

Réactions photochimiques et anciens procédés de photographie

par Michèle DUBUSC et Alain SOULIE
Université de Provence, 13000 Marseille

«Le photographe, comme le chimiste, doit être patient, persévérant, et recourir sans cesse à ce grand maître que l'on nomme expérience».

Cette phrase extraite de l'ouvrage «PHOTOGRAPHIE» de G. TISSANDIER en 1874, met bien en évidence le lien étroit qui existe entre Chimie et Photographie (du grec $\varphi\omega\varsigma$ lumière et $\alpha\varphi\alpha'\varphi\epsilon\lambda\gamma$ écrire) c'est-à-dire production d'images par la voie de la lumière.

Les diverses opérations effectuées dans le but final d'obtenir une image que l'on conserve !!!... correspondent effectivement à une succession de réactions chimiques permettant le résultat escompté !!!

Cette étude a pour but de présenter d'une façon inhabituelle les réactions caractéristiques de quelques ions Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} en solution... en reprenant des procédés anciens de photographie qui n'ont pas connu d'aboutissement industriel et de montrer les interactions qui peuvent exister entre la lumière, le support (papier) et le milieu réactionnel considéré. Elle permet en outre aux étudiants de vérifier leurs connaissances du secondaire, d'acquérir un savoir faire expérimental et de développer curiosité, observation, intérêt scientifique et créativité.

1. ASPECT THÉORIQUE

Action de la lumière

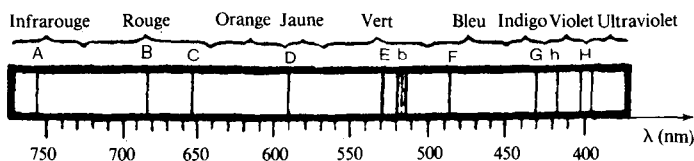
On sait que beaucoup de composés naturels ou artificiels changent de couleur, ou s'altèrent sous l'influence des rayons solaires.

Le cas le plus célèbre et le plus ancien (1565) est celui du chlorure d'argent, appelé «lune cornée» par les alchimistes de l'époque qui avaient observé son noircissement sous l'action de la lumière, mais aussi de

composés dérivés du mercure, du fer, cuivre ou cobalt, le phénomène se traduisant généralement par une réaction d'oxydo-réduction.

L'activité de la lumière croît avec sa fréquence. Les radiations infrarouges n'étant qu'exceptionnellement actives, les substances sont surtout impressionnées par la partie du spectre qui s'étend du vert à l'extrême violet et surtout dans le domaine de l'ultraviolet (UV).

Spectre solaire



La lumière agit différemment suivant le cas :

- d'une façon rapide mais invisible en produisant comme pour le chlorure d'argent par exemple, sur la surface du cristal une image latente qui sera ensuite amplifiée considérablement par un révélateur ou dans le cas du chlorure de mercure (II) décelée par des réactifs qui amènent une coloration différente.
- soit l'action est visible mais demande pour se manifester un temps appréciable allant de quelques secondes à plusieurs heures.

Il est à noter que certains métaux ne sont photosensibles que sous certaines formes, par exemple les composés du fer (III) s'ils se trouvent à l'état de complexes c'est-à-dire en présence d'acides organiques oxalique, tartrique, citrique... (par ordre de sensibilité et de stabilité).

Sous l'action de la lumière, et en présence d'un réducteur, il y a passage des composés de fer (III) en composés de fer (II).

D'une façon générale, la lumière agit surtout comme favorisant la **réduction** (c'est-à-dire le retour vers l'état métallique des composés).

La photographie comprend un ensemble d'opérations de manière à obtenir une image définitive. C'est le résultat d'une réaction chimique due à l'intervention de la lumière suivie, dans tous les cas, d'opérations annexes (élimination des produits de départ non transformés, produits secondaires...)

2. ASPECT EXPÉRIMENTAL

Quelque soit le procédé choisi, la séquence des opérations est identique :

- 1 - Sensibilisation du papier
- 2 - Exposition
- 3 - Développement de l'image (différents procédés)
- 4 - Élimination des produits de départ ou produits secondaires résultant des manipulations précédentes

Les opérations 1, 2 et 4, étant communes à tous, les procédés sont décrits en premier.

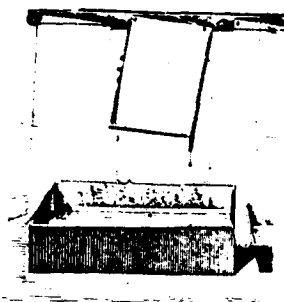
1 - Choix du papier et sensibilisation

Le papier employé demande une consistance moyenne, un grain serré, une grande pureté et un bon encollage (effet buvard négligeable). On utilise du Canson aquarelle, mais d'autres papiers plus onéreux peuvent convenir.

Coupé aux dimensions désirées, on marque d'un trait de crayon l'envers de la feuille (côté où la trame est la plus apparente) de manière à éviter les erreurs lors de la sensibilisation.

Celle-ci consiste à appliquer à la surface du papier une couche de la solution sensible à l'action de la lumière.

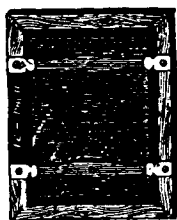
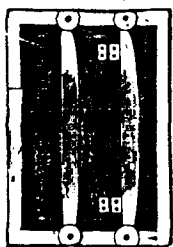
- soit en l'étalant d'une façon régulière sur le papier maintenu aux quatre coins par des punaises, avec un pinceau large.
- soit en utilisant une cuvette contenant la solution, en faisant adhérer au liquide le milieu du papier saisi par deux angles opposés puis en l'abandonnant sur la surface afin d'éviter la formation de bulles. On enlève la feuille une fois imprégnée par un de ses angles et on la suspend pour la faire sécher.



Ces manipulations s'effectuent en lumière atténuée ou carrément dans l'obscurité.

2 - Exposition

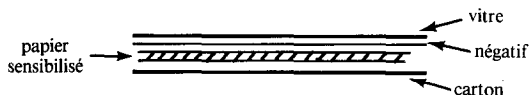
On peut utiliser un châssis-presse (cadre rectangulaire au fond duquel est placée une vitre) ou, **plus simplement** on se sert d'une plaque de verre et d'un morceau de carton de mêmes dimensions tenus par quatre pinces.



Châssis-presse

On opère par contact c'est-à-dire juxtaposition d'une image sur support - transparent - et de la couche sensible (papier imprégné de la solution liée au procédé choisi).

L'ensemble est placé sous une vitre et exposé à la lumière solaire ou à celle d'une lampe UV.



Le temps d'exposition est variable suivant l'intensité lumineuse, la sensibilité du papier, le goût de l'expérimentateur.

On s'assure que l'épreuve est arrivée au ton voulu en regardant de temps en temps son évolution par l'ouverture d'une seule partie du châssis car les parties insolées changent de teinte. Elles peuvent être plus sombres ou plus claires suivant le procédé.

4 - Élimination des produits annexes

a) par simple lavage

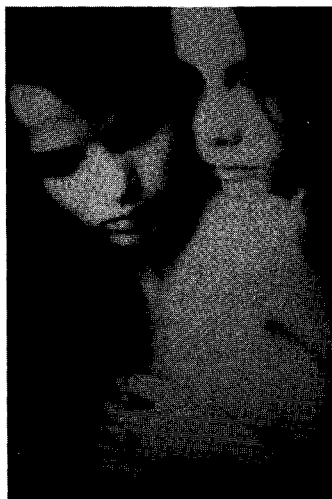
Il est nécessaire de procéder à un lavage à grande eau (parfois plusieurs heures) entre chaque étape de manière à diminuer la quantité de produits restants dans l'épreuve et par suite d'augmenter la stabilité de l'image afin d'en obtenir une bonne conservation.

b) par réaction chimique

Pour dissoudre l'excès d'halogénure d'argent que la lumière n'a pas attaqué, il est indispensable d'enlever au moyen d'un réactif approprié les produits chimiques qui n'ont pas été impressionnés par la lumière et qui provoqueraient une altération de l'image s'ils n'étaient pas totalement éliminés.

L'opération consiste à utiliser du thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en milieu acide qui conduit en présence de l'halogénure restant à la formation de complexes argentithiosulfates solubles très stables.

De très nombreuses formules et méthodes furent employées par les photographes du siècle dernier et les recherches continuent pour remplacer l'argent cher, polluant, et dont les réserves mondiales sont relativement faibles par d'autres matériaux.

3 - Différents procédés

PAPIER SALÉ

Historiquement c'est le premier procédé qui a permis des tirages positifs multiples. La formule proposée est la plus simple. Elle a évolué au cours du temps, pour conduire au papier à «noircissement direct» qui a fait le bonheur des photographes amateurs d'avant la deuxième guerre mondiale.

Ce papier trop cher car trop concentré en sel d'argent est toujours commercialisé au U.S.A. sous l'appellation «Kodak proof». Il est évident que cette émulsion n'a rien de comparable avec celle décrite ci-après.

L'appellation «papier salé» résulte de la première opération de traitement qui consiste à appliquer sur la surface du papier une couche de chlorure de sodium NaCl ou d'un mélange de chlorures de sodium et d'ammonium.

Sa préparation se fait à partir des solutions suivantes :

- | | | |
|-----|---|------------------------|
| (1) | { | eau distillée 1000 ml |
| | { | NaCl 25 g |
| | { | gélatine 7 g |
| (2) | { | eau distillée 100 ml |
| | { | AgNO ₃ 15 g |
| (3) | { | eau distillée 100 ml |
| | { | AgNO ₃ 7 g |
| | { | ou acide citrique 1 g |

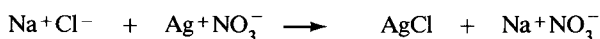
On peut remplacer le chlorure de sodium par 20 g de chlorure d'ammonium ce dernier n'étant pas très hygroscopique, les papiers se conservent plus longtemps. On peut ajouter dans (1) du citrate de sodium (20 g) qui assure une meilleure stabilité de l'image et dans (2) de l'acide citrique qui ralentit le développement (solution 3).

Ce bain d'argent peut servir de nombreuses fois : au fur et à mesure de son utilisation il s'appauvrit en argent mais peut être régénéré par l'apport de solutions neuves un peu plus concentrées.

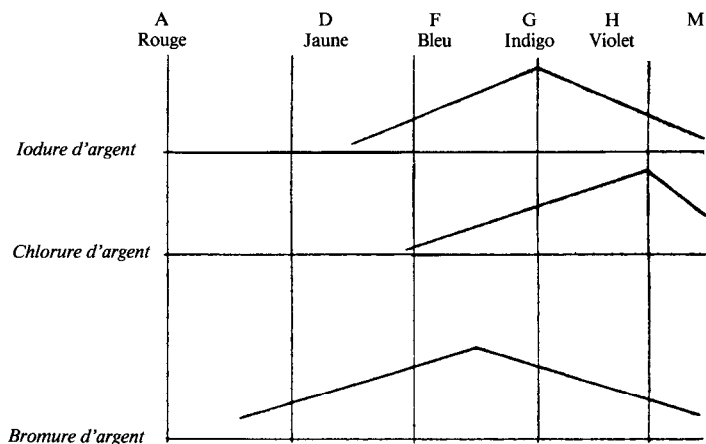
Le papier ayant été préalablement imprégné de la solution (1) pendant environ cinq minutes, on fait flotter, après séchage, sur le bain (2), la face sensibilisée en dessous (de façon à éviter la précipitation du chlorure d'argent) pendant le même temps que précédemment et en lumière réduite. On laisse égoutter quelques instants et on met à sécher dans l'obscurité.

La sensibilisation ne doit pas se faire trop à l'avance car le papier jaunit même à l'obscurité par suite de la réduction spontanée de très petites quantités d'argent sous forme très divisée. Cette altération ne se produit pas en l'absence complète d'humidité.

La réaction de sensibilisation est donc :



en présence d'un excès de nitrate d'argent soluble, il y a formation de chlorure d'argent insoluble qui constitue la surface sensible.

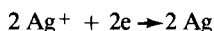


Action du spectre sur diverses couches sensibles

L'absorption maximale se situe dans la région bleu-indigo pour le bromure et l'iodure d'argent, dans le violet et le proche ultraviolet pour le chlorure.

Pour l'impression, le négatif est disposé dans le châssis-presse, le côté portant l'image en dessous. On place ensuite sur ce négatif un morceau de papier sensibilisé convenablement coupé, et on referme le dos du châssis. L'exposition à la lumière peut durer de cinq minutes à deux heures.

On obtient un noircissement sous les parties transparentes du négatif. L'image est constituée d'argent colloïdal (à l'état divisé) adsorbé par l'excès de chlorure d'argent.



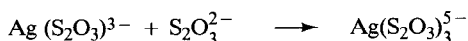
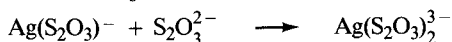
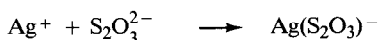
on a même cru, au siècle dernier, à l'existence d'un sous-chlorure d'argent.

Par l'intermédiaire de cette réaction il est opportun de rectifier une idée reçue : ce n'est pas l'ion argent Ag^+ qui est sensible à la lumière mais l'halogène.

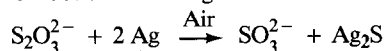
On doit pousser la réduction jusqu'à ce que les clairs de l'épreuve deviennent d'un gris faible. Suivant l'intensité de la lumière, la couleur de l'image est assez variable, voisine du violet bleu (Ag pur) ou rougeâtre (citrate d'argent). Si l'exposition est trop prolongée, la surface de la couche peut prendre un reflet métallique verdâtre.

Après impression, on procède à un lavage dans trois eaux différentes pour éliminer les produits solubles. Si l'épreuve présente à sa surface des taches blanches, celles-ci proviennent soit d'une absorption insuffisante de nitrate d'argent, soit de bulles d'air ayant adhéré au papier lors de la sensibilisation. Dans le cas de taches noires, il s'agit de la réduction spontanée de nitrate d'argent par des impuretés qui flottent à la surface du bain.

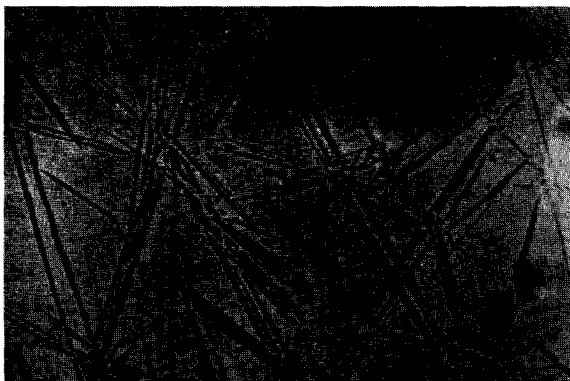
L'image est instable au cours du temps en raison de la finesse du grain qui offre une grande surface à l'attaque chimique d'agents extérieurs. Pour la préserver et la rendre permanente d'une part, et pour éviter d'autre part que le processus de réduction ne se poursuive jusqu'à l'obtention d'une épreuve complètement noire, il est nécessaire d'éliminer l'excès d'halogénure qui se trouve dans l'image et qui n'a pas encore réagi par un FIXAGE.



En présence d'une trop forte concentration de thiosulfate de sodium, il y a également dissolution presque instantanée du thiosulfate d'argent. On obtient une image formée de sulfure d'argent Ag_2S .



Au cours de cette opération, l'épreuve prend une coloration brun jaunâtre peu esthétique et s'affaiblit. On y remédie en procédant à un VIRAGE qui permet soit de substituer une partie de l'argent métallique par un autre métal noble (or, platine...), soit de transformer l'argent en un composé coloré.



PAPIER aux «sels» de MERCURE
ou PAPIER CLAUDET

Initialement prévu comme moyen d'impression, le processus chimique sert aujourd'hui à renforcer les négatifs photographiques noir et blanc.

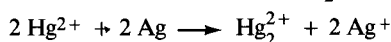
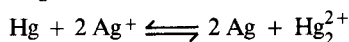
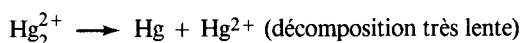
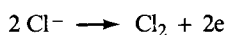
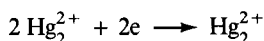
Le papier est sensibilisé à l'aide des deux solutions suivantes :

- (1) $\left\{ \begin{array}{ll} \text{eau distillée} & \\ \text{HgCl}_2 & 4\% \\ \text{(Très Toxique)} & \end{array} \right.$
- (2) $\left\{ \begin{array}{ll} \text{eau distillée} & \\ \text{AgNO}_3 & 8\% \end{array} \right.$

On le fait flotter d'abord sur la solution (1), puis après séchage à l'obscurité, on effectue la même opération avec le bain de nitrate d'argent pendant encore environ cinq minutes. On procède ensuite au séchage toujours dans l'obscurité.

La durée de pose sous le négatif varie entre vingt secondes et une minute.

Sous l'influence de la lumière et d'un révélateur, il se produit les réactions suivantes :



On obtient donc, en définitive, une image blanchie formée par le chlorure de mercure (I) insoluble blanc et le chlorure d'argent également blanc. (En réalité il se forme un chlorure double HgAgCl_2).

Pour avoir une image visible, on peut faire agir, après lavage de l'épreuve :

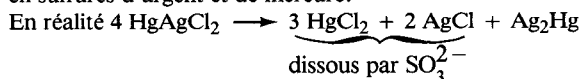
- une solution d'ammoniac à 5 %.

Le chlorure d'argent se dissout et il se forme des composés de formules NH_2AgHgCl et NHAgHg_2Cl .

On obtient une image noirâtre qui ne se conserve pas.

- une solution de sulfite de sodium à 5 %.

Il y a dissolution du chlorure d'argent et réduction du chlorure de mercure (I) en mercure noir mais également transformation de chlorures en sulfures d'argent et de mercure.



L'épreuve obtenue est de coloration brune.

- une solution de sulfure de sodium à 2 %.

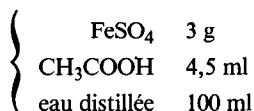
Il y a formation de sulfures de mercure et d'argent qui donnent une image marron permanente et stable.

- une solution de chromate de potassium à 5 %.

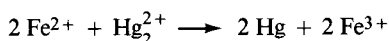
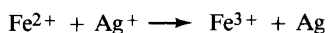
On obtient une épreuve rouge formée de chromates d'argent et de mercure, le premier étant soluble dans l'acide nitrique.

On peut encore, pour développer l'image blanchie, faire agir un réducteur.

- une solution de sulfate de fer (II) en milieu acide



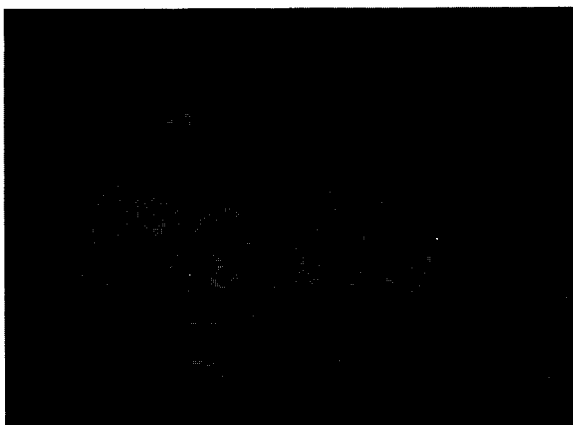
Les chlorures d'argent et de mercure sont ramenés à l'état métalliques noirs.



- une solution d'oxalate de fer (II) (voir préparation en annexe).

Il se produit les mêmes réactions que précédemment.

(En réalité $\text{AgHg} + 2 \text{HgCl}_2 \longrightarrow \text{AgHg}_3\text{Cl}_4 \longrightarrow \text{AgHg}_3 + \text{produits solubles}$).



PROCÉDÉ aux «sels» de CHROME et «sels» métalliques : CUIVRE

Dès 1798, on a pu constater que des composés ioniques de l'acide chromique, en présence de matières organiques, agissant sur des composés ioniques d'argent, conduisent, sous l'influence de la lumière, à la formation d'un précipité pourpre de chromate d'argent Ag_2CrO_4 .

La sensibilisation se fait en faisant flotter le papier sur une solution formée de :

{	eau distillée	100 ml
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1 g
	CuSO_4	2 g

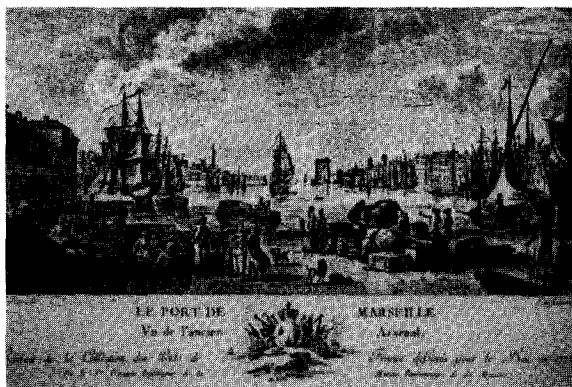
On laisse sécher à l'obscurité puis on expose sous un négatif jusqu'à ce que l'image se dessine. A la sortie du châssis-presse, on effectue le développement en utilisant une solution constituée de :

{	eau distillée	100 ml
	AgNO ₃	1,5 g

L'image se renforce et apparaît rapidement en rouge par suite de la formation de chromate d'argent et d'anhydride chromique.

On termine par des lavages abondants dans des eaux renouvelées.

Deuxième partie



PROCÉDÉS aux «sels» de FER

Partie Théorique

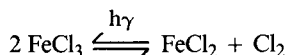
Un très grand nombre de procédés photographiques basés sur la sensibilité des composés ioniques de fer (III) ont été indiqués par sir J. Herschel dès 1842. Ils ont été perfectionnés depuis lors par de nombreux chimistes avec pour objectif majeur de remplacer les composés ioniques d'argent (I), très chers par ceux de fer (III) relativement bon marché.

Si l'on expose un composé ionique de fer (III) à des radiations UV ou bleu ($\lambda < 500$ nm) et en présence d'un réducteur, il se transforme en composé ionique de fer (II). A priori tous les composés ioniques de fer (III)

RÉACTIONS CARACTÉRISTIQUES DE QUELQUES IONS

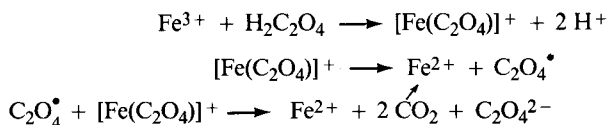
	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	NH_3	NH_3 en excès	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	CrO_4^{2-}
Ag^+	$\text{AgCl} \downarrow$ blanc	$\text{AgBr} \downarrow$ jaunâtre sol. NH_3 (conc.)	$\text{AgI} \downarrow$ jaune insol. NH_3 conc.	AgOH instable $\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$ brun foncé	AgOH instable	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ incolore	$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ orangé	$\text{Ag}[(\text{S}_2\text{O}_3)]$ $\text{Ag}[(\text{S}_2\text{O}_3)]_2^{3-}$ $\text{Ag}[(\text{S}_2\text{O}_3)]_3^{4-}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ rouge sol. NH_3 HNO_3 2M
Hg_2^{2+}	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ blanc		$\text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$ vert	Hg_2O noir	$\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$ $\downarrow$ $\text{Hg} + \text{NH}_2\text{HgCl}$					$\text{Hg}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ rouge insol. HNO_3
Hg^{2+}	$\text{HgCl}_2 \downarrow$ blanc		$\text{HgI}_2 \downarrow$ rouge orangé	$\text{HgO} \downarrow$ jaune	$\text{NH}_2\text{HgCl} \downarrow$ blanc					$\text{HgCrO}_4 \downarrow$ jaune rougissant
Fe^{2+}				$\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ vert	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ partielle		$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ blanc $\downarrow$	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ bleu de $\downarrow$ TURNBULL		
Fe^{3+}				$\text{Fe}(\text{OH})_3$ brun	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ rouille		$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ bleu $\downarrow$ de PRUSSE sol. (H^+)	pas de $\downarrow$ $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ orangé		
Cu^{2+}		$\text{CuI} \downarrow$ blanc jaunâtre	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ bleu	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ bleu	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bleu foncé		$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ brun $\downarrow$ rougeâtre			
Cr^{3+}				$\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ gris violet	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		pas de $\downarrow$			

peuvent convenir. Par exemple un papier imprégné de chlorure de fer (III) et exposé au soleil ne tarde pas à se décolorer partiellement. Il y a transformation du chlorure de fer (III) en chlorure de fer (II) grâce à la matière organique du papier suivant la réaction **réversible**.



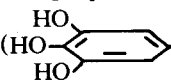
Par contre dans le cas des composés ioniques de fer (III) dérivés des polyacides organiques, l'ion Fe^{3+} se trouve sous forme de complexe la réaction est **irréversible**. Elle nécessite la présence d'un réducteur (en général la gélatine). Seul le citrate de fer ammoniacal est commercialisé. Les autres sont préparés «in situ».

Ainsi un mélange chlorure de fer (III), acide oxalique (beaucoup plus sensible que le mélange avec l'acide tartrique) conduit, sous l'action de la lumière, à la formation de chlorure de fer (II) et de dioxyde de carbone suivant les réactions :



La transformation photochimique est toujours difficilement perceptible aussi est-il nécessaire de différencier à l'aide d'un réactif les composés ferriques des composés ferreux, (ou réciproquement), pour rendre l'image très apparente dans tous ses détails.

Les principaux sont les hexacyanoferrates (II) et (III), (anciennement ferropurssiates jaune et rouge, puis ferro et ferricyanures), les tannins ou

mieux l'acide gallique () , les métaux nobles (Ag, Pt, Pd...).

Ces différentes substances, en réagissant différemment avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} permettent la visualisation du phénomène par l'apparition d'une couleur inverse.

Les réactifs les plus couramment utilisés à cet effet sont :

Réactifs	Fe^{3+}	Fe^{2+}
(1) hexacyanoferrate (III)	rien	hexacyanoferrate (III) de fer (II) $\text{Fe}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ bleu de Turnbull

(2) hexacyanoferrate (II)	hexacyanoferrate (II) de fer (III) bleu de Prusse	précipité blanc $\text{Fe}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$
(3) tannins ou acide gallique	gallate de fer noir bleuté	rien
(4) nitrate d'argent (composés ioniques de Pt ou Pd)	rien	précipité d'argent noir

Ce tableau n'est pas exhaustif, il se limite aux procédés décrits ci-après.

Dans ce cas où l'ion Fe^{2+} (procédés 1 et 4) est responsable de la couleur, le réactif peut être mélangé à l'ion Fe^{3+} dans la solution sensibilisatrice. Les images obtenues sont positives, si l'on copie sous négatif, c'est-à-dire que l'on obtient une image à trait bleu sur fond blanc.

Quand l'ion Fe^{3+} est responsable de la couleur (procédés 2 et 3) le réactif est obligatoirement contenu dans la solution de développement dans laquelle on porte l'épreuve après exposition. L'image est donc positive sous un positif c'est-à-dire inversée par rapport à la précédente.

Partie expérimentale

PAPIER au FERROPRUSSATE

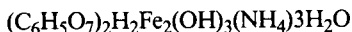
On le nommerait aujourd'hui papier à l'hexacyanoferrate (II). Le procédé a été employé pendant longtemps pour obtenir industriellement des reproductions de dessins ou plans d'architectes (tracés sur papier transparent) car il est extrêmement simple d'exécution et peu coûteux. L'amateur peut l'utiliser pour reproduire des sujets fantaisie servant de décoration à des menus, papier à en-tête ou d'«effets» concernant des paysages de neige, de marine ou de clair de lune.

La sensibilisation peut-être réalisée après mélange d'un composé organique de Fe^{3+} et d'hexacyanoferrate (III) de potassium suivant plusieurs formules (les solutions séparées se conservent bien).

Formule (1)

$$(1) \left\{ \begin{array}{ll} \text{eau distillée} & 100 \text{ ml} \\ \text{citrate de fer} & \\ \text{ammoniacal brun} & 20 \text{ g} \end{array} \right.$$

$$(2) \left\{ \begin{array}{ll} \text{eau distillée} & 100 \text{ ml} \\ \text{Fe(CN)}_6^{3-} & 16 \text{ g} \end{array} \right.$$



Les blancs de l'image ne sont jamais purs.

Formule (2)

$$(1) \left\{ \begin{array}{ll} \text{eau distillée} & 100 \text{ ml} \\ \text{citrate de fer} & \\ \text{ammoniacal vert} & 3,5 \text{ g} \end{array} \right.$$

$$(2) \left\{ \begin{array}{ll} \text{eau distillée} & 100 \text{ ml} \\ \text{Fe(CN)}_6^{3-} & 3,5 \text{ g} \end{array} \right.$$



(voir préparation en annexe)

Au moment de l'emploi on mélange les deux solutions.

L'émulsion est trois fois plus rapide que la précédente et les blancs sont en général purs. Le papier sensibilisé se conserve bien à l'abri de la lumière et de l'humidité.

On peut obtenir une sensibilité plus grande mais une moins bonne conservation du papier en faisant agir :

$$(1) \left\{ \begin{array}{ll} \text{a. tartrique} & 25 \text{ g} \\ \text{eau distillée} & 100 \text{ ml} \end{array} \right. \quad (3) \text{FeCl}_3 (45^\circ\text{B})$$

$$(2) \left\{ \begin{array}{ll} \text{eau distillée} & 100 \text{ ml} \\ \text{Fe(CN)}_6^{3-} & 21,5 \text{ g} \end{array} \right. \quad (4) \text{NH}_3 \text{ conc.}$$

La solution sensibilisatrice est obtenue en mélangeant 80 ml de (3) à la solution (1) puis en ajoutant, toujours en maintenant l'agitation 175 ml de (4) et enfin la solution (2). On laisse refroidir à l'abri de la lumière.

La sensibilisation se fait au pinceau ou à l'aide d'un tampon d'ouate.

Le papier sec a une teinte jaunâtre.

L'impression est réalisée en plein soleil ou sous une source UV

Le temps d'exposition varie de une à cinq minutes.

Le composé ionique de fer (II) fourni par la lumière réagit avec l'hexacyanoferrate (III) de potassium (même à sec). La teinte jaunâtre évolue dans les zones insolées ; elle devient lilas puis gris argenté.

Le développement se fait dans l'eau où il se produit une transposition moléculaire avec formation de bleu de Prusse $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Des lavages courts et abondants (élimination de l'hexacyanoferrate (III) de fer (III)) suffisent pour développer l'épreuve et la fixer. Cependant des eaux très calcaires peuvent provoquer des dépôts jaunâtres de carbonate de fer en même temps qu'un affaiblissement de la couleur dû à un milieu plus basique. On y remédie en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique (1 %) à l'avant dernier bain de lavage. Une autre technique consiste, après rinçage, à immerger l'épreuve, un court instant, dans un bain d'ammoniac (1 %). L'image pâlit considérablement en devenant d'un gris violet, on lave, on redéveloppe dans de l'eau contenant à nouveau quelques gouttes d'acide chlorhydrique, ce qui amène un éclaircissement des blancs.

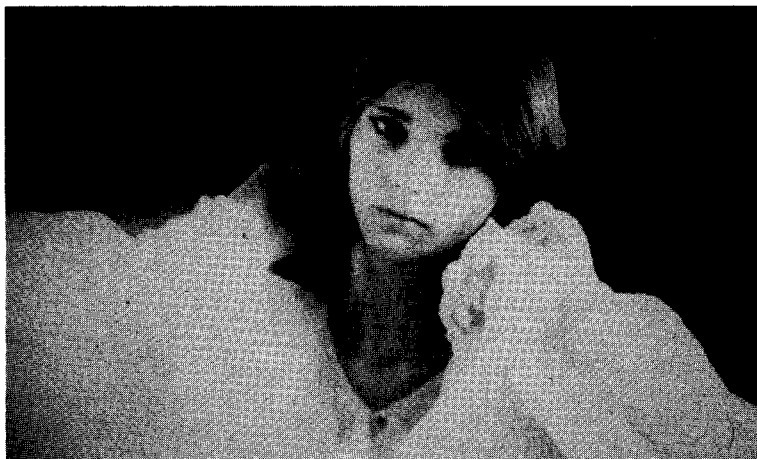
Si on prolonge l'exposition à la lumière, on observe une inversion de l'image car il y a également réduction de l'hexacyanoferrate (III), celle-ci étant plus lente que celle du composé ionique de fer (III). Il se forme de l'hexacyanoferrate de fer (II) blanc qui sous l'action simultanée de l'air et de l'humidité repasse à l'état de bleu de Prusse.

PAPIER CYANOTYPE ou CYANOFER

La formule de sensibilisation est constituée de trois solutions :

- | | | | | | |
|-------|-----------------|-------|-------|----------------|-----|
| (1) { | gomme arabique | 5 g | (2) { | citrate de fer | 6 g |
| | eau distillée | 20 mg | | ammoniacal | |
| (3) { | FeCl_3 | 2,5 g | | | |
| | eau distillée | 5 ml | | | |

On mélange dans l'ordre (1 + 2) avec (3). La gomme arabique empêche l'image de s'empâter. Le papier est blanc, il devient jaune lors



CALLITYPIE

Ce procédé a connu un grand succès auprès des photographes de la fin du siècle dernier.

Le composé ionique de fer (III) a été pendant longtemps l'oxalate de fer (III) soluble, transformé par action de la lumière en oxalate de fer (II) insoluble dans l'eau, très réducteur mais ne pouvant réduire les composés ioniques d'argent (le nitrate dans tous les cas) sans la présence d'un solvant en l'occurrence des tartrates ou des oxalates de sodium ou de potassium.

On dispose de trois procédés pour obtenir une image.

- 1) l'oxalate de fer (III) est seul présent dans la solution sensibilisatrice. Le développement se fait avec un mélange de nitrate d'argent et de solvant.
- 2) l'oxalate de fer (III) additionné de nitrate d'argent constitue la sensibilisation. Le développement se fait à l'aide d'un solvant de l'oxalate de fer.
- 3) l'oxalate de fer (III) n'étant plus commercialisé en France, nous avons expérimenté une méthode mise au point par la Société Panacolor. Le composé ionique de fer (III) utilisé est l'oxalate de fer (III) et d'ammonium que l'on peut se procurer facilement.

La solution de sensibilisation la plus simple a pour composition :

{	oxalate de fer (III) et d'ammonium	10 g
	gélatine	5 à 10 g
	eau distillée	100 ml

La gélatine par son caractère réducteur diminue le temps d'exposition. Ce dernier est difficile à apprécier car l'image est faiblement bleu sur fond jaune.

Le révélateur contient un composé ionique d'argent (I). Les ions Ag^+ sont réduits à l'état d'argent métallique Ag^0 par l'oxalate de fer (II).

composition du bain {	AgNO_3	2 g
	eau distillée	100 ml

On ajoute la quantité juste nécessaire d'ammoniac pour dissoudre le précipité brun foncé (formation de l'ion argent diammine (I) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$).

Le mélange est stabilisé en ajoutant :

{	sulfite de sodium	0,15 g
	tétraborate de sodium (borax)	0,1 g

Rincer une minute. On élimine ensuite les dérivés argentiques par une solution de thiosulfate de sodium à 150 g.l^{-1} , durée une minute. On lave enfin à l'eau courante pendant encore quatre à cinq minutes. Si les blancs sont légèrement jaunâtres, ceci est dû à la présence de carbonate de fer (III) qu'on peut éliminer sous forme d'oxalate de fer (III) en traitant l'épreuve par une solution d'acide oxalique à 5 %.

Il est à souhaiter que les images photographiques obtenues à partir de ces divers procédés soient agréables à l'œil et possèdent un certain cachet artistique. Souvent par manque de soins les épreuves présentent des «taches». Néanmoins la nature de l'insuccès pouvant se manifester dans la réalisation finale peut être l'objet d'une étude plus approfondie de la réaction chimique !...

3. ANNEXES

– Préparation de l'oxalate de fer (II)

à partir des deux solutions suivantes :

$$(1) \left\{ \begin{array}{ll} \text{oxalate neutre de potassium} & 30 \text{ g} \\ \text{eau distillée} & 100 \text{ ml} \end{array} \right.$$

$$(2) \left\{ \begin{array}{ll} \text{FeSO}_4 & 30 \text{ g} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 & 0,5 \text{ ml} \\ \text{eau distillée} & 100 \text{ ml} \end{array} \right.$$

On mélange **dans l'ordre** une partie de (2) dans trois parties de (1). Sinon il y aurait précipitation d'oxalate de fer (II) insoluble. Il est indispensable d'utiliser de l'eau distillée afin d'éviter la précipitation d'oxalate de calcium.

– Préparation du citrate de fer ammoniacal

$$\text{solution de départ} \left\{ \begin{array}{ll} \text{eau distillée} & 500 \text{ ml} \\ \text{a. citrique} & 150 \text{ g} \end{array} \right.$$

Après dissolution à chaud et refroidissement, on verse 65 ml d'ammoniac concentré. On ajoute ensuite peu à peu de l'ammoniac jusqu'à ce qu'un papier de tournesol trempé dans le liquide passe du rouge au bleu.

On chauffe de nouveau pour éliminer l'excès d'ammoniac, puis on dissout dans la solution obtenue 100 grammes d'acide citrique. On porte le volume total à un litre. (Addition d'un petit cristal de phénol pour une meilleure conservation de la solution).

– Préparation de la gélatine

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{gélatine} & 5 \text{ g} \\ \text{eau distillée} & 100 \text{ ml} \end{array} \right.$$

Faire gonfler la gélatine (point isoélectrique = 4,8) dans l'eau pendant douze heures. Liquéfier au bain-marie à 45°C. La gomme arabique diffère de la gélatine en ce qu'elle est soluble à froid.

solution concentrée = quantités égales de gomme et d'eau

solution diluée = une partie de gomme + trois parties d'eau.

– **pour enlever les taches de nitrate d'argent**

Préparer une solution constituée de 100 ml de NaClO et 1 g de KI, passer sur les taches et rincer.

Lorsque la couleur noire a disparu, laver avec une solution de :

{	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	150 g
	Na_2CO_3	25 g
	Na_2SO_3	15 g

qui a pour but de faire disparaître l'odeur de l'hypochlorite de sodium et de dissoudre les halogénures formés (AgCl et AgI).

– **pour vérifier le lavage** et s'assurer de l'absence de traces de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utiliser la solution suivante :

{	eau distillée	100 ml
	KMnO_4	1 g
	Na_2CO_3	2 g

qui vire au vert dans le cas de traces.

4. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Chimie photographique MM. Barreswil et Davanne 1964
- [2] La photographie A. Davanne 1886
- [3] Traité encyclopédique de photographie C. Fabre 1889
- [4] Traité général de photographie D. Van Monckhoven 1856
- [5] Chimie et physique photographiques P. Glafkides 1976