la surface sensible exposée;
- une dissolution de l'argent métal par oxydation en milieu acide (blanchiment);
- une réexposition uniforme à la lumière ou un voile chimique des grains d'halogénure d'argent restant;
- un second développement.

Cette suite d'opérations est représentée schématiquement ci-contre.

La technique est un peu différente pour les procédés en couleurs que nous verrons dans un prochain paragraphe.



Inversion par diffusion-transfert et accès rapide à l'image en noir et blanc

Le procédé d'inversion décrit ci-dessus donne un négatif provisoire qu'il faut détruire à un moment quelconque du traitement. Pour éviter cette opération, on peut faire migrer par diffusion les produits qui serviront à la construction du positif et les transférer à une couche réceptrice sur un support séparé. Ce procédé, appelé diffusion-transfert sert à l'obtention instantanée d'images développées dans l'appareil de prise de vue, à la copie de documents...

La couche sensible exposée est imbibée d'un révélateur contenant un « solvant » des halogénures d'argent, puis mise immédiatement en contact avec une couche réceptrice contenant des nuclei susceptibles d'amorcer la réduction des sels d'argent.

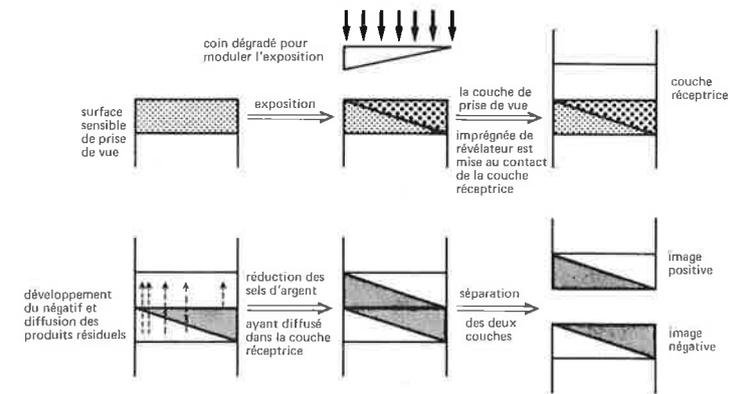
La formation de l'image négative laisse d'autant plus d'halogénure d'argent inaltéré que l'exposition dans la région considérée a été plus faible. Cet halogénure d'argent est solubilisé par le complexant ajouté au révélateur. Il migre vers la couche réceptrice en même temps que le développeur non consommé et réagit avec celui-ci au contact des nuclei. Il forme ainsi par développement physique une image positive puisqu'elle provient des cristaux qui n'ont pas été insolés lors de l'exposition et que ses densités varient dans le même sens que celles du sujet photographié.

Reproduction des couleurs

Pour être complète, une image photographique doit reproduire non seulement les contours et la répartition des luminances du sujet, mais également ses couleurs. Comparée à une reproduction achrome l'image contient alors incomparablement plus d'informations puisqu'elle tient compte, en chaque point, de la composition spectrale de la lumière émise ou renvoyée par le sujet photographié.

Un cristal d'halogénure d'argent sensibilisé spectralement ne conservant après exposition aucun souvenir tangible de la longueur d'onde du rayonnement qui l'a impressionné, la reproduction des couleurs n'est possible que si le procédé photographique comporte un « dispositif » qui, lors de l'exposition, analyse les rayonnements actiniques selon leur longueur d'onde et localise l'impression en fonction de cette analyse. Pour des raisons d'optique physiologique qu'il ne nous appartient pas de développer ici, l'analyse est presque toujours faite selon les principes de la trichromie et sépare le spectre visible en trois couleurs dites primaires : bleu-vert-rouge.

La reconstitution des couleurs s'est longtemps faite par synthèse



La composition des révélateurs utilisés en diffusion-transfert doit être parfaitement ajustée car le mécanisme particulier de ce procédé exige un équilibre précis entre les vitesses de développement du négatif de solubilisation de l'halogénure d'argent résiduel et de diffusion du complexe formé.

additive en combinant sur un même écran, ou sur la rétine, trois flux lumineux colorés suivant les trois primaires. Elle est maintenant presque toujours obtenue par synthèse soustractive en superposant trois images cyan, magenta et jaune qui modulent chacune la primaire correspondante en soustrayant de la lumière blanche une fraction appropriée des radiations :

Le cyan laisse passer le bleu et le vert et arrête le rouge.
Le magenta laisse passer le bleu et le rouge et arrête le vert.
Le jaune laisse passer le vert et le rouge et arrête le bleu.

Dans ces conditions, la superposition des filtres :

- cyan et magenta ne laisse passer que le bleu;

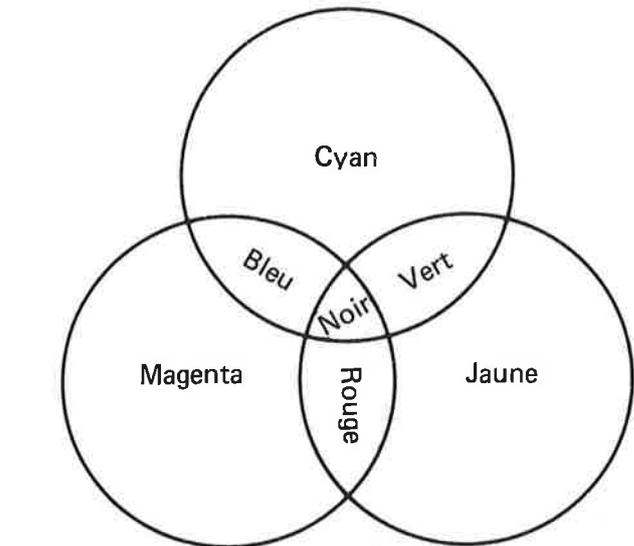
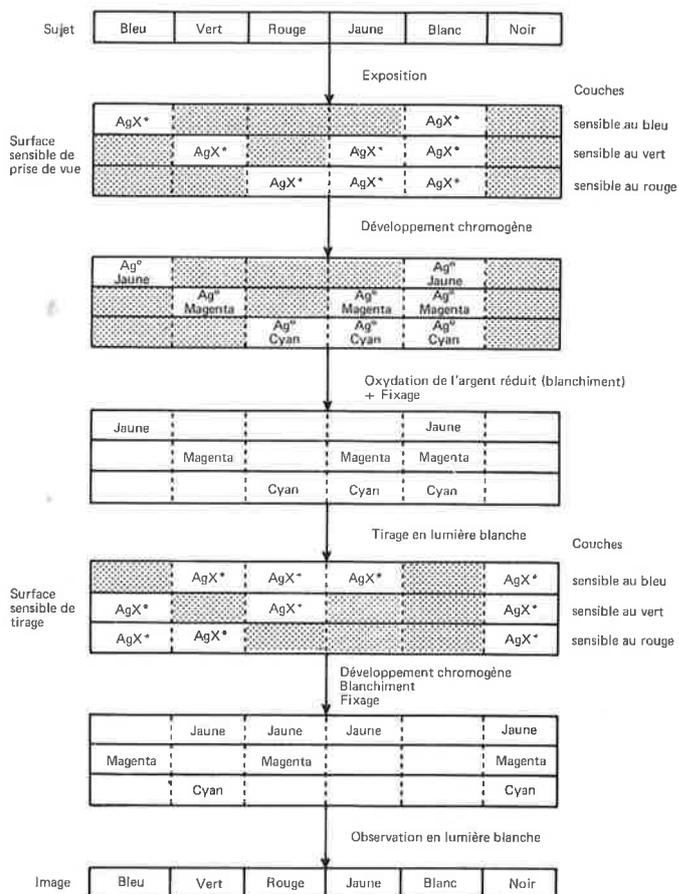
- cyan et jaune ne laisse passer que le vert;

- magenta et jaune ne laisse passer que le rouge;

et, en arrêtant successivement le rouge, le vert et le bleu, la superposition des trois filtres cyan, magenta et jaune arrête toute la lumière et donne un noir.

L'analyse des couleurs est assurée dans les surfaces sensibles actuelles

Système négatif-positif (Voir légende page suivante)



par la superposition de trois couches d'émulsion de sensibilités spectrales différentes :

- une couche non sensibilisée spectralement, sensible au bleu ;
 - une couche sensibilisée spectralement, sensible au bleu et au vert ;
 - une couche sensibilisée spectralement, sensible au bleu et au rouge ;
- un filtre jaune étant interposé entre les deux premières pour limiter l'action des radiations bleues à la première couche.

Procédés mettant en œuvre le développement chromogène

Le développement chromogène dont nous avons envisagé ci-dessus la chimie, fournit deux images associées : une image colorée et une image argentique noir et blanc qui, masquant presque complètement la première, doit être éliminée par « blanchiment » pour faire apparaître les couleurs avec tout leur brillant.

Les modalités des traitements dépendent de la constitution des surfaces sensibles et pour expliquer la reproduction des couleurs, nous avons considéré ci-après deux exemples et représenté schématiquement l'état de ces matériaux photographiques aux divers stades de leurs traitements. La première série de graphiques correspond à un système négatif-positif, la seconde à un système inversible à coupleurs incorporés.

Le traitement du système négatif-positif ne met en jeu que des développements chromogènes. Par contre, les surfaces inversibles à coupleurs incorporés dans l'émulsion sont tout d'abord développées en négatif dans un révélateur noir et blanc énergétique ne réagissant pas avec les coupleurs. Après arrêt du développement par un bain acide, la surface sensible est, sans aucun traitement complémentaire, uniformément réexposée en lumière blanche et développée dans un révélateur chromogène. L'argent, dont la majeure partie a été réduite lors du premier, ou du second développement, est ensuite éliminé par blanchiment réhalogénant et fixage.

Le traitement est plus compliqué avec les émulsions sans coupleurs car après le développement noir et blanc, chaque couche est réexposée et développée séparément. La réexposition est faite avec une lumière colorée adaptée à la sensibilité spectrale de la couche à impressionner et le développement est effectué dans un révélateur contenant le coupleur adéquat.

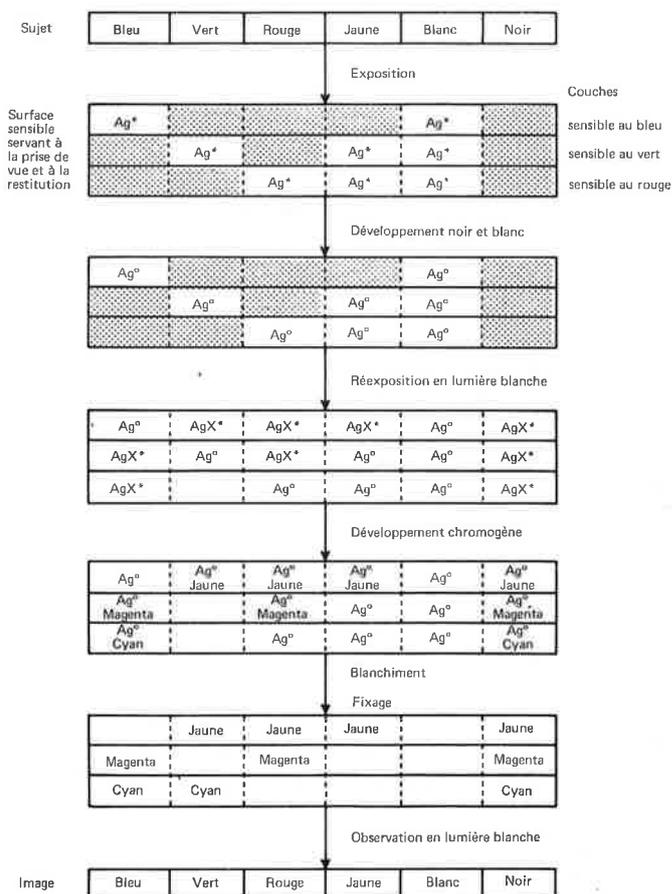
Procédés mettant en œuvre la destruction sélective de colorants par l'image argentique

Le développement chromogène n'est pas la seule méthode susceptible de donner des images colorées et le principe inverse, à savoir la destruction sélective de colorants présents dans l'émulsion, apporte également un moyen intéressant de reproduire les couleurs.

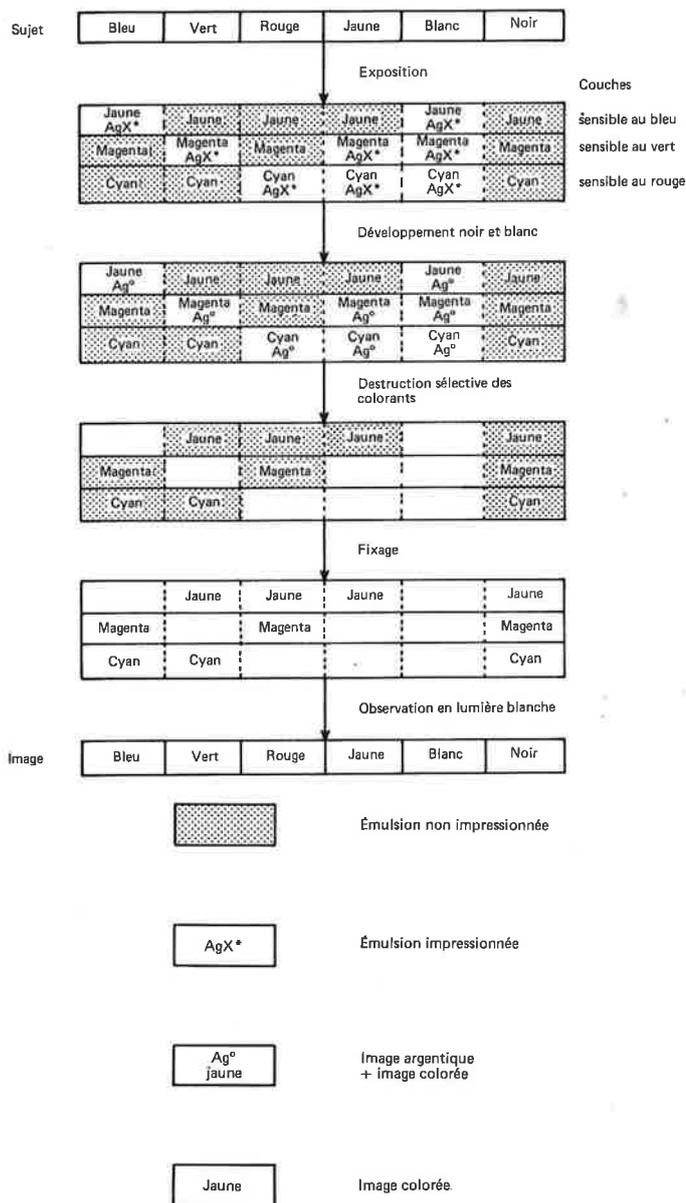
Comme dans les systèmes précédents l'analyse des couleurs est réalisée par la superposition des trois couches d'émulsion de sensibilités spectrales différentes, chaque couche contenant un colorant azoïque dont la couleur est complémentaire de son domaine spectral de réponse :

- couche sensible au bleu contenant un colorant jaune ;
- couche sensible au vert contenant un colorant magenta ;
- couche sensible au rouge contenant un colorant cyan.

Système inversible à coupleurs incorporés



Destruction sélective des colorants pré-existant dans la couche sensible



Légendes des schémas des pages 19 et 20.

Ces trois couches forment un fond noir qu'il s'agit de décolorer sélectivement. Pour cela, par un développement noir et blanc, on forme d'abord une image argentique négative dans chacune des couches et utilise ensuite l'argent réduit pour détruire les colorants aux endroits exposés. La destruction étant proportionnelle à la quantité d'argent localement présente, la quantité de colorant restant en un point donné diminue avec l'exposition reçue. Autrement dit, on obtient directement un positif puisque les densités résiduelles varient dans le même sens que celles du sujet.

Le passage de l'image argentique à l'image colorée utilise le pouvoir réducteur de l'argent métal vis-à-vis des colorants azoïques qui sont transformés en dérivés hydrazo, puis en amines.

La réduction se fait en milieu acide, généralement à un pH inférieur à 1. Elle ne peut avoir lieu que si le potentiel redox de l'argent est inférieur à celui des colorants, ce qui nécessite de maintenir l'activité des ions argent libres à une valeur assez basse par addition de substances susceptibles de bloquer les ions argent au fur et à mesure de leur formation, soit en les complexant (thiourée...) soit en formant avec eux des sels peu dissociés (iodure...).

Par ailleurs, devant se produire entre des grains d'argent quasi immobilisés dans la couche de gélatine et des colorants non diffusibles, la réaction d'oxydo-réduction serait très lente si n'intervenait un

« catalyseur » chargé d'assurer le transfert d'électrons entre l'argent et les colorants. Ce messenger est généralement une azine, mais d'autres substances ont également été employées avec succès.

Comme ci-dessus, pour expliciter la reproduction des couleurs, nous avons représenté schématiquement l'état de la couche sensible aux divers stades du traitement.

Procédés pour photographie instantanée

À la différence des films couleur classiques, les films pour photographie instantanée doivent comporter en eux-mêmes tous les éléments d'obtention de l'image. Le développement chromogène et la destruction sélective des colorants se prêtent mal à ces opérations et les procédés fournissant une image colorée quelques minutes après la prise de vue mettent en œuvre une libération contrôlée de colorants préexistants dans la couche photographique. L'analyse des couleurs lors de l'exposition est obtenue, selon la technique classique, par la superposition de trois couches de sensibilités spectrales différentes, chaque couche contenant un colorant dont le domaine d'absorption est complémentaire du domaine de sensibilité de l'émulsion photosensible.

Chaque colorant est lié à un substrat actif dont les propriétés sont altérées lors du développement par l'oxydation du révélateur dans la couche d'émulsion qui le contient. Ces altérations affectent la mobilité des colorants associés et le flux de colorant vers la couche réceptrice mordancée se trouve ipso facto modulé par le développement des trois couches photosensibles et par voie de conséquence, par les éclaircissements qu'elles ont reçus.

Deux procédés basés sur des chimies très différentes ont récemment été mis sur le marché. Le SX 70 Polaroid utilise des colorants qui sont immobilisés par le développement et une émulsion aux halogénures d'argent donnant par développement une image argentique négative. À l'inverse, le film Kodak PR 10 met en œuvre des colorants dont la mobilité est initiée par le développement et des émulsions positives directes. Ces émulsions sont conçues pour enregistrer une image latente à l'intérieur des grains où le développeur ne peut pénétrer. Dans ces conditions, les grains exposés ne se développent pas, tandis que les grains non exposés sont rendus développables, grâce à l'action d'un agent chimique qui provoque la formation d'une image latente superficielle. C'est donc dans les régions non exposées que se produit le processus de libération des colorants.

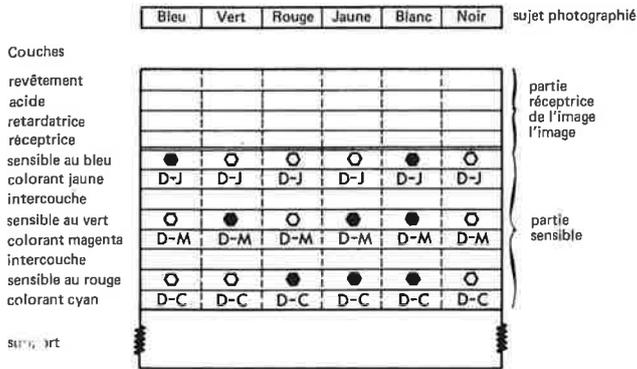
Le révélateur ou l'activateur de développement contenant l'alcali et le développeur est ajouté dans la surface sensible après la prise de vue.

Les mécanismes de formation de l'image avec le SX 70 et le PR 10 sont illustrés par les schémas ci-après.

Les procédés instantanés en couleurs font appel à un arsenal de produits chimiques spécialement conçus pour répondre aux exigences de leur utilisation, dont la moindre n'est pas de permettre l'obtention de photographies en toutes saisons et sous toutes les latitudes. Pour ce faire, les diverses réactions devant se produire dans un ordre bien déterminé, il est essentiel d'assurer une programmation efficace dans un intervalle étendu de températures. Cette programmation repose sur le réglage de la diffusion à travers les différentes couches dont l'épaisseur et la perméabilité sont ajustées avec précision. On obtient ainsi une fidélité de réponse qui pourrait paraître impossible si l'on ne savait qu'elle est réalisée couramment. Pour ne prendre qu'un exemple, considérons la « couche retard » (timing layer en anglais) qui doit isoler la couche contenant l'acide pendant toute la durée du développement, mais qui doit s'« ouvrir » lorsque le développement est achevé afin de stabiliser l'image en permettant à l'acide de neutraliser l'alcalinité élevée du révélateur.

Conclusions. Bibliographie

Les systèmes cités ne sont pas les seuls procédés photographiques ayant fait appel à la chimie et, sans chercher à cultiver le paradoxe, il n'est pas osé d'affirmer que la chimie a largement contribué au développement de la photographie bien avant la découverte de cette dernière. Le noircissement de la « lune cornée » a été décrit par un astronome et alchimiste de la Renaissance, Fabricius, et au 17^e siècle Schulze obtenait une image fugitive en exposant le sel d'argent sous un écran ajouré dont il reproduisait ainsi momentanément le dessin. Au siècle suivant, le grand chimiste suédois Scheele montrait que

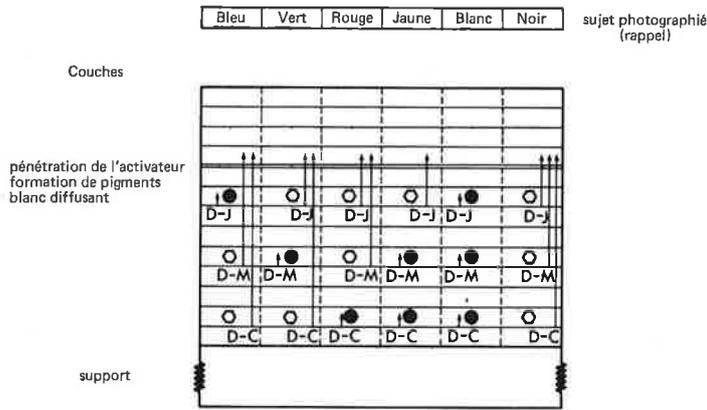


- Halogénure d'argent non exposé, non développable
- Halogénure d'argent rendu développable par l'exposition*

* Les émulsions utilisées ici sont de émulsions négatives classiques

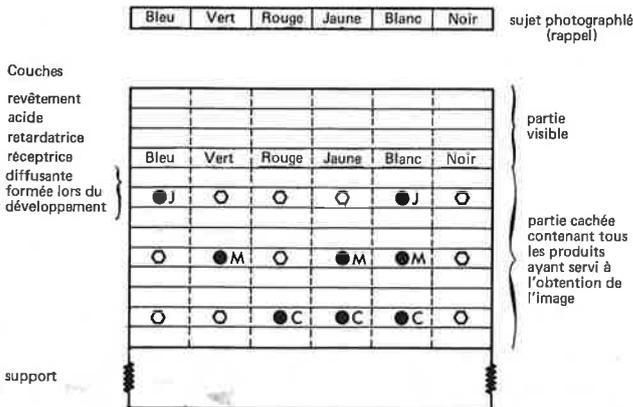
D-C, D-M, D-J Colorants cyan, magenta ou jaune associés à un développeur et pouvant migrer tant que celui-ci n'a pas été oxydé

Film Polaroid SX 70. 1. Prise de vue.



- Halogénure d'argent non développé
- Argent réduit
- ↑ Migration des colorants ; la pointe des flèches indique l'emplacement où ils sont immobilisés

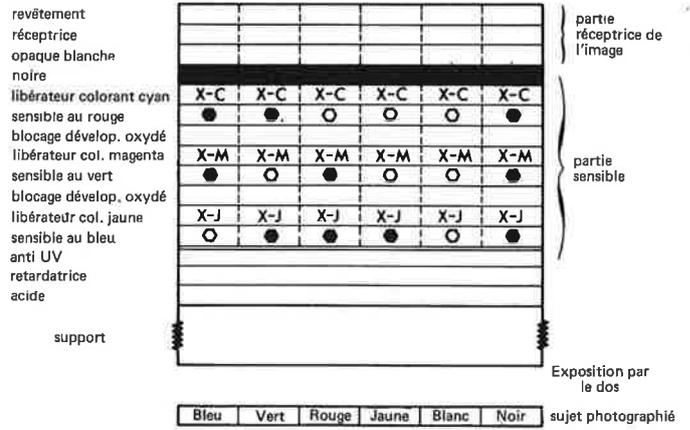
Film Polaroid SX 70. 2. Développement.



- Halogénure d'argent non développé
- Argent réduit
- C - M - J Colorants immobilisés près de l'argent réduit

Film Polaroid SX 70. 3. Observation de l'image.

Couches

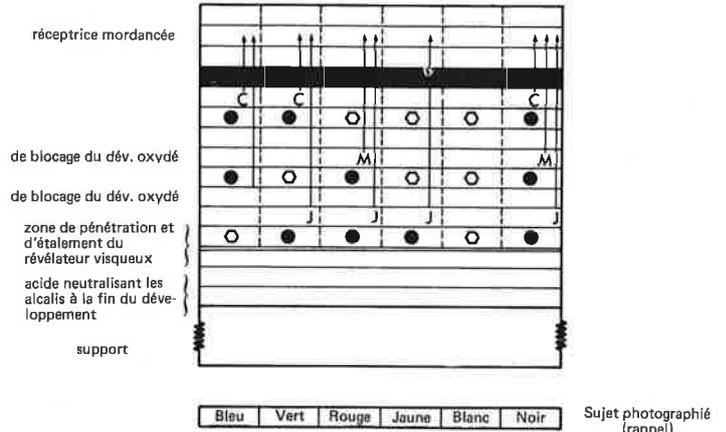


- Halogénure d'argent non exposé, donc développable*
- Halogénure d'argent exposé non développable*

* Les émulsions utilisées ici sont préparées et traitées de façon à ce que les cristaux d'halogénure d'argent spontanément développables en l'absence de toute exposition, perdent leur développabilité sous l'effet d'un rayonnement actinique

X-C, X-M, X-J Colorants cyan, magenta ou jaune dont la liaison avec le substrat X peut être rompue par le développeur oxydé

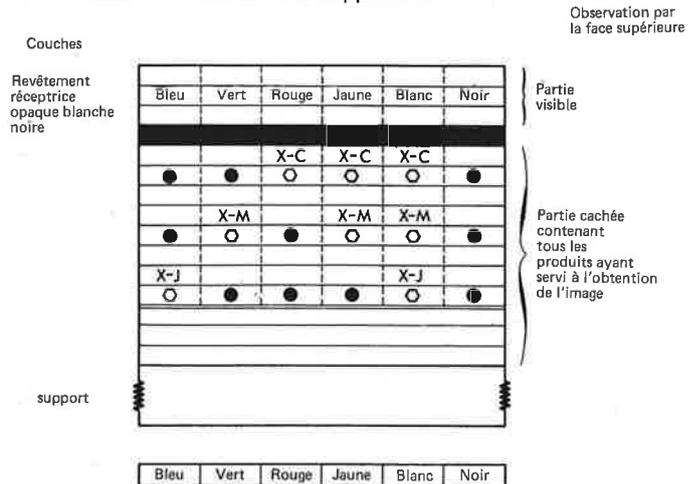
Film Kodak PR 10. 1. Prise de vue.



- Halogénure d'argent non développé
- Argent réduit
- ↑ Colorants libérés de leurs substrats par les révélateurs oxydés

Pour ne pas alourdir la figure, les colorants qui sont restés accrochés n'ont pas été représentés

Film Kodak PR 10. 2. Développement.



- Halogénure d'argent non développé
- Argent réduit
- X-C, X-M, X-J Colorants restés accrochés à leurs substrats

Film Kodak PR 10. 3. Observation de l'image.

des lumières diversement colorées n'agissent pas de la même manière sur les sels d'argent et peu à peu, toutes ces observations fondamentales vont conduire aux découvertes de Niepce, de Daguerre, de Talbot, de Bayard...

Bien qu'ils soient moins sophistiqués que les procédés actuels, les procédés anciens mettent cependant en œuvre des réactions chimiques complexes. Le Daguerréotype, par exemple, fait intervenir des phénomènes de catalyse de surface pour différencier par dépôt sélectif de mercure les régions exposées de celles qui ne l'ont pas été. Le mécanisme du procédé Bayard est apparemment plus simple, mais l'évolution de l'argent réduit, dont le pouvoir couvrant change sous l'effet de l'illumination, pose tout le problème de la couleur des métaux colloïdaux.

Essentielle au début, la chimie est restée la collaboratrice indispensable de la photographie et les procédés modernes ne seraient absolument pas imaginables si la chimie organique n'avait permis de préparer une variété de composés extrêmement compliqués, spécialement conçus pour répondre aux exigences de plus en plus sévères des systèmes actuels. En retour, la chimie a également beaucoup reçu

car les laboratoires de l'industrie photographique ont largement contribué à son essor, notamment dans le domaine des hétérocycles. Plus qu'une collaboration, il y a eu symbiose entre les deux techniques et cette association fructueuse a été, et sera pour l'avenir, un facteur de progrès important.

* *

Pour en savoir davantage, les lecteurs intéressés pourront consulter avantageusement les ouvrages généraux suivants :

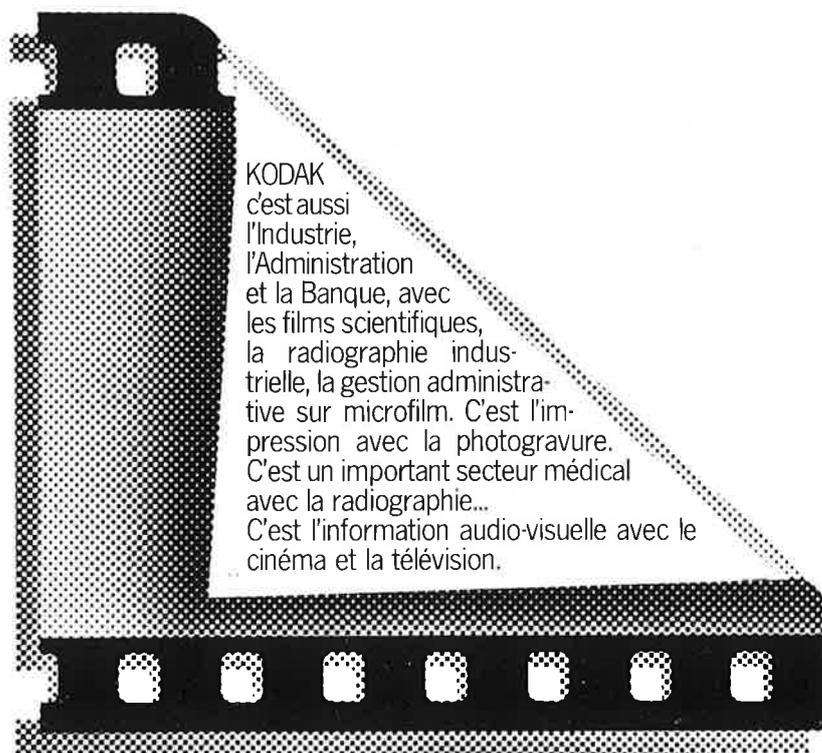
Physico-chimie des couches sensibles, par M. Aribat, P.U.F., Paris;
La technique photographique, par L. P. Clerc, Publications Montel, Paris;
Chimie photographique, par P. Glafkides, Publications Montel, Paris;
Théorie photographique appliquée, par P. Kowaliski, Masson et Cie, Paris;
et les deux publications de base concernant les procédés de photographie en couleurs instantanés :
E. H. Land, *The Photographic Journal*, juillet 1974, 114, n° 7, 338-343;
W. T. Hanson, *Phot. Sci. Eng.*, juillet-août 1976, 20, n° 4, 155-160

KODAK **Des activités** **diversifiées** **à votre** **service.**

KODAK-
PATHE



8-14, rue Villiot
75580 Paris Cedex 12
Tél. 347.90.00.



KODAK
c'est aussi
l'Industrie,
l'Administration
et la Banque, avec
les films scientifiques,
la radiographie indus-
trielle, la gestion administra-
tive sur microfilm. C'est l'im-
pression avec la photogravure.
C'est un important secteur médical
avec la radiographie...
C'est l'information audio-visuelle avec le
cinéma et la télévision.