



Frédéric Elie on
ResearchGate

Nitrate d'argent

Frédéric Elie
avril 2006

CopyrightFrance.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

« Si vous ne dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

Abstract : Voici une expérience très simple à réaliser avec du nitrate d'argent afin de comprendre le principe de base de la photographie noire et blanc argentique, en voie de disparition depuis l'avènement de l'ère de la photographie numérique...

SOMMAIRE

- 1 – Manipulation
- 2 - Que s'est-il passé ?
- 3 - Application aux principes de la photographie argentique
 - 3-1 - Formation de l'image latente
 - 3-2 - Développement de l'image latente
 - 3-3 – Fixation
 - 3-4 - Cas de la photographie couleur
 - 3-5 - Émulsions photographiques
- 4 - Deux mots sur la fabrication du nitrate d'argent

1 - Manipulation

Dans un premier tube à essai verser 20 gouttes de nitrate d'argent AgNO_3 et rajouter 10 cm d'eau, mélanger.

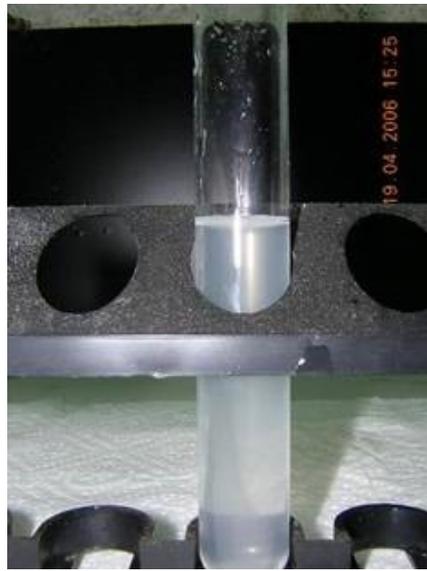
Dans un second tube à essai identique au premier disposer une pincée de sel de table (chlorure de sodium NaCl) et ajouter 5 cm d'eau, mélanger.

Verser quelques gouttes de la solution salée du 2^{ème} tube dans la solution du premier tube. La solution du tube 1 se trouble : on obtient un précipité blanchâtre; c'est du chlorure d'argent AgCl insoluble dans l'eau.

Lorsqu'on expose à la lumière du soleil cette solution contenant du chlorure d'argent, elle fonce car les particules de chlorure d'argent en suspension noircissent à la lumière.



solution de nitrate d'argent



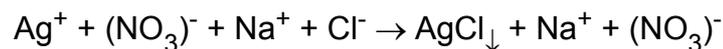
mélangée à quelques gouttes d'eau salée, elle donne une suspension de chlorure d'argent



après exposition à la lumière solaire la solution devient foncée car le chlorure d'argent a noirci

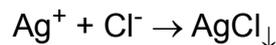
2 - Que s'est-il passé ?

En solution le nitrate d'argent et le chlorure de sodium subissent une réaction d'oxydo-réduction par l'intermédiaire de leurs ions argent et chlore :



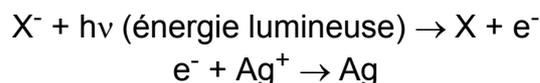
(qu'on écrit de manière abusive : $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}_{\downarrow} + \text{NaNO}_3$).

En fait, puisque le transfert d'électron a eu lieu seulement entre les ions argent et chlore, cette réaction montre qu'il suffit d'écrire dans le bilan :



Cette réaction se produit chaque fois qu'en solution se trouvent en présence un chlorure XCl (comme le chlorure de sodium NaCl, le chlorure de potassium KCl, le chlorure de baryum BaCl_2 , le chlorure de cobalt CoCl, etc) et un sel d'argent (comme le nitrate d'argent AgNO_3 , le fluorure d'argent AgF, etc). Cette réaction caractérise donc les ions Ag^+ et Cl^- .

Tous les halogénures d'argent AgX (tels le chlorure d'argent AgCl, le bromure d'argent AgBr, l'iodure d'argent AgI) donnent des atomes d'argent lorsqu'ils sont exposés à la lumière selon le mécanisme :



Ces halogénures d'argent sont obtenus, sous forme de précipités de différentes couleurs, à partir des réactions entre un sel d'argent et un halogénure alcalin :

- blanc pour AgCl (en l'occurrence dans notre expérience AgCl est issu de la réaction de l'halogénure alcalin chlorure de sodium NaCl avec le sel d'argent nitrate d'argent AgNO_3)
- jaune pâle pour AgBr
- jaune pour AgI

3 - Application aux principes de la photographie argentique

Les propriétés précédentes sont à la base de la technique de photographie argentique. Celle-ci consiste en 4 étapes :

3-1 - Formation de l'image latente

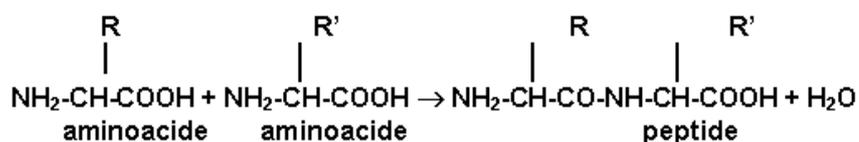
Lors de cette étape les atomes d'argent sont issus de l'exposition à la lumière de l'halogénure d'argent (entre autres le chlorure d'argent AgCl) constitutif du papier photographique ou du film, conformément aux réactions décrites précédemment.

L'halogénure d'argent est produit dans une solution aqueuse de gélatine où réagissent le sel d'argent et l'halogénure alcalin.

La gélatine a plusieurs rôles importants :

- protection des cristaux de chlorure d'argent (ou des halogénures d'argent en général)
- assurer le rôle d'agent dispersant, c'est-à-dire empêcher les cristaux de s'agréger
- protection de l'image latente qui s'effacerait progressivement sous l'action de l'oxygène de l'air ambiant

La gélatine est obtenue par polymérisation d'une chaîne peptidique elle-même résultant de la réaction de condensation d'acides aminés :

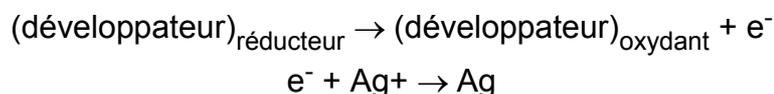


Les acides aminés proviennent de l'hydrolyse du collagène, protéine constitutive des tissus fibreux des êtres vivants (tendons, os, muscles).

3-2 - Développement de l'image latente

Lors de la formation de l'image latente seuls quelques atomes d'un même cristal d'halogénure d'argent ont réagi à la lumière. Pour obtenir une image exploitable il faut étendre cette réaction à tous les atomes d'argent du cristal. Cette amplification est réalisée à l'aide d'un catalyseur appelé agent développeur contenu dans le révélateur.

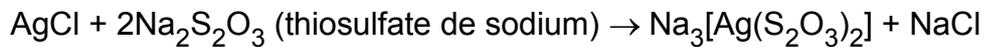
Les agents développeurs sont des réducteurs qui apportent aux ions Ag⁺ qui n'ont pas réagi à la lumière les électrons qui vont leur permettre de se transformer en Ag (noircissement) :



Les agents développeurs utilisés en photographie noir et blanc sont généralement des génoles ou métoles (sulfate de paraméthylaminophénol) associés à un diphenol comme l'hydroquinone (benzène-1, 4-diol).

3-3 - Fixation

Lors de cette phase on fixe l'image argentique en éliminant les cristaux d'halogénure d'argent AgX qui n'ont pas réagi à la lumière ou qui n'ont pas été exposés à la lumière. Pour cela on fait réagir le thiosulfate de sodium avec AgX, on obtient des complexes solubles qui peuvent facilement être éliminés par rinçage :



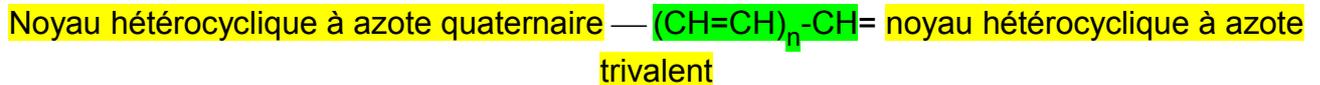
A l'issue de cette opération on obtient l'image en négatif (les parties qui ont été éclairées sont sombres). Pour obtenir les épreuves positives, il suffit alors d'exposer le négatif à la lumière. La lumière qui traverse les parties non noircies (donc non initialement éclairées) atteint un papier photographique sur lequel on réalise les opérations précédentes : au final on obtient l'image positive.

3-4 - Cas de la photographie couleur

Les cristaux d'halogénure d'argent sont sensibles à la lumière pour des longueurs d'onde plus courtes que 0,5 microns (bleu, bleu-vert).

On sait que la restitution des couleurs nécessite de combiner les trois couleurs de base : bleu, vert, rouge. Il faut donc pouvoir étendre la sensibilité des halogénures aux longueurs d'onde du vert (0,5 – 0,6 microns) et du rouge (0,6 – 0,7 microns).

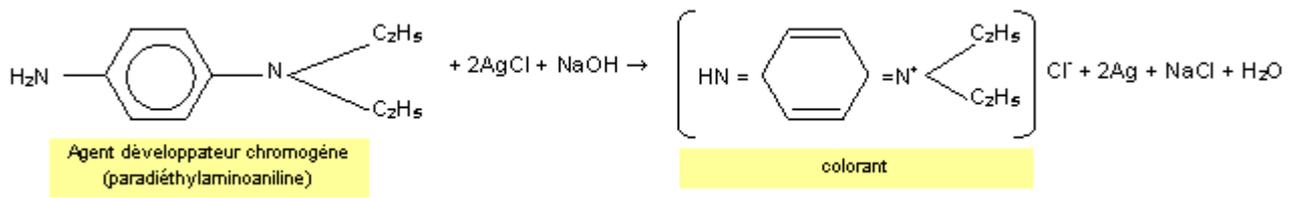
On y parvient en utilisant les colorants sensibilisateurs : ce sont des cyanines, c'est-à-dire une chaîne hydrocarbonée reliant un noyau hétérocyclique à azote quaternaire à un noyau hétérocyclique à azote trivalent



Ces colorants sont adsorbés à la surface des cristaux d'halogénure d'argent. Ils absorbent sélectivement les radiations lumineuses et réémettent les radiations complémentaires du spectre, ce qui correspond à leur couleur (voir [article sur les colorants](#)).

Pour le développement de l'image latente il faut utiliser des agents développeurs différents de la photographie noir et blanc : ce sont des agents développeurs chromogènes, constitués de N-alkylparaaminoanilines. En effet il faut non seulement reproduire l'intensité lumineuse, ce qui s'obtient par transfert d'électrons aux ions d'argent comme en photo noir et blanc, mais il faut de plus reproduire les couleurs avec cette variation d'intensité. Par conséquent, dans un cristal d'halogénure d'argent, on doit pouvoir trouver avec chaque atome d'argent obtenu sous l'action de la lumière un colorant capable de restituer la couleur.

Ce mécanisme de chromogénèse est par exemple, dans le cas du chlorure d'argent et du paradiéthylaminoaniline :



3-5 - Émulsions photographiques

Les émulsions photographiques sont constituées de cristaux d'halogénure d'argent AgX qui proviennent de la précipitation d'un sel d'argent dans une solution aqueuse de gélatine (émulsification). L'émulsification est réalisée sous contrôle de divers paramètres comme le pH, le pAg (mesure de la concentration en ions argent), l'addition des réactifs, l'agitation du mélange..., autant de facteurs qui conditionnent le degré d'impureté du cristal AgX, et par conséquent la sensibilité du film (sensibilité à la lumière et pouvoir de contraste).

Dit de manière simplifiée, l'obtention de la sensibilité de l'émulsion, ou procédé de maturation chimique, consiste à introduire de façon contrôlée des impuretés dans le cristal

d'halogénure d'argent. En effet, ces impuretés sont nécessaires pour obtenir l'image latente à partir de la réaction à l'exposition lumineuse : un cristal pur ne permet pas la formation d'image latente parce qu'il ne présente pas de site de fixation stable des atomes d'argent obtenus par transfert d'électrons (l'argent non ionique ne peut se lier à aucun ion du cristal). La gélatine est une des sources de ces traces d'impuretés indispensables.

Une maturation chimique insuffisante conduit à une émulsion insuffisamment sensible. A l'inverse, une maturation chimique trop poussée entraîne une émulsion qui se voile facilement (trop grande sensibilité à une lumière même très peu intense). La maturation chimique de l'émulsion nécessite donc des dosages très délicats. Pour limiter le processus de maturation on emploie des stabilisateurs : ils empêchent le film de se voiler au bout d'un temps relativement long.

Pour la couleur l'émulsion est composée d'une succession de couches sensibles aux différentes couleurs bleu, vert et rouge :

- couche de couverture : gélatine transparente (esters cellulosiques ou bien polyesters)
- couche du bleu : émulsion AgX sensible au bleu et une couche de gélatine intermédiaire absorbant le bleu
- couche du vert : émulsion AgX sensible au vert (par les développeurs chromogènes verts) et une couche de gélatine intermédiaire absorbant le vert
- couche du rouge : émulsion AgX sensible au rouge (par les développeurs chromogènes rouges) et une couche de gélatine intermédiaire absorbant le rouge
- couche anti-halo et support de base (papier plastifié au polyéthylène, pigmenté à l'oxyde de titane)

4 - Deux mots sur la fabrication du nitrate d'argent

Dissoudre de l'argent dans l'acide nitrique, selon les proportions suivantes :

- acide nitrique : 150 grammes
- argent : 100 grammes
- eau : 50 grammes

Chauffer l'ensemble dans un verre de montre jusqu'à dissolution complète de l'argent, puis laisser refroidir : on obtient des cristaux de nitrate d'argent. Les égoutter.

Au lieu d'argent pur on peut utiliser des pièces de monnaie mélanges d'argent et de cuivre, que l'on plonge dans l'acide nitrique. On obtient une solution mélange de nitrate d'argent et de nitrate de cuivre. Pour séparer le nitrate d'argent, chauffer la solution jusqu'à évaporation complète et maintenir la fusion du résidu solide tant qu'il présente de l'effervescence. Pendant cette phase le nitrate de cuivre se décompose en vapeur nitreuse et en cristaux d'oxyde de cuivre insolubles. Ajouter de l'eau distillée, filtrer pour enlever les oxydes de cuivre, puis faire cristalliser, c'est-à-dire chauffer la solution eau + nitrate d'argent et laisser refroidir.

Le nitrate d'argent est soluble dans :

- un même poids d'eau froide,
- son demi-poids d'eau bouillante
- 10 fois son poids d'alcool froid
- 4 fois son poids d'alcool bouillant
- l'éther et la glycérine

Température de fusion : environ 200°C.

Le nitrate d'argent fuse sur le charbon de bois incandescent.

Il coagule les albumines.

Il réagit à la lumière (noircissement) uniquement en présence de composés organiques (ce qui

explique le procédé de maturation chimique comme indiqué plus haut), par obtention d'argent métallique, suite à la capture des électrons par l'argent ionique.

Il se décompose en présence du chlore, du brome et de l'iode.

Il réagit avec une solution d'ammoniaque en donnant des cristaux de nitrate d'argent ammoniacal ($\text{AgNO}_3, 2\text{NH}_3$).