

SCIENCE ET INDUSTRIES PHOTOGRAPHIQUES

REVUE PUBLIÉE AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DE L'UTILISATION
DE LA 1-PHÉNYL-3-PYRAZOLIDONE,
COMME AGENT DE DÉVELOPPEMENT

772.152.023.47

par ALFRED WIEDERMANN

Si, théoriquement, la gamme des agents réducteurs, pouvant s'inscrire dans les limites du potentiel d'oxydo-réduction nécessaire au développement d'une image latente, est très riche, pratiquement le nombre des révélateurs couramment utilisés est — à cause de certains facteurs — assez réduit.

En exceptant les révélateurs commercialisés par les industries spécialisées — qui contiennent parfois des réactifs n'existant pas sur le marché — les agents de développement les plus utilisés sont encore : le para-aminophénol monoétylé (Génol, Metol, Scatol, etc.), l'hydroquinone, les phénylènediamines et, dans une certaine mesure, le pyrogallol, la paroxyphénylglycine, le diaminophénol et la pyrocatechine.

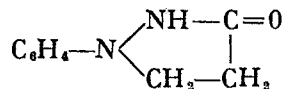
Les conditions imposées à un négatif sont variées, donc les exigences, en ce qui concerne les révélateurs, posent des problèmes assez difficiles, surtout si l'on y ajoute les difficultés soulevées par les substances révélatrices elles-mêmes (altération rapide, granulation, action lente ou insuffisante dans les zones de faibles illuminations, tendance à tacher, etc.).

Les réducteurs énergiques, ayant tendance à égaliser les contrastes et les réducteurs faibles à les exagérer, par un grand décalage entre les lumières et les ombres, on a suggéré de les utiliser simultanément, dans des mélanges en proportions variables.

L'association de deux de ces réducteurs présente, dans certains cas, des propriétés intéressantes, remarquées déjà par LÜPPO-CRAMER. La combinaison Génol-hydroquinone est un exemple classique, mais on connaît d'autres variantes moins utilisées (hydroquinone-hydroxylamine; hydroquinone-diaminodurène, etc.). L'explication, simpliste, d'une sommation des propriétés par l'assimilation avec le phénomène des « mélanges » des corps simples, s'est avérée insuffisante, d'autant plus que les études détaillées ont souligné l'importance de la présence de l'hydroquinone dans une combinaison Génol-hydroquinone, même quand le p_H de la solution considérée est inférieur à l'alcalinité nécessaire à l'hydroquinone pour manifester une activité appréciable.

Il semble donc que, pour certaines combinaisons, interviennent des phénomènes de synergie, d'exaltation de l'activité, par la mise en conditions spéciales — au point de vue électrique¹ et chimique² — d'un seul agent réducteur qui joue, effectivement, le rôle de révélateur (« effet suradditif »).

Un mélange hautement actif se trouve constitué par l'hydroquinone et la 1-phényl-3-pyrazolidone,



Synthétisé depuis 1890, comme beaucoup de révélateurs hétérocycliques, il n'a pu être mis sur le marché à cause de son prix prohibitif par rapport aux dérivés benzéniques. Depuis 1940, date à laquelle KENDALL l'avait obtenu par réaction d'une hydrazine sur un éther ou sur un acrylonitrile, en présence d'un catalyseur basique, une production convenable, au point de vue économique, a été réalisée.

Utilisé dans une série de révélateurs par la firme anglaise *Ilford*, il a été également fabriqué et commercialisé depuis quelques années seulement par la firme suisse *Geigy*, sous la

¹ L.H. JAMES.² LEVENSON.

dénomination de « Phénidon », ce qui a permis son étude expérimentale (juillet 1957-mai 1959).

Les indications qui nous sont parvenues par la voie de la littérature sont limitées ; on sait que les images développées seulement à la Phenidone ne sont pas utilisables, mais que, en combinaison avec l'hydroquinone, en proportion d'environ 7 %, on obtient un mélange très actif, ayant une vitesse de développement de 50 % supérieure au système Génol-hydroquinone ($p_H \sim 10,4$).

Les essais entrepris à titre personnel et résumés ici ont eu pour but d'examiner certains aspects de l'utilisation professionnelle de la Phenidone dans divers types de révélateurs et d'établir la valeur de ses possibilités réelles.

Pratiquement, le champ de nos recherches s'est limité aux :

1. révélateurs très concentrés, que l'on utilise en dilution de 1/20-1/50 et que l'on emploie une seule fois³ ;
2. révélateurs de contraste, pour reproduction et radiographie ;
3. révélateurs pour papier.

Parallèlement on a considéré l'influence des révélateurs sur la granulation des films et leurs possibilités de compensation.

* * *

I. — La réalisation d'une solution mère, qui pourrait donner par des dilutions à rapport élevé, un bain de développement correct, utilisable pour le traitement de 1-2 films, exige une très forte concentration des réactifs — souvent à la limite de la solubilité — et l'utilisation, comme accélérateur, des sels fortement alcalins.

Dans le cas de la Phenidone, la solubilité dans l'eau ou dans des solutions à p_H presque neutre est négligeable à la température normale, une acidification préalable étant nécessaire (avec $K_2S_2O_8$ ou $NaHSO_4$) ; de cette manière nous avons obtenu une concentration maximale de 3 %.

On a aussi remarqué — comme dans le cas du Génol — l'impossibilité de dissoudre la Phenidone dans une solution concentrée de Na_2SO_4 . Elle est toutefois soluble dans une solution sulfitée alcalinisée ($p_H \geq 8,5$), quoique, en présence des grandes quantités de réactifs, sa solubilité décroisse beaucoup (environ 50 %). Mais, la grande énergie manifestée par le système phénylpyrazolidone-hydroquinone nous a permis une réduction considérable des agents actifs, en regard des expérimentations préliminaires.

Etant donné que l'action d'une solution de développement est fonction de son p_H (relation de PETERS), mais également de son alcalinité titrable (J.G. STATT), nous avons cherché, par des essais successifs, les quantités nécessaires et suffisantes d'alcalis pour obtenir l'effet désiré — dans un intervalle de temps moyen — et l'influence du type d'alcalinisation.

On a utilisé l'alcalinisation par le borax, par les carbonates alcalins et par la triéthanolamine, variant les quantités des réducteurs dans la solution et modifiant les conditions d'après les sensitogrammes obtenus. Pour ne pas trop alourdir le texte avec des détails, on doit préciser tout d'abord que certaines prémices sont déjà les conclusions d'une série d'essais de moindre importance⁴.

Les révélateurs les plus économiques se sont montrés être ceux qui étaient accélérés par des alcalis plus actifs, ce qui nous a conduit à contrôler aussi les variations du p_H et l'influence, dans les conditions normales, sur la granulation.

Considérations sensitométriques. — Les qualités réelles d'un négatif ne sont pas seulement fonction du contraste et de la densité générale — qui peuvent être appréciés rapidement par simple examen à l'œil nu — mais de toute une série de conditions qui se reflètent uniquement dans les courbes de noircissement.

³ Ce que les Allemands appellent « Einmalentwickler ».

⁴ Par exemple, ce que nous allons nommer révélateur Standard concentré est le résultat de dizaines de formules améliorées au fur et à mesure ; nous utilisons ici ce RSC comme terme de comparaison vis-à-vis de l'action accélératrice de divers alcalis.

Pour les recherches entreprises nous n'avons disposé que du film 35 mm « Superpan » *Agfa-Wolfen*, orthopanchromatique d'une sensibilité de $18/10^0$ DIN. Les possibilités de cette pellicule ont été établies en traçant des courbes de développement comparatives avec les révélateurs « Final » *Agfa-Wolfen* et « Atomal » *Agfa-Wolfen*, le révélateur *Kodak D.76* et les révélateurs dosés Phénidone-borax et Phénidone-triéthanolamine.

Les résultats sont représentés la figure 1 :

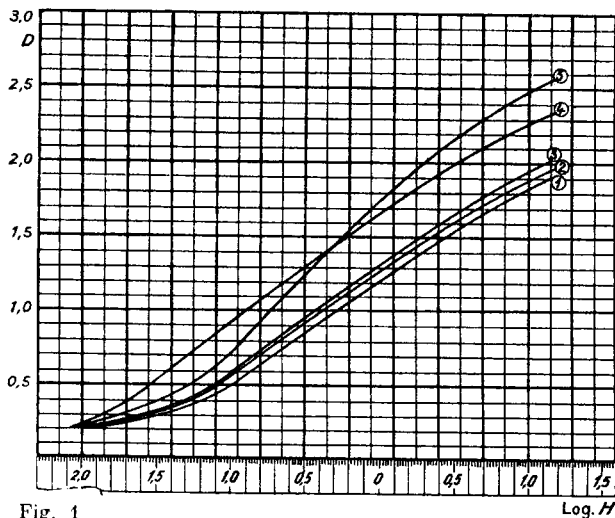


Fig. 1

1. D. 76 ; $\gamma=0,66$
 2. Phénidone-borax ; $\gamma=0,69$
 3. Atomal ; $\gamma=0,72$
 4. Phénidone-triéthanolamine 2 ‰ ; $\gamma=0,80$
 5. Final ; $\gamma=1,02$
- (Durées équivalentes.)

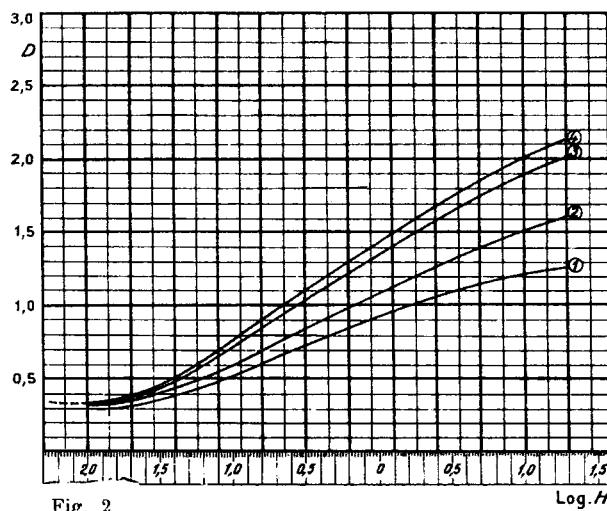


Fig. 2

1. Durée de dvpt. : 10 mn ; $\gamma=0,37$; $p_H=8,90$; borax 20 ‰
2. Durée de dvpt. : 10 mn ; $\gamma=0,50$; $p_H=9,04$; borax 30 ‰
3. Durée de dvpt. : 14 mn ; $\gamma=0,63$; $p_H=9,36$; borax 30 ‰
4. Durée de dvpt. : 14 mn ; $\gamma=0,70$; $p_H=9,36$; borax 60 ‰

Le point de départ de nos essais était d'établir, s'il est possible d'obtenir des courbes semblables, avec des révélateurs en grande dilution, sans encourir le risque de dépression des faibles densités, ou d'un renforcement du voile. Les résultats ont été favorables et ont vérifié, en même temps, une affirmation de CRABTREE et RUSSELL, concernant l'avantage de la dilution pour la diffusion des réactifs et l'élimination des produits usés.

Les révélateurs Phénidone-borax⁵ ont donné les densités et les contrastes les plus faibles et, pour obtenir un γ supérieur à 0,65 on a dû atteindre une concentration en borax de l'ordre de 50 g/litre, concentration difficile à réaliser et à maintenir.

Les courbes, comme on peut le voir sur la figure 2 montrent que, du point de vue pratique, l'accélération par $B_2O_3 \cdot Na_2$ donne une énergie insuffisante au système pour des quantités économiques de réducteurs. Avec les carbonates alcalins, ajoutés en petite quantité (2-3 g/litre) au révélateur standard concentré, l'allure des sensitogrammes est profondément modifiée et l'on a pu réduire de 50 % le poids des réducteurs dans les révélateurs.

La figure 3 donne les courbes obtenues avec une dilution de 1 : 20 (25 ml/500 ml) et la figure 4 les courbes obtenues avec une dilution de 1 : 50 (10 ml/500 ml) du RSC alcalinisé par le carbonate de soude.

On constate qu'il est aisé d'obtenir un développement allant du « doux » au « normal », suivant le cas, mais que la durée est plus du double avec la dilution maximale. L'avantage réside dans le grand rendement et la possibilité de suivre et d'arrêter très facilement le développement au moment choisi.

En abaissant le rapport de dilution à 1/10 et même à 1/5, on peut obtenir en cinq minutes à 20° C un γ de 1,10 à 1,48, c'est-à-dire un révélateur à contraste.

En substituant la triéthanolamine au carbonate comme accélérateur, on a obtenu

⁵ 750 mg hydroquinone et 50 mg Phénidone par litre de solution diluée.

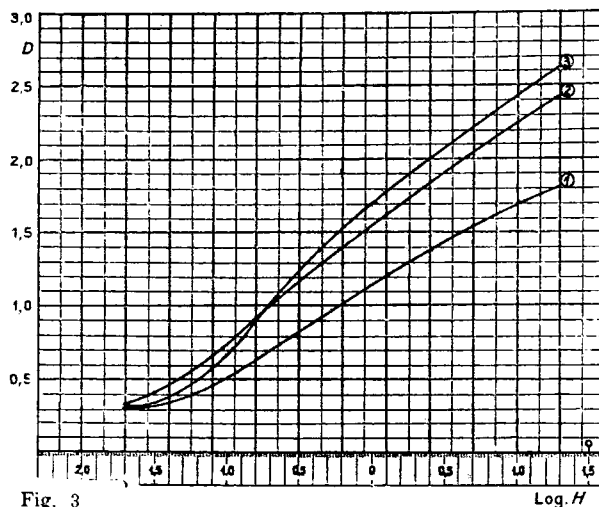


Fig. 3

1. Durée de développement : 5 mn ; $\gamma=0,66$; $D_k=0,36-1,00$
 2. Durée de développement : 7 mn ; $\gamma=0,83$; $D_k=0,49-1,36$
 3. Durée de développement : 9 mn ; $\gamma=1,05$; $D_k=0,60-1,63$
- $p_H=10,40$

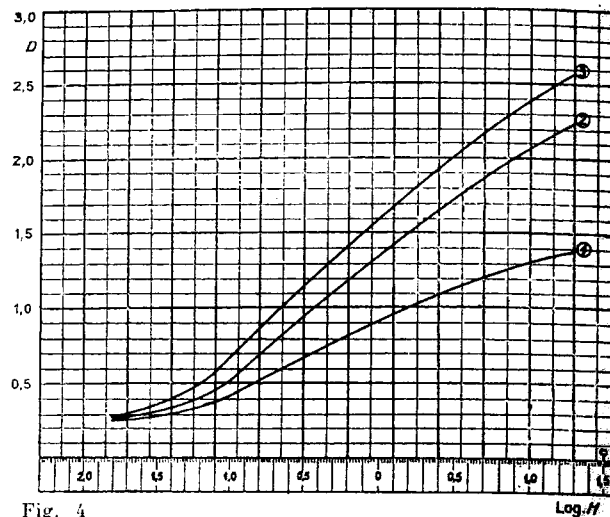


Fig. 4

1. Durée de développement : 10 mn ; $\gamma=0,48$; $D_k=0,33-0,78$
 2. Durée de développement : 15 mn ; $\gamma=0,84$; $D_k=0,42-1,27$
 3. Durée de développement : 25 mn ; $\gamma=0,95$; $D_k=0,54-1,58$
- $p_H=10,50$

une gamme très riche et variée de révélateurs. Avec le RSC, additionné de 2 g/litre de triéthanolamine, on a réalisé les courbes suivantes (fig 5) :

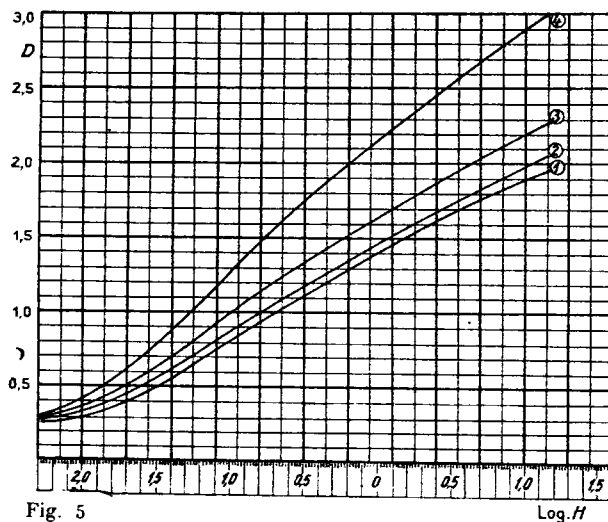


Fig. 5

1. Durée de développement : 8 mn ; $\gamma=0,62$; $D_k=0,65-1,30$
 2. Durée de développement : 10 mn ; $\gamma=0,64$; $D_k=0,66-1,33$
 3. Durée de développement : 14 mn ; $\gamma=0,71$; $D_k=0,68-1,40$
 4. Durée de développement : 20 mn ; $\gamma=1,00$; $D_k=0,71-1,47$
- $p_H=9,74$

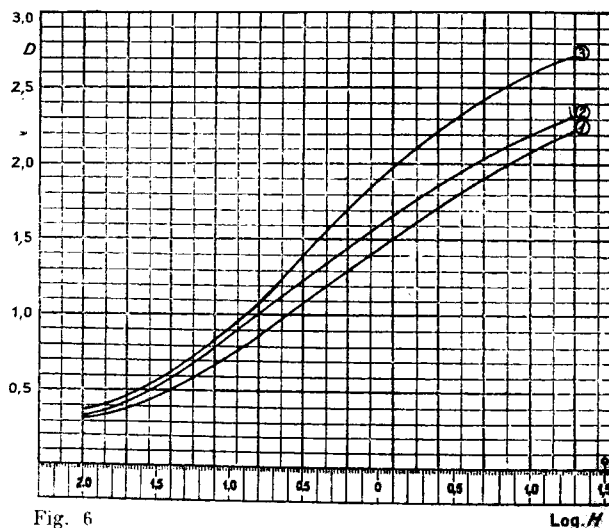


Fig. 6

1. Durée de développement : 8 mn ; $\gamma=0,72$
 2. Durée de développement : 10 mn ; $\gamma=0,78$
 3. Durée de développement : 14 mn ; $\gamma=0,92$
- $p_H=9,82$

En augmentant la proportion de triéthanolamine à 4 g/litre, la vitesse de développement est suffisante pour obtenir entre 8 et 10 minutes les γ désirés avec une bonne densité (fig. 6.)

Pour caractériser plus complètement le comportement de la Phenidone en présence de la triéthanolamine, on a varié aussi les quantités d'accélérateurs et les réducteurs — avec une durée de développement fixe — les résultats étant concrétisés dans le tableau ci-dessous*.

1. Durée de développement : 8 mn ; $\gamma=0,62$; 25 ml RSC+2 g ‰ triéthanolamine
2. Durée de développement : 8 mn ; $\gamma=0,72$; 25 ml RSC+4 g ‰ triéthanolamine
3. Durée de développement : 8 mn ; $\gamma=0,76$; 50 ml RSC+4 g ‰ triéthanolamine
4. Durée de développement : 8 mn ; $\gamma=0,80$; solution dosée+4 g ‰ triéthanolamine

On remarque que l'augmentation de la quantité des réducteurs et des alcalis — dans une limite assez large — a une action modérée sur l'allure de la courbe. Le surdéveloppement des négatifs n'occasionne pas des excès de contraste difficiles à remédier.

La progression du γ et de la densité est plus harmonieuse qu'en présence de carbonates alcalins et il est même possible d'obtenir des γ assez forts. Par exemple, avec le révélateur dosé, contenant 10 g/litre de triéthanolamine et en développant 12 mn à 18° C, on a réalisé un $\gamma = 1,26$ ($D_k = 0,69-2,13$).

D'après nos observations, les clichés développés dans les révélateurs Phenidone-hydroquinone-triéthanolamine, nous ont donné les meilleurs résultats, avec des ombres fouillées et un très bon rendu des tonalités intermédiaires et des hautes lumières.

* * *

II. — Dans la deuxième partie de nos recherches — les révélateurs à contraste — nous avons utilisé des révélateurs dosés, alcalinisés par le carbonate de potassium ou de sodium.

Ne disposant que de la pellicule déjà mentionnée, il est évident que les valeurs du γ sont moindres que celles que l'on aurait pu obtenir avec les films pour reproduction, non sensibilisés. Dans le but, toutefois, de compléter nos informations, nous avons développé quelques sensitogrammes dont les résultats sont mentionnés dans le tableau ci-dessous.*

- | | | |
|---|-------------------|-------------------|
| 1. Durée de développement : 2 mn, 3 s ; | $\gamma = 0,97$; | $D_k = 0,62-1,75$ |
| 2. Durée de développement : 4 mn ; | $\gamma = 1,30$; | $D_k = 0,67-1,9$ |
| 3. Durée de développement : 5 mn ; | $\gamma = 1,55$; | $D_k = 0,75-2,23$ |
- $p_H = 10,24$

Donc, en 5 minutes, le contraste correspond à un rapport d'opacité approximatif de 40/1.

Le contraste maximal dépend surtout du rapport relatif des réducteurs et de l'alcalinité, l'addition de bromure en dose progressive ne donnant pas de différences appréciables⁶.

L'influence d'autres réducteurs ajoutés aux révélateurs à la Phenidone. — Pour atténuer les grandes densités dans les zones de surexposition et pour compenser les trop

grands écarts de densités, on a essayé d'ajouter aux révélateurs Phenidone-hydroquinone de la glycine ou de la pyrocatechine. Des essais multiples ont montré que l'action de la glycine est sensiblement plus énergique que celle de la pyrocatechine et que, toutes les deux ont une tendance marquée à diminuer le contraste et la densité générale. Voire, en grande quantité, la glycine se substitue à l'action du révélateur. Un révélateur Phenidone-hydroquinone qui donnait en 5 mn un $\gamma = 1,43$, conduit, après l'addition de 6 g/litre de glycine et développement de 5 mn à une image à peu près invisible ; un développement de 12 mn donne une image avec un contraste de 0,49, les régions sous-exposées étant complètement éliminées.

Diminuant progressivement les quantités de glycine ajoutées, les résultats tendent à se rapprocher du domaine $\gamma = 0,7-0,8$ (fig. 7)⁷.

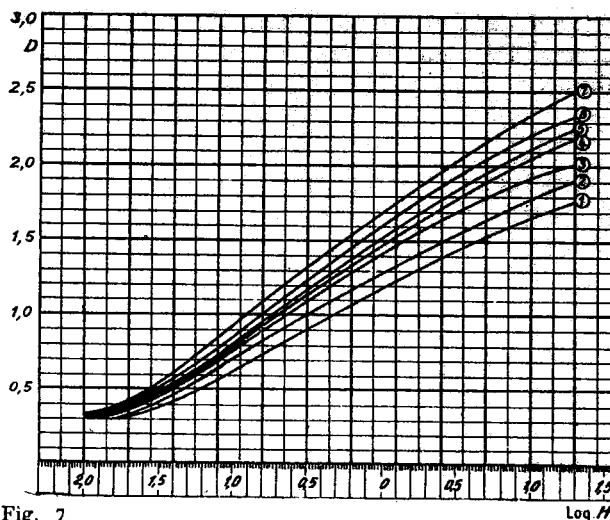


Fig. 7

- | | | | |
|--------------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------|
| 1. Durée dvpt. : 12 mn ; | $\gamma = 0,56$; | $D_k = 0,49-1,09$; | glycine 3 g % ₀₀ |
| 2. Durée dvpt. : 10 mn ; | $\gamma = 0,80$; | $D_k = 0,53-1,20$; | glycine 2,6 g % ₀₀ |
| 3. Durée dvpt. : 12 mn ; | $\gamma = 0,68$; | $D_k = 0,55-1,31$; | glycine 2,6 g % ₀₀ |
| 4. Durée dvpt. : 8 mn ; | $\gamma = 0,71$; | $D_k = 0,60-1,36$; | glycine 2 g % ₀₀ |
| 5. Durée dvpt. : 10 mn ; | $\gamma = 0,73$; | $D_k = 0,61-1,33$; | glycine 2 g % ₀₀ |
| 6. Durée dvpt. : 12 mn ; | $\gamma = 0,77$; | $D_k = 0,66-1,47$; | glycine 2 g % ₀₀ |
| 7. Durée dvpt. : 8 mn ; | $\gamma = 0,81$; | $D_k = 0,69-1,56$; | glycine 0 |

⁶ Nous avons eu par la suite connaissance, sans détails, de travaux anglais sur l'influence du bromure, qui expliquent nos constatations.

⁷ Nous avons sélectionné les quelques sensitogrammes, tracés dans la figure 7, en fonction du contraste.

* Les figures relatives à ces tableaux et que nous avait confiées l'auteur ont été malencontreusement détruites. Il nous a été impossible de les reconstituer et nous nous en excusons auprès des lecteurs.

Comparativement, les mêmes quantités de pyrocatechine ont donné des courbes sensiblement plus contrastées, comme on le remarque sur la figure 8.

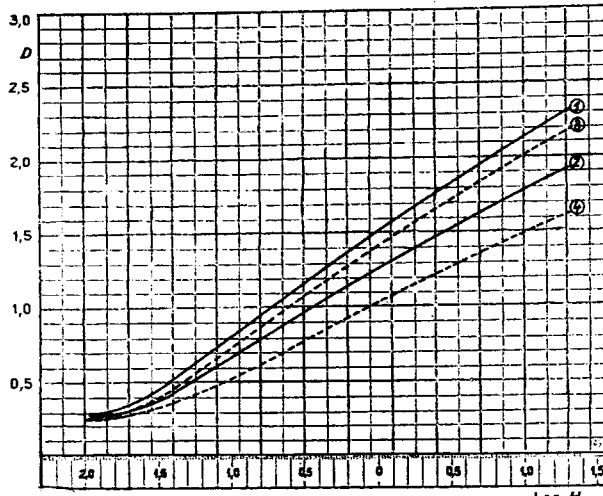


Fig. 8

1. Pyrocatechine 2 ‰ ; $\gamma=0,76$; $D_k=0,66-1,46$
2. Glycine 2 ‰ ; $\gamma=0,60$; $D_k=0,53-1,20$
3. Pyrocatechine 5 ‰ ; $\gamma=0,72$; $D_k=0,57-1,32$
4. Glycine 5 ‰ ; $\gamma=0,47$; $D_k=0,45-0,92$

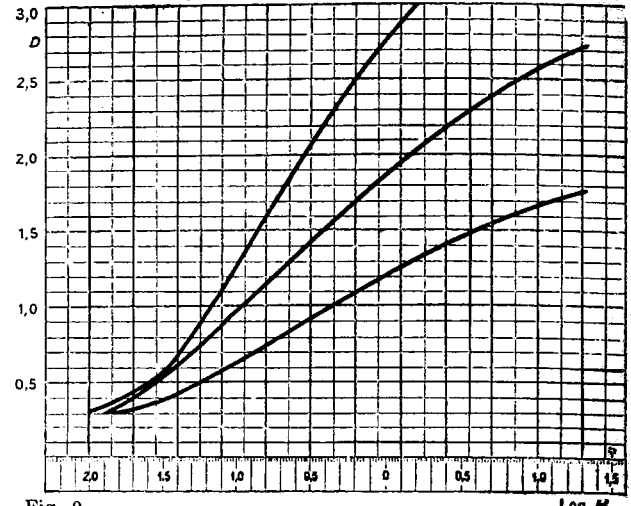


Fig. 9

1. Durée dvpt. : 5 mn ; $\gamma=1,55$
2. Durée dvpt. : 5 mn ; $\gamma=0,95$; 6 ‰ pyrocatechine
3. Durée dvpt. : 12 mn ; $\gamma=0,56$; 6 ‰ glycine

Dans la figure 9, on compare l'évolution du γ et de la densité, pour un même révélateur dosé, additionné de pyrocatechine ou de glycine.

En conclusion, nous n'avons pas trouvé de justifications suffisantes pour ajouter d'autres réducteurs aux révélateurs Phenidone-hydroquinone, comme on procède assez souvent avec les révélateurs Génol-dihydroquinone.

La suradditivité et les variations dans l'alcalinisation confèrent une telle souplesse aux révélateurs Phenidone-hydroquinone qu'ils peuvent répondre à tous les besoins photographiques.

* * *

Les formules établies et vérifiées expérimentalement sont les suivantes :

(1)	<i>Révélateur Standard concentré (RSC)</i>
	Hydroquinone..... 16 g
	Sulfite de Na anh..... 125 g
	Carbonate de Na anh... 60 g
	Phenidone 1 g
	Bromure de K 9 g
	Benzotriazole 3 g
	Eau, jusqu'à 1 000 ml

(nous avons toujours utilisé soit de l'eau distillée, soit de l'eau courante, bouillie pendant 30 mn et refroidie ensuite à 45-50° C).

Les films et les pellicules ont été traités dans des cuves de 450-500 ml, la dose du révélateur variant de 10-25 ml, la durée de développement étant, à 18-20° C, la suivante :

Sensibilité du matériel négatif	Volume de la solution de révélateur concentré	
Degré DIN	10 ml	25 ml
13-14/10	—	6 mn
17-18/10	12 mn	8 mn
20-21/10	15 mn	11 mn
25-26/10	20 mn	15 mn

En principe, les moindres dilutions sont utilisées pour le développement des pellicules, plaques et films semi-rigides, les grandes dilutions étant surtout utilisées pour le film de petit format et pour le matériel négatif de grande sensibilité.

Si l'on développe simultanément deux films, pour ne pas prolonger la durée au-delà

de 20 mn, on est arrivé à la conclusion d'utiliser 15 ml de révélateur et de maintenir constante la durée. Pour les moindres dilutions (1/20), il est plus économique de ne pas dépasser 25 ml, mais de prolonger la durée de traitement de 15 %.

(2)

Révélateur concentré alcalinisé par la triéthanolamine

Hydroquinone.....	20 g
Sulfite de Na anh.....	125 g
Triéthanolamine	80 g
Phénidone	1,2 g
Bromure de K	7 g
Eau, jusqu'à	1 000 ml

Pour une dilution de 1/20, la durée de développement est de 10 mn pour des films de sensibilité 17-18/10° DIN et de 13 mn pour des films de sensibilité 21/10° DIN.

En l'absence de triéthanolamine, on réalise un révélateur qui donne des courbes similaires, d'après la formule suivante :

(3)

Révélateur concentré Phénidone-Glycine

Hydroquinone.....	12 g
Sulfite de Na anh.....	125 g
Carbonate de K.....	65 g
Phénidone	0,8 g
Glycine.....	45 g
Bromure de K	10 g
Eau, jusqu'à	1 000 ml

Les doses et les temps de développement :

10 ml/500 ml	film 17-18/10° DIN	13 mn
	» 21/10° DIN	16 mn
	» 25/10° DIN	20 mn
25 ml/500 ml	film 17-18/10° DIN	10 mn
	» 21/10° DIN	13 mn
	» 25/10° DIN	16 mn

En vue d'un maximum de conservation et de constance dans l'action, mais aussi afin d'accroître les possibilités, on a préparé une solution très concentrée, sans alcalinisation préalable (révélateur en deux solutions, la deuxième comportant les alcalis et l'antivoile). La stabilisation de la solution est réalisée par un artifice de solubilisation connu (en ajoutant de l'éthylène-glycol ou un mélange de glycérine et d'alcool éthylique). Dix mois après la solution témoin, avec toutes les variations de température, est restée claire, sans aucun dépôt ou suspension.

(4)

Révélateur universel en deux solutions

1. a)	Métabisulfite de K.....	5 g
	Phénidone	1 g
	Eau	700 ml
b)	Hydroquinone	16 g
	Ethylèneglycol.....	100 g
	Eau pour compléter à ..	1 000 ml
c)	Sulfite de Na anh.....	100 g

On dissout séparément les fractions a) et b), que l'on mélange ensuite en ajoutant, par petites portions, le sulfite de sodium.

2.	Solution d'alcalinisation	
	Carbonate de K	100 g
	Bromure de K	7 g
	Benzotriazole	3 g
	Eau, jusqu'à	1 000 ml

Au moment du développement, on prend 20 ml de révélateur et un égal volume de la solution d'alcalinisation, que l'on dilue avec de l'eau à 18° C jusqu'à 450-500 ml.

Les durées de développement sont :

Film 17-18/10° DIN	10 mn
Film 20-21/10° DIN	12 mn
Film 25-26/10° DIN	17 mn

Lorsqu'il est nécessaire d'obtenir un cliché plus doux on prendra seulement 10 ml de la solution alcaline en majorant le temps de 25 %.

Pour obtenir un développement rapide et plus contrasté, on prendra 30 ml de révélateur et 70 ml de la solution alcaline, la durée du traitement étant d'environ 5 mn pour un film de

17/10° DIN. Si l'on développe deux fractions identiques de film dans deux révélateurs identiques au point de vue de la concentration des agents actifs, mais l'un étant du type à alcalinisation initiale et l'autre du type « deux solutions », on constate que le développement est plus énergique dans le premier⁸.

Le révélateur universel peut être utilisé aussi pour le développement des papiers photographiques au bromure ou chlorobromure d'argent, dans les proportions suivantes :

Révélateur.....	250 ml
Solution d'alcalinisation	200 ml
Eau.....	550 ml

Le contraste est normal et la durée du traitement d'environ 100 s à 18° C ; le contraste peut être augmenté par la majoration de la quantité de solution alcaline.

Observations sur le développement à grain fin. — Sans discuter le problème en soi, mentionnons que l'on a essayé d'utiliser les révélateurs déjà étudiés au développement du matériel négatif de sensibilité 23 et 25/10° DIN.

Nous avons remplacé le révélateur tamponné (acide borique-borax) à grande concentration en sulfite, par notre révélateur standard en grande dilution (2 %). Même à cette alcalinité très réduite, l'activité du révélateur dilué est suffisante pour former en 15-20 mn une image complète avec un γ approximatif de 0,70.

Le pouvoir compensateur accentué du révélateur ainsi dilué a été aussi vérifié dans des cas difficiles, prouvant que ce mode de développement est recommandable pour les films de format réduit et pour la photographie des sujets à grande différence de luminance. Par exemple, on a fait du portrait avec le film 24/36 mm Fluorapid-Roentgen (Wolfen), matériel orthochromatique rapide, à granulation très grossière et travaillant à un γ max. = 2. Le film développé dans une solution de 2 % RSC, pendant 15 mn, a donné des clichés détaillés, de moyen contraste. En tout cas, une perte visible de sensibilité n'a pas été remarquée. D'après un cliché ainsi traité, on a obtenu des agrandissements impeccables de 24/30 cm.

Les différences de p_H (9,05-9,36 pour les révélateurs alcalinisés par le borax ; autour de 9,80 pour ceux à la triéthanolamine et 10,40 pour ceux alcalinisés par le carbonate de soude) n'ont pas occasionné des différences appréciables dans la granulation.

Pour la réalisation d'un développement spécial, en vue d'un amoindrissement de la granulation, on a utilisé le pouvoir solvant du sulfocyanure de potassium vis-à-vis des halogénures d'argent (on a ajouté 1-2 g % au révélateur standard et à celui à base de Phenidone-glycine). Les dilutions sont choisies de telle manière que la durée du développement soit — au moins — de 10 mn, pour permettre une action suffisante de solvatation. L'examen microscopique comparatif ($\times 60$ - $\times 100$) est nettement favorable aux clichés développés dans le révélateur au KSCN, comparativement au précédent, quoique dans les agrandissements habituels cet avantage soit difficilement différenciable.

La littérature signale la tendance de la phénylpyrazolidone à voiler les pellicules très sensibles, recommandant d'ajouter de 0,15-0,20 g/litre de benzotriazole. Nos essais comparatifs, avec et sans benzotriazole, dans les conditions de travail mentionnées, montrent que le film Gevapan 36, Contapan Zeiss 25 et Rapid Agfa-Wolfen, n'ont pas présenté de voile spécial dans les révélateurs sans benzotriazole.

Observation sur le développement des films impressionnés par la lumière des lampes-éclair. — Il est connu que l'exposition des films à la lumière intense et de courte durée des lampes-éclair modifie profondément le contraste et l'aspect de la courbe de noircissement. Le comportement des films — à égale sensibilité à la lumière du jour — est nettement différent d'une fabrication à une autre, le mode de développement normal donnant des résultats contradictoires.

On a procédé à des essais avec des lampes à caractéristiques bien connues, en variant, pour un même sujet, le diaphragme autour de la valeur calculée. Une première série — témoin — de négatifs, ont été développés dans du Final, et la deuxième dans du RSC. Les résultats obtenus ont été satisfaisants, les temps moyens de développement étant de 10 mn (à 20° C) pour

⁸ Probablement, l'oxygène atmosphérique, en présence des alcalis qui existent dans la solution, a permis la formation de l'hydroquinone sulfonate de sodium, qui a ajouté son action réductrice à celle du révélateur.

un film de sensibilité 17/10° DIN et entre 16 et 18 mn pour un film de 25/10° DIN, avec 25 ml du révélateur standard.

Révélateurs concentrés pour reproductions

a) Reproductions en demi-tons :

(5)	Hydroquinone.....	20 g
	Sulfite de Na anh.	120 g
	Carbonate de Na anh.	100 g
	Phenidone	1,5 g
	Bromure de K	15 g
	Eau pour compléter à	1 000 ml

Pour le développement en cuvette, on prend une dilution de 1+9 volumes d'eau. La durée du développement est approximativement de 3 mn pour un matériel négatif à sensibilité de 17/10° DIN.

Pour le développement en cuve, on prendra une dilution de 1+14 volumes d'eau. La durée du développement est approximativement de 5 mn, pour le même matériel, à la température de 18-20° C.

b) Reproductions « au trait ».

Dans le cas des reproductions des documents, des dessins, etc., ou pour le matériel photomécanique du type Printon, pour impression, on utilise la formule suivante, qui donne de grands contrastes :

(6)	Hydroquinone.....	26 g
	Sulfite de Na anh.	120 g
	Carbonate de K.....	110 g
	Phenidone	1 g
	Bromure de K	15 g
	Benzotriazole	1 g
	Eau, pour compléter à	1 000 ml
	Dilution : 1+2 volumes d'eau.	
	Durée du développement : en fonction du matériel, entre 2 et 4 mn.	

Le groupe suivant étudié est celui des révélateurs destinés au développement des clichés radiographiques, vaste domaine d'application comme le précédent, dans lequel apparaissent comme intéressantes certaines qualités de la phénylpyrazolidone. Les résultats ont confirmé les prévisions initiales. Les difficultés éprouvées pour préciser ces résultats sont dues aux différences entre les résultats escomptés par les divers utilisateurs : radiologue, praticien, ou photographe. Le premier demande un cliché extrêmement contrasté, à la limite supérieure des possibilités du matériel (approximativement égale à 3), le deuxième se suffit d'un contraste moindre (de 1,7-2) et le photographe préfère un contraste de 1,4-1,7 qui peut être parfaitement rendu sur un papier au chlorure d'argent (reproduction sur papier d'un phototype). Après de nombreux essais sur des radiographies d'origine diverse, on est arrivé à la conclusion que, tant pour les clichés lents que pour ceux plus rapides, à moindre contraste, une transposition correcte des valeurs et un rendu clair des détails peut être réalisé à l'aide d'un révélateur, sans alcalis caustiques, d'une bonne conservation.

Le p_H a varié pour les divers types que nous avons essayés de 10,15 à 10,83 ; on n'a pas remarqué un avantage essentiel pour les révélateurs ayant les p_H les plus élevés.

(7)	<i>Révélateur pour radiographies</i>	
	Hydroquinone.....	20 g
	Sulfite de Na anh.	150 g
	Carbonate de potassium	75 g
	Phenidone	1 g
	Bromure de K	8 g
	Benzotriazole	0,5 g
	Eau pour compléter à	1 000 ml
	Dilution : 1+2 volumes d'eau.	
	Durée du développement : approximativement 5 mn à 18° C.	

(8)	<i>Régénérateur</i>	
	Hydroquinone	10 g
	Sulfite de Na anh.	70 g
	Carbonate de K.....	35 g
	Phenidone	0,3 g
	Eau pour compléter à	1 000 ml

On complète les pertes de liquide jusqu'à 50 % du volume initial.

Révélateurs pour papier au bromure et au chlorobromure d'argent

- (9) a) *Normal.*
- | | |
|----------------------------|----------|
| Hydroquinone..... | 20 g |
| Sulfite de Na anh. | 80 g |
| Carbonate de Na anh. | 80 g |
| Phénidone | 1 g |
| Bromure de K | 5 g |
| Eau pour compléter à | 1 000 ml |
- Dilution : 1+3 volumes d'eau.
Durée du développement : environ 100 s à 18° C.
- (10) b) *Contraste.*
- | | |
|----------------------------|----------|
| Hydroquinone..... | 28 g |
| Sulfite de Na anh. | 120 g |
| Carbonate de K..... | 120 g |
| Phénidone | 1 g |
| Bromure de K | 9 g |
| Benzotriazole | 1 g |
| Eau pour compléter à | 1 000 ml |
- Même dilution que pour le révélateur normal.
- (11) c) *Doux.*
- | | |
|----------------------------|----------|
| Hydroquinone..... | 10 g |
| Sulfite de Na anh. | 60 g |
| Carbonate de Na anh. | 60 g |
| Phénidone | 1 g |
| Bromure de K | 0,5 g |
| Benzotriazole | 0,6 g |
| Eau pour compléter à | 1 000 ml |
- Même dilution que pour les autres révélateurs.

Observations sur le développement des papiers photographiques. — Les images positives étant d'habitude soumises à un développement complet (poussé vers γ_x), le contraste dépend plutôt des caractéristiques intrinsèques de l'émulsion utilisée que de la durée du développement.

Les papiers au chlorobromure d'argent, ayant une certaine latitude en ce qui concerne la durée d'exposition et de développement, il est possible d'obtenir de petites variations de la gradation respective.

Dans le cas des révélateurs à base de phénylpyrazolidone, on constate que le surdéveloppement conduit, lentement, à un accroissement de toutes les densités, le contraste restant stationnaire après l'obtention de l'image complète.

Quant à la vitesse de réaction du système phénylpyrazolidone-hydroquinone, comparativement aux autres révélateurs — sauf ceux qui contiennent des alcalis caustiques — on a déterminé un indice de WATKINS de l'ordre de 4, contre 8 à 10 dans le système Génohydroquinone. L'apparition de l'image après 15-20 s se transforme en une image complète en 60-100 s, dépendant de la durée d'exposition, de l'alcalinité et du contenu en bromure soluble de la solution.

Pour les papiers au chlorobromure d'argent on remarque — comparativement aux résultats obtenus dans un révélateur ordinaire Génohydroquinone — un ton plus froid. Pour avoir des tonalités plus chaudes, il suffit d'ajouter environ 6 g/litre de glycine, majorant également le temps d'exposition.

Observations sur la conservabilité des solutions. — L'altération des révélateurs à la phénylpyrazolidone (Phénidon *Geigy*) dans un intervalle de 18 mois n'a pas montré une différence essentielle — avantageuse ou désavantageuse — par rapport à un révélateur classique Génohydroquinone. Leur conservation, demande les mêmes précautions que celles prises pour les solutions oxydables. Dans ces conditions, la solution standard pour négatifs, après 12 mois de conservation, n'a pas donné des différences sensibles au développement. Une solution concentrée, tenue 15 jours à 40° C n'a pas occasionné de mécomptes.

Les solutions concentrées prennent, avec le temps une coloration jaune-verte, ou jaune-rosée (glycine), renseignant sur leur vieillesse et le soin apporté pour les mettre à l'abri de la lumière et de l'air. Les révélateurs dilués, pour papier, peuvent être conservés, après l'usage, deux à quatre semaines en flacon plein et bouché.

Dans le cas des révélateurs pour négatifs, qui sont développés en cuvette ou bac, il est préférable de faire la dilution avec une solution de 5 % Na_2SO_3 anh.

Afin de confirmer nos observations, nous avons examiné l'effet de la vieillesse des solutions, médiocrement conservées, sur les courbes de noircissement. On constate que le γ décroît, surtout pour les grandes dilutions et l'on remarque une régression des grandes densités. Par exemple, le RSC, en dilution 1/50 donne un $\gamma=0,87$ (en 15 mn), quand il est fraîchement préparé et un $\gamma=0,66$ pour une vieille solution, colorée. Pour une dilution de 1/20, la solution fraîche donne un $\gamma=1,06$ (en 9 mn) et la solution vieille un $\gamma=0,93$.

Conclusions. — 1. La combinaison phénylpyrazolidone-hydroquinone peut donner, dans différentes conditions, toute solution de développement nécessaire au traitement des matériaux négatifs et positifs utilisés dans la photographie professionnelle, comme dans celle d'amateur. L'élasticité de ces solutions permet leur adaptation à toutes les nécessités, en fonction de la concentration, de la proportion relative des agents actifs et du type d'alcalinisation.

2. Le mode d'action du révélateur se traduit, en pratique, par l'obtention d'un passage gradué et harmonieux, entre les valeurs extrêmes, avec un rendu correct des détails dans les zones de sous-exposition.

3. Par suite de la haute activité de ces révélateurs, le rendement est excellent, avantage accentué surtout dans le cas des révélateurs dosés et de ceux pour cuvette et bac (laboratoires industriels, cliniques radiologiques, entreprises de reproduction photomécanique, etc.), le prix de revient réduit étant un argument supplémentaire et important pour les grands consommateurs.

4. La conservation des solutions est bonne et leur manipulation journalière ne tache pas les doigts et n'occasionne pas de dermatites professionnelles ou des phénomènes allergiques (dans la limite de nos observations).

Manuscrit reçu le 23 août 1960.

REVUE DE LA PRESSE TECHNIQUE ET DE LA PRESSE SCIENTIFIQUE

ÉMULSIONS SENSIBLES IMAGE LATENTE SENSITOMÉTRIE

Étude des variations de sensibilité des émulsions ionographiques exposées aux particules alpha à des températures supérieures à 20°. C. BENAUT & R. RECHENMANN (Centre Rech. nucl., Strasbourg), *Nuovo Cim.* [10], t. 17, suppl. n° 2, 3^e trim. 1960, p. 264-270 (6 fig.) [en français].

L'étude de l'influence des températures supérieures à 20° C sur les couches sensibles a une importance certaine aux points de vue pratique et théorique. Elle permet entre autres d'infirmier ou de confirmer un modèle de configuration de l'image latente et d'améliorer la discrimination entre particules de charges différentes.

Une étude systématique du comportement aux températures supérieures à 20° C d'émulsions photographiques *Ilford C-2* et *G-5*, exposées au rayonnement α a donc été entreprise.

Technique opératoire. — On a utilisé une étuve sèche qui a permis de porter et de maintenir les plaques étudiées à une température bien définie, avant, pendant ou après leur exposition au rayonnement α , provenant d'une source de polonium.

Les plaques ont été développées soit dans le révélateur *Ilford ID19*, soit dans une solution à la pyrocatechine, non solvante et discriminatoire par rapport à la taille des amas constituant l'image latente dans le grain.

Résultats. Émulsions *Ilford G-5*. — On constate que la sensibilité aux particules α de ces émulsions développées dans un révélateur puissant comme

l'*ID 19*, ne varie pas d'une manière significative avec la température d'exposition jusqu'à 90° C ; au-dessus de cette température, la densité s'accroît légèrement ainsi qu'on peut l'observer sur la fig. 1 où est représentée la courbe des densités globales des plages obtenues par des isoexpositions aux particules α en fonction de la température d'exposition.

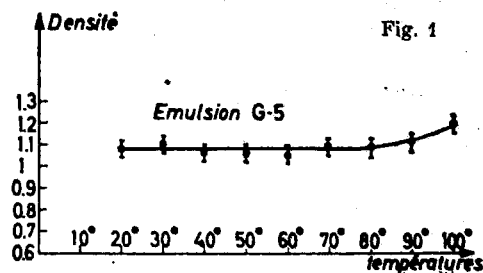


Fig. 1

Par un développement à la pyrocatechine, on obtient un accroissement régulier des densités entre 20° et 100° C (fig. 2).

Révélatées à l'*ID 19*, les plaques exposées avant d'être portées à 90° C pendant une durée de 15 mn ainsi que les émulsions soumises au rayonnement α à chaud ou à 20° C ont des sensibilités pratiquement identiques ; les spots des plaques chauffées à 90° C pendant 15 mn avant l'irradiation présentent un très léger renforcement.

Développées à la pyrocatechine par contre, les plaques préexposées sont les plus fortement sensibilisées ; les densités dues aux expositions à chaud