Zeitschrift: Revue suisse de photographie
Herausgeber: Société des photographes suisses
Band: 18 (1906)

Artikel: Le virage des papiers au gélatino-chlorure
Autor: Thorne Baker, T.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-524253

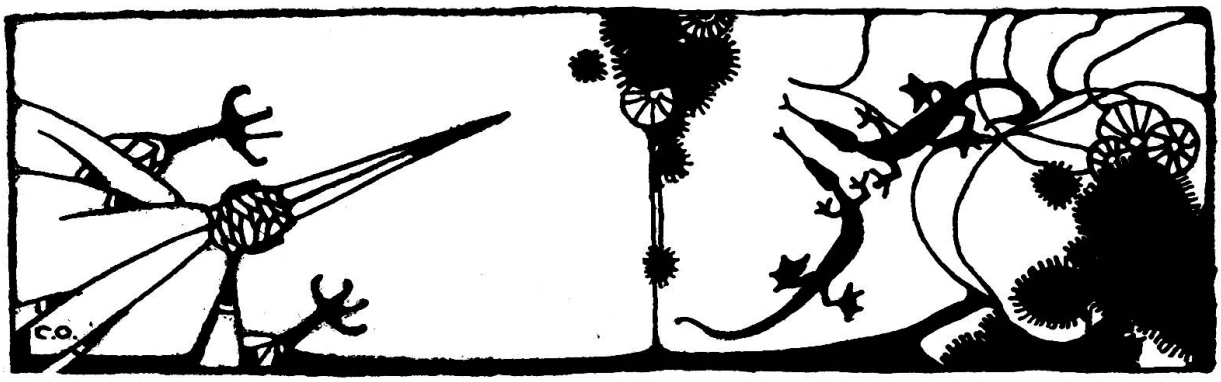
Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

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



LE

Virage des papiers au gélatino-chlorure

par M. T. Thorne Baker. F. C. S.

Le virage des papiers au gélatino-chlorure est un sujet qui n'a pas reçu des praticiens toute l'attention qu'il mérite. Les papiers au chlorure ou au citrate d'argent, qui donnent une image visible après exposition à la lumière, sont cependant ceux qui sont le plus généralement employés, et peuvent, par conséquent, revendiquer à juste titre une place importante dans le matériel photographique.

Avant d'aborder le virage même de ces papiers, nous devons connaître à fond leur nature et leurs propriétés chimiques, car ce n'est qu'en nous basant sur elles, que nous pouvons vraiment réaliser les conditions nécessaires au succès de notre travail.

Le papier, tel qu'il est fabriqué maintenant est recouvert d'une émulsion contenant les sels sensibles d'argent, mais autrefois, il était préparé en deux opérations distinctes : — la première consistait à recouvrir le papier de gélatine contenant du chlorure de sodium ou d'ammonium, quelquefois avec de l'acide citrique, — la seconde était la sensibilisation, dans laquelle on faisait flotter le papier ainsi « salé » sur une solution de nitrate d'argent.

L'émulsion au gélatino-chlorure est préparée en mélangeant deux

solutions : l'une contenant le nitrate d'argent, l'autre (chaude) renfermant la gélatine, des chlorures solubles et des citrates ou tartrates en même temps que de l'acide citrique comme agent de conservation. Les proportions sont choisies de telle sorte qu'il subsiste un excès de nitrate d'argent ; sans celui-ci, l'image apparaîtrait trop rapidement et serait défectueuse ; il agit, en effet, comme une provision d'où l'argent peut être tiré par le chlorure insolé, pour donner de la vigueur à l'image.

On peut voir ainsi que, quand un papier au gélatino-chlorure ou citrate est impressionné, il y a dans la couche, à côté de l'image, du nitrate d'argent, de l'acide citrique, probablement du chlore absorbé par la gélatine et des nitrates d'ammonium, de sodium ou de potassium (produits secondaires formés dans la préparation de l'émulsion).

Le lavage préalable de l'épreuve est donc nécessaire, pour éliminer de la couche ces diverses substances, ou du moins celles qui nuiraient au virage. Le nitrate d'argent, par exemple, transformerait le chlorure aurique, $Au\ Cl_3$, en chlorure aureux, $Au\ Cl$, insoluble, sous forme d'un précipité jaune floconneux (soluble dans le sulfocyanure d'ammonium). Le bain d'or doit, d'autre part, être alcalin pour virer et par suite l'acide citrique doit être enlevé de la couche par lavage.

Le lavage de l'épreuve dans dix ou douze eaux différentes est généralement suffisant pour débarrasser complètement la gélatine de ces substances, mais si l'émulsion a pénétré dans le papier, comme cela arrive quelquefois, un lavage plus prolongé est alors désirable. L'addition de 5 % de chlorure de sodium à l'eau est avantageuse, car ce sel convertit le nitrate d'argent en chlorure inactif ; il faut alors l'ajouter à la troisième ou quatrième eau de lavage et non aux deux premières. Dans beaucoup d'eaux de canalisations, il y a, naturellement, suffisamment de chlorures pour opérer cette transformation, et quand les eaux de lavage cessent de devenir laiteuses, on peut être certain que le « nitrate libre » a été éliminé.

Le virage d'une épreuve au gélatino-chorure est, en réalité, produit par le dépôt sur l'image d'une couche extrêmement mince d'or

métallique ; c'est pour ainsi dire une sorte de galvanoplastie, et nous avons besoin pour cette opération d'un électrolyte approprié, et d'un sel d'or sous une forme convenable.

L'image n'est pas nécessairement constituée d'argent complètement réduit, mais plus probablement d'une combinaison variée de sous chlorures d'argent, que nous pouvons représenter pour plus de commodité par les formules $Ag_x Cl_{(x-y)}$, $Ag_x Cl_{(x-2y)}$, etc., etc., qui sont les photochlorures colorés de Carey Lea. Ces sous chlorures, cependant, se comportent comme de l'argent métallique, attendu qu'ils sont également capables de provoquer le dépôt de l'or d'une solution alcaline de ses sels.

Outre l'or, plusieurs autres métaux peuvent être utilisés avec succès pour le virage, comme par exemple le platine, le palladium, l'étain, l'indium, le tellure, etc. Mais nous ne considèrerons d'abord que l'or, car, pour le moment, c'est lui qui est de beaucoup le plus employé ; peut-être l'augmentation du prix du platine est-elle cause de la diminution de son emploi comme agent de virage, mais comme on le verra plus loin, il peut cependant être utilisé avec grand succès.

La solution de chlorure d'or peut être neutralisée, c'est-à-dire privée de son acidité, par un alcali approprié et on peut employer dans ce but du borax, du carbonate de sodium, du bicarbonate de sodium, etc.

Pendant le virage, en même temps que l'or se dépose, il y a mise en liberté du chlore, qui se porte sur l'argent, d'après l'équation :

$$Au\,Cl_3 + 3\,Ag = Au + 3\,Ag\,Cl$$

ou, s'il s'agit du monochlorure,

$$Au\,Cl + Ag = Au + Ag\,Cl$$

Toutefois, suivant certains théoriciens, le chlore mis en liberté n'est pas entièrement converti en chlorure d'argent, mais se porte en partie sur le sel alcalin. Abney a trouvé, en effet, que dans le bain à l'acétate de sodium, il se forme un peu de trichlor-acétate de sodium ;

il a établi, d'autre part, que l'affinité du sel alcalin pour le chlore ne doit pas être trop forte, car elle troublerait alors l'uniformité du virage.

Il existe de nombreuses méthodes pour préparer le bain de virage à l'or ; dans la plupart des cas, on ajoute une quantité pesée d'un sel alcalin à une solution de chlorure d'or de concentration déterminée. Il est toutefois préférable, à notre avis, de neutraliser exactement la solution de chlorure d'or avec une solution saturée de borax ou de bicarbonate de sodium, en employant comme indicateur la méthylorange ou la phénolphtaléine de la façon suivante :

On prépare, d'une part, une solution saturée de bicarbonate de soude et, d'autre part, une solution de 1 gramme de chlorure d'or, $Au\,Cl_3$, dans 400 cm^3 d'eau distillée. La solution alcaline est ensuite versée par petites quantités, et, goutte à goutte, dans la solution de chlorure d'or, jusqu'à ce que celle-ci soit neutralisée, et même très légèrement alcaline. L'essai à la phénolphtaléine est fait après chaque addition de la solution alcaline sur une petite portion (deux ou trois cc.) du bain d'or que l'on verse dans un tube à essai. Le tournesol peut aussi servir comme indicateur, mais comme il est moins sensible, il faut prendre garde d'attendre environ une minute avant d'examiner si la solution le fait bleuir ou non.

La rapidité du virage est proportionnelle à la concentration de la solution neutre d'or, mais il n'est pas économique, ni même avantageux d'employer un bain plus concentré qu'à 1 pour 5000. Beaucoup de formules actuelles sont très riches en or et cela, tout à fait inutilement. Un gramme de chlorure d'or contient, en général, un peu plus d'un demi-gramme d'or métallique et il est évident qu'il ne pourra virer qu'un certain nombre d'épreuves ; toutefois celui-ci dépendra de la masse des grandes ombres dans chaque épreuve. Une épreuve très noire, par exemple, contenant par conséquent beaucoup d'argent réduit, demandera, inutile de le dire, beaucoup plus d'or qu'une autre très claire.

Nous devons dire aussi un mot du chlorure d'or même, dont on trouve deux qualités sur le marché. On pourrait, en effet, penser qu'il

est économique d'employer le meilleur marché. Pour un chlorure d'or bon marché, il est toujours désirable de connaître la quantité d'*or métallique* qu'il contient. Les produits à bon marché sont invariablement à trop faible teneur, et il faut par suite en employer une plus grande quantité pour obtenir les mêmes résultats.

Le nombre d'épreuves que l'on pourra virer avec une quantité d'or déterminée dépend également du genre spécial de virage que l'on désire ; on se rend compte, dès l'abord, qu'il en faudra plus pour obtenir un ton violet-foncé que pour du sépia chaud. Toutes ces observations nous amènent à cette conclusion importante : qu'il ne faut employer chaque fois que la quantité de bain de virage strictement nécessaire, de telle sorte qu'il puisse être épuisé et ensuite jeté. Il est inutile de conserver une solution alcaline d'or après qu'on l'a employée, invariablement l'or se dépose dans le bain en vidange. C'est pour cette raison que le bain au sulfocyanure, si populaire en Angleterre, doit être préparé en deux solutions comme suit :

A.	Sulfocyanure d'ammonium .	1 gramme.
	Eau.	2000 cc.
B.	Chlorure d'or	1 gramme.
	Eau.	2000 cc.

On mélange A et B par parties égales au moment de l'emploi : le sulfocyanure d'or qui se forme d'abord se redissout et la solution devient incolore. On peut virer environ un mètre carré de papier au gélatino-chlorure dans 1200 cc. de ce bain.

D'aucuns ont l'habitude, mais c'est là une pratique que nous ne recommandons pas, de virer les épreuves au gélatino-chlorure sans les laver au préalable ; dans ce cas, le bain au sulfocyanure est peut-être le meilleur ; la présence de nitrate d'argent dans la couche accélère certainement le virage, car il se combine immédiatement avec le chlore libéré par la réduction du sel d'or : il est avantageux d'employer alors une solution plus concentrée contenant 0,2 grammes de cholure d'or et 3 grammes de sulfocyanure d'ammonium dans 600 cc. d'eau distillée.

Le bain suivant, au borax, semblable à celui qu'a recommandé Pizzighelli, donne des résultats satisfaisants :

Eau distillée	200 cc.
Borax	3 grs.
Chlorure d'or, solution à 1 %	8 cc.

Pour des tons pourpres bleutés, le bain au phosphate est à recommander ; il travaille rapidement et quoique le ton devienne plus chaud dans le fixage, la teinte bleue paraît revenir au séchage. La formule suivante vire bien la plupart des papiers au gélatino-chlorure :

Eau distillée	200 cc.
Phosphate de sodium . . .	2,5 gr.
Chlorure d'or, solution à 1 %	8 cc.

Le tungstate de sodium en combinaison avec du carbonate de sodium est en faveur auprès de nombreux praticiens ; voici une formule qui donne de bons résultats :

Eau distillée	200 cc.
Tungstate de sodium . . .	1 gr.
Carbonate de sodium . . .	1 gr.
Chlorure d'or, solution à 1 %	5 cc.

Le formiate et le malate de sodium, ainsi qu'une quantité d'autres sels des acides organiques ont été employés avec plus ou moins de succès ; le formiate de sodium est sujet à déterminer la précipitation spontanée de l'or, spécialement si la solution est chaude ou si elle est conservée un certain temps. Avant d'essayer une solution avec laquelle on n'est pas familiarisé, il est avantageux de considérer : 1°) la fonction chimique du sel utilisé avec le chlorure d'or, et 2°) la quantité minimum de ce sel qui peut être employé. D'après une longue expérience personnelle dans la fabrication des papiers au gélatino-chlorure, nous sommes arrivés à recommander l'emploi d'un bain au sulfocyanure, pas trop concentré, ou d'une solution exactement neutralisée avec du borax ou du bicarbonate, si l'on désire des résultats permanents.

Pour économiser du temps et du travail, l'idée de combiner en

un seul bain le virage et le fixage s'est présentée d'elle-même aux chimistes, depuis plusieurs années ; et de nombreuses formules ont été données, par Liesegang entre autres. L'action du bain combiné est complexe et peu connue encore maintenant ; ainsi, divers bains contiennent du nitrate ou de l'acétate de plomb, mais le rôle que joue le plomb métallique dans le virage est loin d'être définitivement établi actuellement. Le sel de plomb est utilisé quelquefois pour précipiter l'acide sulfhydrique qui pourrait se former, sous forme de sulfure de plomb que l'on sépare ensuite par filtration, après avoir laissé reposer la solution pendant deux ou trois jours. D'autre part, un bain combiné ne contenant *pas d'or*, mais renfermant un sel de plomb, virera des épreuves jusqu'à un certain point ; il semble donc que l'or n'est pas seul à agir dans le virage-fixage.

Les épreuves sont en général traitées, *sans lavage préalable*, avec le bain combiné. C'est pourquoi, tout de suite après l'immersion des papiers, la solution doit contenir de l'alun, de l'acide citrique, du nitrate d'argent, etc., etc.

Deux de ces substances réagissent évidemment avec l'hyposulfite. Tout d'abord l'alun :

$$3\ Na_2\ S_2\ O_3 + Al_2\ (SO_4)_3 = 3\ Na_2\ SO_4 + Al_2\ (S_2O_3)_3$$

et

$$Al_2\ (S_2O_3)_3 + 3\ H_2\ O = 3\ H_2\ S + Al_2\ (SO_4)_3$$

On obtient ainsi de l'hydrogène sulfuré (acide sulfhydrique). Il se forme probablement aussi pendant le virage de l'acide chlorhydrique au sein de la couche, et celui-ci décompose également l'hyposulfite :

$$2\ H\ Cl + Na_2\ S_2\ O_3 = 2\ Na\ Cl + H_2\ S_2\ O_3$$

et

$$H_2\ S_2\ O_3 \rightarrow H_2\ O + S\ O_2 + S$$

Le bain combiné le plus simple indiqué par M. le Dr Nicol, est préparé en mélangeant deux solutions comme suit :

A) Eau	120 cc.	B) Chlorure d'or, solut. à 1 %	6,5 cc.
Hyposulfite crist. . .	42 gr.	Eau.	120 cc.

Une solution aussi simple est rarement utilisée actuellement. La formule suivante, due à Vogel, est beaucoup plus employée :

Eau	1000 cc.
Hyposulfite de sodium . . .	200 gr.
Sulfocyanure d'ammonium . .	25 gr.
Acétate de plomb	4 gr.
Alun	30 gr.
Chlorure d'or, solution à 1 %.	70 cc.

Ce bain doit être préparé 24 heures avant l'emploi et filtré pour séparer le sulfure de plomb ou le soufre précipités.

Voici une autre formule digne d'attention, car elle est *alcaline* au contraire de la plupart des bains de virage-fixage qui sont généralement acides :

Eau	1000 cc.
Hyposulfite de sodium . . .	200 gr.
Craie.	25 gr.
Nitrate de plomb	1 gr.
Chlorure d'or, solution 1 % .	20 cc.

On secoue fortement puis on laisse déposer et on décante la solution claire, quand elle est prête à l'usage.

Laissant maintenant l'or de côté, si nous considérons les autres métaux, nous trouvons que c'est le platine qui est le plus employé ; la formule de Liesegang, qui contient du chloroplatinite de potassium $K_2 Pt Cl_6$ et de l'acide nitrique est excellente ; les proportions usuelles sont 0,06 gr. de chloroplatinite dans 100 cc. d'eau distillée auxquels on ajoute 3 cc. d'acide nitrique concentré. Il est très important de laver les épreuves à fond avant le virage, et il est même avantageux de les tremper encore, au préalable, dans une solution à 5 % de sel marin.

Une bonne formule, donnée par M. le prof. Haddon, contient de de l'acide formique et du formiate de sodium :

Eau	100 cc.
Formiate de sodium. . . .	6,3 gr.
Acide formique	1,2 cc.
Chlorure de platine	0,2 gr.

Le professeur Valenta a recommandé, il y a quelques années,

Témoin. Distance 30 à 40 m. Appareil ord. Goerz, f : 0,18 cm. Instantané au 1/5 de sec.

Clichés E. Chiffelle, Neuchâtel.

Vue prise au Téléphot à la même distance. Appareil Téléphot 13/18 N° 1313. Obj. : 9,8, f : 70 cm. Diaphragme f : 38. Pose 2 sec. Plaques Perorto.

l'emploi de la méthaphénylène-diamine, qui permet d'obtenir facilement des tons noirs, tandis que les deux solutions précédentes donnent plutôt des teintes sépia.

La coloration gris-verdâtre que présentent souvent les grandes lumières dans les épreuves virées au platine, est due en partie à un lavage insuffisant entre le virage et le fixage, quand on emploie un bain de virage acide; les dernières traces d'acide retenu dans la couche, déterminent la précipitation de soufre, au contact du bain de fixage.

En traitant d'abord les épreuves au gélatino-chlorure par un bain à l'or et au borax pendant une demi à une minute, puis en les plongeant après lavage dans un bain au platine, acidifié de préférence avec de l'acide citrique, on peut obtenir des tons noir-chaud ou noir-sépia. Il est évident que la durée d'immersion dans chaque bain dépend de sa concentration; pour les tons noirs, il faut laisser les épreuves dans le bain d'or jusqu'à coloration pourpre, les laver et les laisser dans le bain de platine jusqu'à ce que le ton désiré soit obtenu.

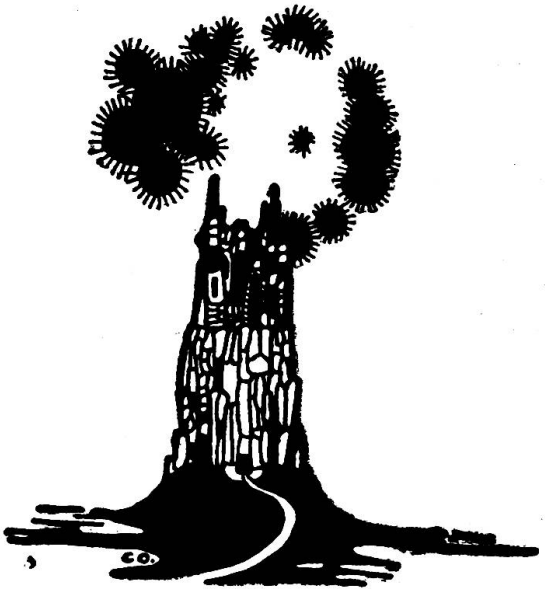
Le Palladium peut être utilisé tout à fait comme le platine, et donne facilement des tons bruns.

L'Urane a été recommandé par Valenta, en présence de thiosinamine, pour les tons rouges, mais la conservation des épreuves ainsi virées n'est pas très sûre, aussi donnons-nous cette formule plutôt pour l'intérêt expérimental qu'elle présente:

Eau	100 cc.
Thiosinamine	1 gr.
Nitrate d'Urane	0,2 gr.

La formule suivante pour tons carminés, donnée par M. Hélani, en 1902, offre un certain intérêt, mais nous devons avouer que nous n'en avons pas obtenu grand succès :

Eau	500 cc.
Sulfocyanure d'ammonium .	2,5 gr.
Iodure de potassium . . .	0,5 gr.
Chlorure d'or, solution 1 % .	25 cc.

Tout bien considéré, l'or est certainement le métal qui donne les

résultats les plus satisfaisants et en même temps les plus économiques pour le virage des papiers au gélatino-chlorure, en employant, pour le mieux, une simple solution neutre de chlorure d'or. Si toutes les opérations sont faites avec soin, les résultats seront d'une stabilité tout à fait remarquable. (*Trad.*)