

106. Action de l'eau oxygénée sur la pellicule photographique

par A. Berthoud et Max Cruchaud.

(15. VI. 38.)

Une plaque photographique qui a été soumise à l'action de l'eau oxygénée, dissoute ou à l'état de vapeur, noircit dans un bain révélateur comme si elle avait été impressionnée par la lumière. Ce phénomène a donné lieu déjà à de nombreuses recherches, mais n'a pas encore reçu une explication satisfaisante. Les expériences par lesquelles nous avons cherché à apporter quelque lumière dans cette question ont porté spécialement sur l'action de l'eau oxygénée dissoute. Elles ont été effectuées avec des films « Aschrom » ultra-rapides, sauf celles qui concernent l'action des solutions ammoniacales pour lesquelles on a employé des films « Gevaert Scaldis ».

Dans quelques-uns de nos essais, une goutte d'eau oxygénée était déposée sur la pellicule sensible qui était ensuite lavée et développée. Mais, ordinairement, le film était découpé en fragments qu'on suspendait par des agrafes et qu'on plongeait partiellement, pendant des temps déterminés, dans l'eau oxygénée. Le développement a toujours été effectué à 16° et pendant 7 minutes. Composition du bain révélateur:

eau 1000 gr.	$\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 80 gr.
métol 1,5 gr.	$\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 100 gr.
hydroquinone 6 gr.	BrK 2 gr.

Les précautions nécessaires pour éviter l'action de la lumière ont naturellement été prises. Chaque essai a été fait à double. Malgré les soins pris pour opérer dans des conditions bien déterminées, les résultats ont été parfois irréguliers et certaines expériences ont été répétées plusieurs fois.

Certains auteurs¹⁾ ont admis que l'action de l'eau oxygénée est imputable à un rayonnement qu'elle émettrait en se décomposant. Nos expériences ne confirment pas cette manière de voir. Des films ont été placés dans des éprouvettes en verre ordinaire ou en verre de quartz, plongées dans de l'eau oxygénée à 3% après avoir été frottées avec de la pyrolusite en poudre qui décompose l'eau oxygénée. Après 24 heures, les films n'avaient subi aucune impression. Dans d'autres expériences, on plaçait sur le film une particule de bioxyde de manganèse ou de mousse de platine sur laquelle on déposait une goutte d'eau oxygénée. La particule solide

¹⁾ Richarz et Schenk, Sitz.-B. preuss. Akad. Wiss. 1903, 1103 et 1904, 490. — Graetz, Physik. Z. 5, 688 (1904). — Stöckert, Ann. Physik [4] 17, 192 (1905). — Wightman, Trivelli et Sheppard, J. Franklin, Inst. 200, 335 (1926).

n'a jamais produit un renforcement de l'impression dans son voisinage; elle l'affaiblit, au contraire, en accélérant la décomposition de l'eau oxygénée.

Ces expériences montrent que l'eau oxygénée n'agit pas par un rayonnement en se décomposant, mais qu'elle a, sur la pellicule sensible, une action chimique directe. Elles confirment, à cet égard, les conclusions auxquelles sont arrivés déjà plusieurs expérimentateurs¹⁾.

Les taches obtenues après action d'une goutte d'eau oxygénée sur un film présentent toujours un bord foncé, ordinairement adjacent à un trait intérieur clair. Dans les expériences où le film a été plongé partiellement dans l'eau oxygénée, un trait foncé marque aussi la ligne d'émergence. Il y a là sans doute une action de surface. Cependant la tension superficielle d'une solution aqueuse d'eau oxygénée est plus forte que celle de l'eau pure, ce qui indique que sa concentration est plus faible dans la couche superficielle que dans la masse de la solution.

Pour supprimer une impression même très forte de l'eau oxygénée (par exemple, action d'une solution 1% pendant une heure), il suffit de traiter le film pendant dix minutes par de l'acide azotique normal ou pendant 30 minutes par du brome 0,1-n. On sait qu'ainsi on supprime aussi l'image latente produite par la lumière.

Comme d'autres auteurs l'ont déjà signalé²⁾, une action prolongée de l'eau oxygénée produit un effet analogue à la solarisation. Dans nos expériences, ce phénomène a été observé après une action de 13 heures environ d'une solution 1%. Dans les films « solarisés », la ligne d'émergence n'est plus marquée, après développement, par un trait foncé, mais, au contraire, en général, par un trait clair.

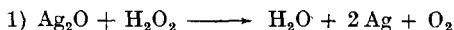
Le noircissement produit par le développement physique (traitement dans un bain de thiosulfate de sodium additionné d'ammoniaque, puis par une solution d'azotate d'argent, de phénylène-diamine et de sulfite de sodium), n'est jamais aussi intense que celui qu'on obtient dans le développement ordinaire et il devient insensible si le film n'est pas fortement impressionné. Or, l'impression par l'eau oxygénée n'est jamais aussi forte que celle que peut produire la lumière; elle ne donne jamais, après développement, un noircissement très intense. On pouvait donc s'attendre à ce que le développement physique d'une pellicule ainsi impressionnée ne donnerait qu'un noircissement très faible ou imperceptible. C'est ce qui a été effectivement observé.

¹⁾ *Precht et Otsuki*, Verh. physikal. Ges. 3, 53 et 163 (1885); Ann. Physik [4] 6, 890 (1901). — *Russel*, Proc. Roy. Soc., London 64, 409 (1899). — *Padoa*, Atti Accad. Lincei [5] 14, II, 43 (1905). — *W. Clark*, Phot. J. 66, 78 (1926). — *Wightman et Quirk*, J. Franklin, Inst. 203, 261 (1927).

²⁾ *Sheppard et Wightman*, J. Franklin, Inst. 195, 337 (1923).

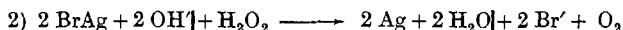
Il y a donc, entre l'image latente produite par la lumière et celle que forme l'eau oxygénée, de grandes analogies qui induisent à penser que la seconde est, comme la première, constituée par des particules d'argent libre.

On sait que l'eau oxygénée réduit l'oxyde d'argent d'après l'équation:



Il est donc naturel de penser que cette réaction ou une réaction semblable se produit dans l'émulsion de gélatino-bromure. Différents essais ont été faits en vue de vérifier cette manière de voir.

L'eau oxygénée en solution neutre semble sans action sur le bromure ou sur le chlorure d'argent, mais elle produit un noircissement rapide si on alcalinise par la soude caustique. Il y a alors séparation d'argent et dégagement d'oxygène. On a sans doute la réaction:



Une solution d'eau oxygénée additionnée de bicarbonate de sodium et qui rougit à peine la phénolphtaléine (p_{H} voisin de 9), altère faiblement le bromure qui prend une teinte grisâtre due sans doute à de l'argent libre. Il est donc très vraisemblable qu'une solution neutre ou même légèrement acide libère aussi de l'argent, en quantité trop faible pour être perçue directement mais suffisante pour constituer, dans la pellicule sensible, une image latente développable.

S'il en est ainsi, on peut prévoir que l'action de l'eau oxygénée doit croître avec la concentration des ions OH' . Et, effectivement, plusieurs séries d'expériences dans lesquelles on a fait agir de l'eau oxygénée à 1% pendant des temps variant de 5 minutes à 3 heures ont montré (contrairement aux observations de *Sheppard* et *Wightman*¹⁾ et de *Clark*²⁾, qu'une solution neutre donne un noircissement plus fort qu'une solution acide (ClH 0,01-n.) et une solution alcaline (NaOH 0,01-n.), un noircissement plus fort encore. D'autre part, la sensibilité d'un film à l'action de l'eau oxygénée est considérablement affaiblie par traitement pendant une heure, par de l'acide chlorhydrique ou mieux encore par de l'acide azotique (normal), suivi d'un lavage dans l'eau courante. Les pellicules ainsi traitées présentent ordinairement, après développement, des taches irrégulières. Le même traitement diminue aussi, mais dans une moindre mesure, la sensibilité à l'égard de la lumière. La sensibilité des films à l'action de l'eau oxygénée est aussi un peu diminuée par un traitement par l'ammoniaque (normal), pendant une à deux minutes et lavage sommaire ou pendant 10 à 30 minutes et lavage prolongé (1 heure).

¹⁾ J. Franklin, Inst. 195, 337 (1923).

²⁾ Phot. J. 66, 78 (1926).

Les ions Ag. n'ont pas d'effet sensibilisateur appréciable. Le noircissement n'est pas renforcé si le film a été plongé pendant 5 minutes dans une solution de NO_3Ag 0,01-n., puis lavé sommairement avant d'être plongé dans l'eau oxygénée. Mais un traitement par une solution d'azotate d'argent, puis par une solution d'hydroxyde de sodium (0,01-n.), suivi d'un lavage rapide, accroît fortement la sensibilité. Enfin, contre notre attente, on n'augmente pas la sensibilité d'un film en le plongeant dans de l'eau saturée d'oxyde d'argent, bien que l'eau oxygénée produise, dans cette solution, un précipité d'argent très faible, mais nettement visible.

L'addition d'eau oxygénée à une solution d'oxyde d'argent ammoniacal produit un précipité immédiat d'argent métallique. Elle ne produit pas de précipité dans une solution ammoniacale de bromure ou de chlorure d'argent, mais si le bromure est en excès, il ne tarde pas à prendre une teinte grisâtre due sans doute à la formation d'argent métallique. Comme ces faits le laissent prévoir, le traitement d'un film par une solution de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ou de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 0,01-n., suivi d'un lavage rapide (une minute), augmente considérablement sa sensibilité à l'égard de l'eau oxygénée. La « solarisation » s'observe alors après une action de 2 à 3 minutes seulement, et après le premier maximum d'impression, on en observe un second (eau oxygénée 1%), et même parfois un troisième, moins marqué que les précédents. Le noircissement n'est pas tout à fait uniforme et la teinte est jaunâtre. Si la durée de l'action de l'eau oxygénée est suffisante, la partie du film qui n'a été exposée qu'aux vapeurs noircit davantage que celle qui a été plongée dans la solution.

Conclusions. L'ensemble de nos résultats qui ne sont pas tous également significatifs, justifie l'opinion que l'eau oxygénée agissant sur une pellicule photographique met en liberté des germes d'argent métallique. Le fait que le noircissement d'un film impressionné par l'eau oxygénée n'atteint jamais une grande intensité, ainsi que la diminution considérable de la sensibilité quand on traite le film par une solution d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique, laissent supposer que ces germes d'argent résultent de la réduction de particules d'oxyde d'argent qui existeraient en très petite quantité dans l'émulsion de gélatino-bromure et qui seraient détruites par les acides. Cependant l'existence de ces particules paraît assez peu probable et il est vraisemblable que les germes d'argent se forment plutôt par action directe de l'eau oxygénée sur le bromure d'argent selon l'équation 2.

Neuchâtel. Institut de chimie de l'Université.
