

BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE.

VIRAGES ET FIXAGES.

TRAITÉ HISTORIQUE, THÉORIQUE ET PRATIQUE,

PAR

P. MERCIER,

Chimiste, Lauréat de l'École Supérieure de Pharmacie de Paris.

SECONDE PARTIE :

VIRAGES AUX DIVERS MÉTAUX. — FIXAGES.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES,

ÉDITEURS DE LA BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1893

34

B
R

213
1500
1500

VIRAGES ET FIXAGES.

SECONDE PARTIE.

VIRAGES ET FIXAGES.

SECONDE PARTIE.

Paris. — Imp. Gauthier-Villars et fils, 55, quai des Grands-Augustins.

BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE.

VIRAGES ET FIXAGES.

TRAITÉ HISTORIQUE, THÉORIQUE ET PRATIQUE,

PAR

P. MERCIER,

Chimiste, Lauréat de l'École Supérieure de Pharmacie de Paris.

SECONDE PARTIE :

VIRAGES AUX DIVERS MÉTAUX. — FIXAGES.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES,

ÉDITEURS DE LA BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1893

(Tous droits réservés.)

P. 6.034

VIRAGES ET FIXAGES.

SECONDE PARTIE.

DEUXIÈME SECTION.

VIRAGES AUX DIVERS MÉTAUX.

VIRAGE AU PLATINE ET AUX MÉTAUX DU GROUPE DU PLATINE.

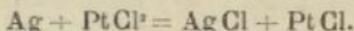
Les Chapitres qui vont suivre, n'étant que la reproduction revue et annotée du Mémoire que j'ai présenté à l'Académie des Sciences en décembre 1889, il est nécessaire de rechercher ici les antériorités à cette étude et d'examiner les diverses tentatives, de plus en plus heureuses, qui avaient été faites précédemment, dans le but d'obtenir un virage régulier au moyen des sels de platine ou des métaux analogues.

Ces tentatives n'avaient d'abord pas été fructueuses, parce qu'on cherchait, il faut bien le dire, sans aucune méthode scientifique. On employait le chlorure platinique pur, qui rongait les épreuves; de plus, procédant par analogie avec les bains d'or les plus usités, on cherchait souvent, par l'emploi de divers sels alcalins, à obtenir au hasard un bain qui se comportât convenablement. Or, les recherches personnelles

que l'on trouvera plus loin ont pleinement démontré que les virages au platine et aux métaux du même groupe, iridium, palladium, osmium, etc., obéissent à cette règle capitale et très simple, qui ne paraît souffrir aucune exception : *Tout virage aux sels de ces métaux doit être acide, et avoir pour base un sel au minimum.*

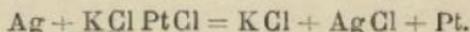
1° L'acidité est nécessaire : elle agit probablement en diminuant la stabilité du composé qui doit être réduit par l'argent des épreuves. En liqueur alcaline, le virage se produit toujours, mais avec une extrême lenteur.

2° Le bain de virage doit contenir un sel *au minimum*. Car, lorsque l'argent constituant l'image à virer est soumis à l'action d'un sel au maximum, il passe à l'état de chlorure sans qu'aucun dépôt métallique vienne le remplacer. La réaction peut être exprimée ainsi :



Aussi les détails de l'épreuve disparaissent-ils rapidement.

Si, au contraire, l'argent de l'épreuve se trouve en présence d'un sel *au minimum*, il est remplacé par un dépôt de platine et l'image reste intacte en changeant de teinte.



Les règles ci-dessus donnent donc la clef d'une infinité de formules de virage, que nous pourrions composer à l'avance et dont nous pourrions prévoir exactement l'activité. En employant un protosel de platine, d'iridium, etc., parfaitement exempt de persel, nos épreuves ne seront jamais altérées ; et, d'autre part, la rapidité d'action de nos bains pourra varier, selon que nous ajouterons à la solution une plus ou moins grande proportion d'un acide plus ou moins énergique.

La suite de cette étude montrera en outre que deux facteurs secondaires doivent également entrer en ligne de compte dans nos appréciations ; je veux parler de l'action des chlorures (qui retardent la décomposition des bains de platine, etc., comme celle des bains d'or) et aussi de l'action

des sels et des acides organiques réducteurs, qui tendent à rendre le bain assez rapidement inactif.

Nous verrons que divers expérimentateurs ont préconisé des formules dans lesquelles il entre à la fois des acides réducteurs et des chlorures, mais je ne puis les suivre dans cette voie.

I. — VIRAGE AU PLATINE.

Recherches diverses. — Le 15 février 1856, M. E. de Caranza communiqua à la Société française de Photographie la formule suivante :

Eau distillée	2 ^{litres}
Chlorure de platine presque sirupeux.....	1 ^{cc}
Acide chlorhydrique.....	30 ^{gr}

Il plongeait les épreuves dans ce bain jusqu'au ton désiré, les lavait ensuite à plusieurs eaux, les passait pendant trois minutes dans de l'eau contenant de la craie en suspension pour neutraliser l'acide, et fixait à l'hyposulfite de soude. Ce bain, contenant du chlorure platinique, ronge violemment les épreuves.

M. de Caranza et d'autres chercheurs qui ont employé le même sel ont cependant obtenu des images non rongées dans les demi-teintes; il est probable que ce résultat était dû à l'emploi d'un papier contenant des citrates ou des tartrates : le bain, mauvais pour les premières épreuves, pouvait ensuite devenir excellent pour les suivantes, par suite de la réduction au minimum du sel platinique sous l'influence de la lumière, de la chaleur ou simplement du temps et des réducteurs introduits.

D'après la *Photographische Correspondenz* (1), il paraît que, vers la même époque, E. Vogel avait employé le chlorure de platine potassique.

(1) *Photographische Correspondenz*, 1850, n° 350.

M. Swatz, de Berlin (1), conseilla plus tard le virage au platine *alcalin*, préparé ainsi :

Solution concentrée de chlorure platinique...	15 ^{gr}
Eau distillée.....	1000 ^{cc}
Acétate de soude pur.....	30 ^{gr}

Le bain était employé aussitôt. Les épreuves, fortement tirées, étaient plongées dans le bain après lavage, lavées de nouveau pendant une heure, puis fixées dans un bain d'hyposulfite de soude à 10 pour 100 additionné de 1 pour 100 de carbonate de soude.

C'est M. J. Reynolds qui, en 1887 (2), obtint le premier un bain de virage au platine utilisable, donnant de beaux tons noirs avec le papier albuminé.

Voici la formule complexe qu'il employait :

Perchlorure de platine.....	0 ^{gr} , 25
Eau.....	1000 ^{cc}

Neutraliser soigneusement cette solution avec du carbonate de potasse, préalablement dissous dans une petite quantité d'eau, ajouter 12^{gr} de borax en solution dans un peu d'eau chaude, et ajouter ensuite 30^{gr} d'une solution d'acide oxalique à 10 pour 100, et 60 gouttes d'acide formique.

Les épreuves, fortement tirées, sont *légèrement* lavées, puis traitées par le bain de virage. Il suffit ensuite de les laver et de les fixer dans un bain d'hyposulfite de soude à 15 pour 100 alcalinisé avec 5^{gr} à 6^{gr} d'ammoniaque par litre.

Le 29 novembre 1888, M. Lyonel Clark communiqua au Camera Club un procédé de virage qu'il appliquait au papier salé. Il faisait usage de la solution employée peu de temps auparavant par M. Willis, pour développer à froid les épreuves obtenues avec le papier au platine.

(1) *Photographisches Archiv*, 1863.

(2) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. XXXIII, p. 311.

Cette solution est composée très approximativement avec

Oxalate de potasse.....	12 ^{gr}	} pour 100 ^{cc} d'eau distillée.
Phosphate acide de potasse...	6 ^{gr}	
Chloroplatinite de potassium..	1 ^{gr,20}	

On l'étendait avec un pinceau à la surface de l'épreuve.

M. Lyonel Clark perfectionna ensuite ce procédé en employant simplement une solution de chloroplatinite de potassium acidifiée d'après la formule suivante :

Solution A {	Chloroplatinite de potassium....	7 ^{gr}
	Eau distillée.....	100 ^{cc}

Pour préparer le bain, on prend :

Solution A.....	4 ^{cc}
Eau distillée.....	60 ^{cc}
Acide azotique.....	2 à 3 gouttes.

Peu de temps après, M. Gastine, chimiste à Marseille, communiquait à la Société française de Photographie (1) un procédé différent dans lequel il employait le chlorure platinique, partiellement réduit au moyen de bitartrate de soude.

« On fait dissoudre à chaud, sans dépasser 50° à 55°,

Chlorure de sodium.....	20 ^{gr}
Bitartrate de sodium.....	10 ^{gr}

dans

Eau.....	300 ^{cc} environ,
----------	----------------------------

puis on agite en ajoutant 5^{cc} à 7^{cc} d'une solution de chlorure de platine à 10 pour 100.

» Le bain brunit et semble devoir immédiatement précipiter du platine; mais aussitôt le mélange opéré, on verse de l'eau froide pour compléter le volume de 1^{lit}.

» On peut remplacer le bitartrate de soude par 5^{gr} d'acide

(1) Bulletin de la Société française de Photographie, t. XXXV, p. 313.

tartrique et 4^{gr}, 50 de carbonate de soude cristallisé; mais, dans ce cas, on fait bouillir et l'on ajoute le chlorure de platine à la solution refroidie à 50°. Ce bain vire sans ronger aussitôt après sa préparation. Si l'on ne l'avait pas préparé à *chaud*, il rongerait énergiquement les épreuves. »

M. Gastine recommanda ensuite la formule suivante :

Chlorure de platine.....	1 ^{gr}	} dans 200 ^{cc} d'eau.
Chlorure de sodium.....	4 ^{gr}	
Bitartrate de soude..	1 ^{gr} , 20	

« On fait d'abord dissoudre dans l'eau le chlorure de platine et le chlorure de sodium, on porte à l'ébullition; puis on ajoute peu à peu, et en remuant, le bitartrate de soude. Si l'on mettait ce sel le premier, tout le platine serait précipité.

» Le bain concentré, ainsi obtenu, peut être conservé; il suffit de l'étendre à 1^{lit} ou 1^{lit} $\frac{1}{2}$ au moment de l'emploi. »

M. P. Brunel employa plus tard, en 1891, une formule analogue aux précédentes; il prenait le chloroplatinite de sodium et le même mélange de bitartrate de soude et de sel marin.

J'avais déjà montré, dans une seconde communication (*), que l'on obtenait des bains de platine ou d'osmium, etc., inaltérables en ajoutant simplement aux solutions ordinaires de chloroplatinites acidifiées par un acide quelconque, une trace de chlorure platinique ou d'osmiate de potasse, etc., ou plus simplement de chlorate alcalin.

M. Masse a publié dans *la Nature* une formule très originale. C'est un bain de virage fixateur au platine obtenu avec :

Solution A	{	Eau distillée.....	100 ^{cc}
		Chlorure de platine pur.....	1 ^{gr} , 50
Solution B	{	Hyposulfite de soude.....	150 ^{gr}
		Acétate de soude cristallisé..	30 ^{gr}
		Eau distillée.....	900 ^{cc}

(*) *Bulletin de la Société française de Photographie*, avril 1890.

On lave les épreuves, puis on les vire et on les fixe en même temps dans le mélange de :

Solution A.....	10 ^{cc}
Solution B.....	90 ^{cc}

jusqu'à ce qu'elles aient la teinte désirée, puis on les lave pendant quelques heures. Ce bain est acide et vire très lentement. Il se colore peu à peu spontanément. Si on le rend alcalin, il agit avec une lenteur extrême, mais alors il se conserve beaucoup mieux. Liesegang a également conseillé de remplacer le chlorure d'or, dans ses bains de virage fixateurs acides, par le chlorure de platine.

Enfin, je rappellerai que M. H.-B. Hare a conseillé de faire subir aux épreuves un commencement de virage aux bains d'or ordinaire, et, après un lavage suffisant, de terminer l'opération dans un bain de platine.

A. — VIRAGE AUX CHLOROPLATINITES.

Règle générale. — Tout virage au platine doit être acide et avoir pour base un sel au minimum.

I. — Les sels platineux simples, chlorure, sulfate, azotate, etc., insolubles ou très instables, ne sauraient être utilisés dans la composition d'un bain de virage.

L'azotite platineux, incolore, ne donne aucun résultat avec les acides faibles; les acides forts le décomposent.

Le sulfite platineux, également incolore, est dans le même cas⁽¹⁾.

L'hyposulfite, d'un rouge intense, est inutilisable. Les autres sels simples de platine au minimum sont peu connus ou n'ont pas été obtenus.

(¹) M. Perkins a obtenu un bain de virage en ajoutant un fragment de sulfite de soude à une solution platinique; mais si l'on emploie un peu trop de ce sel, le bain perd toute son action.

II. — Le protochlorure de platine forme avec les chlorures alcalins, des composés solubles bien définis et très stables, les chloroplatinites. L'un d'entre eux, le chloroplatinite de potassium, déjà obtenu en grande quantité pour la fabrication des papiers sensibles au platine, convient parfaitement pour la préparation des bains de virage. Les chloroplatinites de sodium, de baryum ou d'ammonium pourraient être également utilisés, mais il est plus difficile de se les procurer et, de plus, le dernier est facilement décomposé par la lumière. Aussi, ne parlerons-nous, dans cette étude, que du chloroplatinite de potassium, sous la réserve que l'on pourra toujours le remplacer par tout autre chloroplatinite soluble.

III. — Nous avons vu que la présence d'un acide est nécessaire pour que l'opération du virage se fasse avec facilité et que cet acide agit probablement en décomposant partiellement le sel platineux double et diminuant sa stabilité en présence de l'argent métallique. Toujours est-il qu'une solution neutre ou alcaline de chloroplatinite n'a qu'une action à peu près nulle. — De plus, lorsqu'on fait varier la *nature* et, dans certaines limites, la *proportion* de l'acide ajouté au bain, les teintes obtenues avec des épreuves faites *sur un même papier sensible* passent par les mêmes phases, et sont à peu de chose près identiques, quel que soit le temps, variable avec la composition du bain, nécessaire pour les obtenir.

Les acides minéraux et les acides organiques ont absolument la même action, pourvu toutefois que l'on n'emploie pas les premiers en proportion telle qu'ils puissent dissoudre l'argent de l'épreuve : avec eux, cette proportion ne doit guère dépasser 20^{gr} par litre. Du reste, 5^{gr} à 10^{gr} par litre, aussi bien d'un acide organique que d'un acide minéral, suffisent généralement pour donner une bonne rapidité.

Un très bon bain de virage est le suivant :

Chloroplatinite de potassium	1 à 2 ^{gr}
Acide phosphorique pur.....	5 ^{gr}
Eau distillée.....	1000 ^{cc}

Ce bain peut servir immédiatement et se conserve longtemps, surtout à l'obscurité.

On peut remplacer l'acide phosphorique par une égale quantité d'acide sulfurique, ou même employer les acides azotique ou chlorhydrique. Mais ceux-ci renferment parfois des vapeurs nitreuses ou du chlore qui peroxyderaient le sel platiné. *De plus, l'acide chlorhydrique (comme aussi tous les chlorures) retarde beaucoup l'opération du virage lorsqu'il se trouve en trop grande quantité. Avec lui, l'activité du bain décroît lorsqu'on dépasse la proportion de 3^{es} à 4^{es} par litre.*

L'acide borique produit un virage lent, et par suite peu avantageux. La formule à employer serait la suivante :

Chloroplatinite de potassium.....	4 ^{es}
Solution refroidie d'acide borique à 3 pour 100	1000 ^{cc}

Si l'on faisait dissoudre le sel de platine dans la solution chaude d'acide borique, le virage deviendrait d'une lenteur extrême.

IV. — Les *acides organiques* peuvent être utilisés comme les acides minéraux. Toutefois, parmi eux aussi, nous devons faire un choix.

Si, en effet, nous remplaçons, dans la formule ci-dessus, l'acide phosphorique par l'acide tartrique ou par l'acide acétique, les résultats que nous obtiendrons seront d'abord en tout semblables. Mais si nous attendons quelques jours avant de nous servir de nos diverses solutions, nous pourrions bientôt constater, surtout si elles sont exposées à la lumière, que l'action du virage à l'acide acétique décroît beaucoup moins rapidement que l'action du virage à l'acide tartrique; celui-ci, conservé à l'obscurité complète, s'altère même plus vite que le virage acétique maintenu à la lumière diffuse.

Tous les acides qui jouissent d'un pouvoir réducteur marqué, les acides formique, oxalique, citrique, malique, etc., produisent plus ou moins le même effet que l'acide tartrique

et doivent être bannis de nos formules de virage, non qu'ils ne puissent être utilisés à la rigueur, mais parce que nous pouvons mieux choisir.

Si nous voulons employer un acide organique, nous le prendrons donc parmi ceux qui n'exercent aucune action réductrice sur les sels métalliques, comme par exemple les acides acétique, succinique, lactique, etc. Je préfère ce dernier, que l'on peut se procurer facilement et qui n'est pas volatil comme l'acide acétique.

La formule suivante fournit un excellent bain de virage, très rapide, très stable et n'altérant aucunement les épreuves les plus délicates.

Chloroplatinite de potassium	1 à 2 gr
Acide lactique.....	10 gr
Eau distillée	1000 cc

V. — Il n'est pas absolument nécessaire d'employer un acide même, pour communiquer à la solution de chloroplatinite la propriété de virer les épreuves aux sels d'argent. Les *sels acides*, bisulfates, biphosphates, bisuccinates, etc., jouissent naturellement de la même propriété.

La formule suivante, par exemple :

Chloroplatinite de potassium.	1 à 2 gr
Biphosphate de sodium.....	10 gr
Eau distillée.....	1000 cc

possède la même action que la première donnée plus haut.

Les bisulfates ou les biphosphates alcalins, employés conjointement avec un sel organique convenable, donnent, de même que les acides sulfurique ou phosphorique dans le même cas, des virages excellents, comme si l'on acidifiait simplement ceux-ci avec l'acide du sel organique utilisé.

Aussi la solution :

Chloroplatinite de potassium.....	1 gr
Lactate de sodium.....	10 gr
Bisulfate de sodium	10 gr
Eau distillée.....	1000 cc

a-t-elle une action identique à celle préparée directement avec l'acide lactique.

Mais, de même que nous avons été conduits à éviter l'emploi des acides organiques réducteurs, nous devons rejeter tous les sels qui en dérivent. Les tartrates, les formiates, les oxalates, etc., ne produiraient que des bains de virage d'une mauvaise conservation (*). L'addition d'un formiate à l'une des formules précédentes produit une solution qui s'altère complètement en quelques heures; en outre, si l'on y plonge une épreuve à virer, il arrive le plus souvent qu'elle se couvre entièrement d'un épais voile noir de platine réduit.

Préparation du chloroplatinite de potassium. — D'après MM. Pizzighelli et A. Hübl (**), le meilleur procédé pour la préparation du chloroplatinite de potassium consiste à réduire le perchlorure de platine à l'état de bichlorure au moyen de l'acide sulfureux, puis à transformer celui-ci en chloroplatinite par l'addition d'une quantité convenable de chlorure de potassium. On chauffe au bain-marie, à 100°, une solution de 50^{gr} de perchlorure de platine, et l'on fait passer un courant d'acide sulfureux, gazeux et bien lavé, jusqu'à ce qu'une goutte de liquide, mise en contact avec une goutte de chlorure d'ammonium, ne produise plus de précipité même par le frottement. On arrête aussitôt le courant de gaz, pour qu'il ne se forme pas de sulfite platinieux.

On obtient ainsi un mélange de chlorure platinieux, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, auquel on ajoute après refroidissement un excès de chlorure de potassium, soit 25^{gr}

(*) A moins que, ainsi que l'a indiqué M. Gastine, l'on y ajoute des chlorures alcalins. Mais ceux-ci diminuent considérablement l'activité du virage.

(**) PIZZIGHELLI et HÜBL, *La Platinotypie*. Exposé théorique et pratique d'un procédé photographique aux sels de platine, permettant d'obtenir rapidement des épreuves inaltérables. Traduit de l'allemand par HENRY GAUTHIER-VILLARS. 2^e édition. In-8, avec figures et platinotypie spécimen; 1887 (Paris, Gauthier-Villars et fils).

dans 50^{cc} d'eau pour les 50^{gr} de chlorure de platine employés. On laisse déposer pendant vingt-quatre heures les cristaux de chloroplatinite qui se forment, on les sépare de la liqueur par filtration, et on les lave sur le filtre avec un peu d'alcool pour leur enlever toute acidité. Il ne reste plus qu'à les sécher à l'abri de la lumière.

B. — VIRAGE AU CHLORURE PLATINIQUE.

I. — La préparation des chloroplatinites, telle qu'on l'opère dans l'industrie, en réduisant le chlorure de platine ordinaire par le protochlorure de cuivre ou l'acide sulfureux, est assez délicate. Aussi devons-nous chercher à réaliser de bons bains de virage en employant directement ce dernier.

La combinaison $C^2H^4PtCl^2$ du chlorure platinieux avec l'éthylène, qui, d'après Zeise, se forme lorsqu'on fait agir la lumière ou la chaleur sur une solution alcoolique de perchlore de platine, peut être la base d'un virage excellent.

On peut également traiter le chlorure platinique par tout autre réducteur approprié, minéral ou organique, *mais il ne faut employer que la quantité strictement nécessaire pour ramener le persel de platine à l'état de protosel*. Je ne saurais trop insister sur ce point essentiel. Si, en effet, le chlorure platinique se trouve en présence d'un trop grand excès de réducteur, la réduction ne s'arrêtant pas dès qu'il a perdu la moitié de son chlore, du platine métallique se dépose, et même, si le virage obtenu reste limpide, son activité diminue avec rapidité. De plus, il est préférable, pour que la réduction se fasse bien, d'opérer avec des solutions neutres ou légèrement alcalines, car, tandis que l'acidité facilite la réduction du chloroplatinite par l'argent, elle retarde au contraire l'action des réducteurs sur le perchlore.

II. — La plupart des sels réducteurs peuvent être employés à la transformation du sel platinique en sel platinieux.

Certains sels réduisent facilement le chlorure de platine

sous l'influence de la chaleur seule. Je citerai seulement comme exemple, parmi les sels organiques, les tartrates acides employés par M. Gastine, ou les mêmes sels neutres, et parmi les sels minéraux, les hypophosphites.

Voici, d'après mes expériences, les meilleures proportions à employer avec ces composés.

Virage au chlorure de platine et aux hypophosphites (*).

Perchlorure de platine.....	2 gr
Hypophosphite de sodium.....	1 gr,25
Eau distillée.....	200 cc

Porter à l'ébullition dans un ballon de verre ou dans une capsule de porcelaine, et laisser bouillir quelques instants, jusqu'à ce que la solution, d'abord d'un beau jaune doré, ait pris une teinte légèrement grise. Compléter 1^{lit} de virage avec quantité suffisante d'eau distillée, et ajouter la proportion convenable de l'acide que l'on préfère, sulfurique, lactique ou autre.

Virage au chlorure de platine et aux tartrates.

Perchlorure de platine.....	2 gr
Tartrate de sodium.....	1 gr
Eau distillée.....	200 cc

Opérer comme ci-dessus avec les hypophosphites et compléter 1^{lit} de virage acidifié comme à l'ordinaire.

III. — D'autres sels comme les oxalates, les citrates, etc., ou certains autres réducteurs, le tanin, l'acide pyrogallique, l'hydroquinone, par exemple, ne réduisent bien le chlorure platinique, sous l'influence de la chaleur, qu'en solution plus

(*) Toutes les formules suivantes peuvent être dédoublées avec l'eau distillée; le bain reste suffisamment actif pour la pratique.

ou moins alcaline. Ainsi, en faisant bouillir modérément le mélange :

Perchlorure de platine.....	2 gr
Bicarbonate de soude.....	2 gr
Hydroquinone.....	0 gr, 16
Eau distillée.....	100 cc

puis ajoutant la quantité d'eau distillée acidulée nécessaire pour 1^{lit} de liquide, on aurait un assez bon bain de virage, mais fortement coloré par suite de l'oxydation de l'hydroquinone.

Avec les sels dont nous venons de parler, *l'action de la lumière*, plus lente que celle de la chaleur dans les cas précédents, est aussi plus sûre et plus régulière; on peut employer les sels neutres, et l'on obtient de meilleurs bains de virage qu'avec le procédé qui vient d'être décrit. On suivrait donc de préférence, surtout en été, la formule ci-dessous :

Perchlorure de platine.....	2 gr
Oxalate neutre de sodium.....	0 gr, 60
Eau distillée.....	100 cc

dans laquelle le réducteur employé est l'oxalate de sodium; c'est en effet celui qui m'a donné les meilleurs résultats. Avec la proportion indiquée, il ne se produit aucun dépôt de platine si on laisse la lumière agir plus qu'il n'est nécessaire, et cette proportion suffit pour ramener entièrement le perchlorure à l'état de chlorure platineux.

On expose la solution ci-dessus à la lumière jusqu'à ce que sa couleur ne se modifie plus, ou jusqu'à ce qu'une goutte de cette solution ne donne plus aucun précipité avec une goutte de solution saturée de chlorure d'ammonium.

On complète alors 1^{lit} de virage avec de l'eau distillée, et l'on acidifie comme il convient.

Au lieu d'avoir une teinte gris terne, comme cela a lieu avec la chaleur et les tartrates, la solution prend la belle coloration rouge-rubis des chloroplatinites.

La réaction est accompagnée d'un dégagement de gaz

acide carbonique. Aussi ne faut-il pas placer le liquide dans un flacon bouché; une température de 30° à 40°, activant le dégagement du gaz acide, facilite aussi la réduction du sel platinique.

Cette réduction, qui ne demande que quelques heures au soleil de l'été, exige plusieurs jours à la lumière diffuse, et devient excessivement longue en hiver, mais on obtient ainsi des virages excellents et se conservant très bien.

Observations pratiques. — Le virage au platine peut être employé aussitôt après sa préparation. Il réussit également bien avec les papiers salés, les papiers albuminés et les papiers dits aristotypiques. C'est même avec le bain de platine que ces derniers donnent leurs plus beaux résultats.

Les nuances obtenues varient du pourpre au noir absolu, à moins que le virage ne soit poussé trop loin, car, dans ce cas, on obtient avec les papiers salés et albuminés des tons gris-fer peu agréables. Il faut donc surveiller l'opération.

Pour avoir de jolis tons pourpres et violets, on se contente de virer très modérément. Lorsqu'on désire obtenir une teinte franchement noire, on arrête le virage au bleu ardoisé : le ton noir s'accroît ensuite au fixage, puis au séchage, et les photographies terminées ont un aspect plus chaud et plus brillant.

L'opération du virage aux sels de platine demande un peu plus de soins que celle du virage à l'or. On doit laver les épreuves et surtout les virer à l'abri de la grande lumière. Sans cette importante précaution, le chloroplatinite d'argent qui se forme en présence des sels d'argent qui ont résisté au lavage, étant insoluble et facilement réduit par la lumière, donnerait aux blancs une teinte jaune désagréable.

Certaines précautions, recommandées du reste avec le virage à l'or, sont encore nécessaires pour conserver aux blancs toute leur pureté. Il est bon de plonger immédiatement les épreuves virées dans une grande cuvette d'eau salée, où on les laisse baigner suffisamment pour qu'elles perdent toute

la solution de virage dont elles étaient imprégnées. Si le lavage n'était pas complet, il pourrait se former, au contact de l'hyposulfite du bain de fixage, un hyposulfite platineux qui, fortement coloré, produirait encore des blancs teintés en jaune.

Les précautions que nous venons d'indiquer sont bien simples et ne présentent aucune difficulté. Mais il en est une autre plus importante, et qu'il ne faut surtout pas négliger : il est nécessaire, si l'on veut que les clairs de l'épreuve restent toujours parfaitement blancs, de ne pas mettre les épreuves, encore acides par l'action du bain de virage, au contact de l'hyposulfite de soude pur. Il faut d'abord neutraliser l'acidité ⁽¹⁾ par le bicarbonate, le carbonate, ou mieux le sulfite de soude. Pour cela, on peut se contenter de remplacer le sel marin dans le lavage des épreuves qui suit le virage, par un des sels précédents (dans la proportion de 10^{gr} à 20^{gr} par litre environ).

On peut aussi ajouter simplement du sulfite de soude au bain de fixage; non seulement le pouvoir fixateur de ce bain est augmenté, mais cette addition permet d'éviter le lavage alcalin préalable: elle détruit entièrement l'acidité de l'épreuve, de telle sorte que celle-ci n'est plus aucunement exposée à jaunir ultérieurement, comme cela a lieu avec tous les bains de fixage acides ⁽²⁾.

Le meilleur bain de fixage que l'on puisse employer après le virage au platine est le suivant :

Hyposulfite de soude.....	100 à 150 ^{gr}
Sulfite de soude.....	50 à 100 ^{gr}
Sel marin.....	30 à 50 ^{gr}
Eau.....	1000 ^{cc}

Le fixage doit naturellement, comme toujours, être suivi d'un lavage abondant.

⁽¹⁾ Comme du reste après l'usage des bains d'or acidules aux acétates, benzoates, etc.

⁽²⁾ Voir p. 71.

II. — VIRAGES AUX MÉTAUX DU GROUPE DU PLATINE.

Bien que leur prix extrêmement élevé doive nécessairement en restreindre l'usage, il était intéressant de rechercher si l'on pourrait obtenir des virages aux métaux appartenant au groupe de platine, et ce que donneraient les bains fournis par chacun d'eux.

Me basant sur la théorie précédente du virage aux sels de platine, j'ai entrepris diverses expériences à ce sujet. Sans m'étendre sur les nombreux essais que j'ai pu réaliser, et bien que je croie que l'on puisse obtenir des résultats plus satisfaisants avec certains de ces métaux en employant des sels plus convenables ou mieux préparés, je donnerai les formules qui jusqu'ici m'ont paru le mieux convenir pour chaque virage en particulier, en indiquant ce que j'ai pu en obtenir. Quelques-uns d'entre eux sont très intéressants.

Virage au palladium. — Les sels doubles formés par le chlorure palladeux et les chlorures alcalins que j'ai pu me procurer tout préparés, n'ont donné aucun résultat en solution neutre, acide ou alcaline. On réussit mieux en les préparant au moment même de faire le bain de virage. Voici comment il faut procéder :

On prend :

Chlorure de palladium pur.....	1 ^{gr}
Chlorure de sodium.....	1 ^{gr}
Eau distillée.....	100 ^{cc}

On agite pendant quelques minutes. Si les sels ne se dissolvent pas immédiatement et qu'il se fasse un précipité brun, on chauffe légèrement dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce que la solution soit limpide; on ajoute 10^{gr} d'acide acétique, puis on complète le virage par l'addition de 400^{gr} d'eau distillée. Le liquide obtenu est fortement coloré en

jaune brun. Les épreuves à l'argent que l'on y introduit virent rapidement au noir, comme dans les bains de platine, mais on ne peut éviter qu'il se forme un chloropalladite d'argent jaune, qui rend les épreuves inacceptables. Elles redeviennent un peu plus blanches lorsqu'on les passe, avant de les fixer, dans une solution d'ammoniaque à 5 pour 100, mais elles restent toujours excessivement jaunes.

Virage au rhodium. — Les sels de rhodium ne m'ont donné que de mauvais résultats. Dans la solution

Chlorure de rhodium et de sodium.....	0 ^{sr} ,50
Acide acétique.....	2 ^{sr}
Eau distillée.....	100 ^{cc}

l'argent des épreuves prend lentement une teinte jaune-brique qui s'accroît encore au fixage. Avec certains échantillons, le papier lui-même prend une teinte jaune. Si l'on traite le sel de rhodium, à l'ébullition, par le tartrate neutre de sodium à poids égal, la solution ci-dessus, légèrement brune, devient presque incolore, mais donne des résultats analogues aux précédents.

La solution rose de sesquichlorure de rhodium ne produit pas un meilleur effet. —

Virage à l'iridium. — Beaucoup plus utilisable que le précédent, le virage à l'iridium présente ceci de particulier qu'il donne des tons violets presque semblables à ceux fournis par les virages usuels aux sels d'or.

Le chlorure double d'iridium ou de potassium fournit une solution jaune brun, qui, acidifiée, vire parfaitement, quoique lentement, les épreuves sur papier au chlorure d'argent. Lorsqu'on traite ce sel par le tartrate de sodium et la chaleur, la solution prend une teinte jaune-paille, et, si la proportion de tartrate n'est pas trop grande, le virage s'opère mieux; mais la différence est peu sensible. Voici la formule qui m'a paru la meilleure :

Eau distillée	100 ^{cc}
Tartrate neutre de sodium.....	0 ^{gr} , 15
Chlorure d'iridium et de potassium... ..	1 ^{gr} , 50

Faire bouillir pendant deux minutes, puis ajouter 400^{cc} d'eau distillée et 10^{gr} d'acide acétique.

Les épreuves virent lentement dans ce bain, mais les blancs restent très purs et l'on obtient de jolis tons violets très doux et très agréables.

Virage à l'osmium. — Les sels d'osmium m'ont fourni un virage dont l'effet est vraiment remarquable. Le bain se prépare d'après la même méthode que les précédents, en faisant une solution de chlorosmite alcalin acidifiée. La première formule que j'ai employée est la suivante :

Chlorosmite d'ammonium.....	2 ^{gr} , 50
Eau distillée.....	50 ^{cc}

Agiter jusqu'à dissolution complète et ajouter 1^{lit} d'eau distillée, puis 20^{gr} d'acide acétique cristallisable. Ce bain agit très irrégulièrement. Je suis parvenu depuis à de meilleurs résultats en remplaçant le chlorosmite par le chlorure d'osmium et d'ammonium jaune de Frémy. Pour le produit que j'ai fait préparer industriellement, j'ai choisi l'acide succinique pour acidifier le bain; je donne plus de douceur aux épreuves par l'addition de succinate de soude, et j'assure la conservation du bain par un peu de chlorate de potasse.

Voici exactement la formule employée :

Chlorure d'osmium ammoniacal jaune.....	1 ^{gr}
Chlorate de soude.....	0 ^{gr} , 04
Succinate de soude.....	4 ^{gr}
Acide succinique.....	12 ^{gr}

pour 1^{lit} de bain de virage.

Ce mélange se conserve très bien, ainsi que le bain lui-même, s'il est préparé exactement avec de l'eau dont la température ne dépasse pas 50° à 60°.

On obtient l'eau à cette température sans avoir de thermomètre, en faisant un mélange de parties égales d'eau froide et d'eau bouillante. On ajoute aussitôt le mélange ci-dessus, et, quelques minutes après, on plonge le flacon dans l'eau pour le refroidir rapidement.

Lorsqu'on introduit dans ce bain une épreuve à virer, elle change rapidement de couleur si elle a été faite sur un papier salé, et plus lentement si l'on fait usage de papier albuminé :

On voit d'abord apparaître une teinte brune de Sienne; puis, peu à peu, les parties de l'épreuve qui forment les demi-teintes de l'image deviennent d'un bleu azuré, à peu près semblable à la teinte des épreuves sur papier au ferro-prussiate, mais inaltérable dans l'hyposulfite de soude et dans les acides étendus.

Si on laisse le virage se continuer plus longtemps, la teinte terre de Sienne finit par disparaître, tandis que la couleur bleue gagne peu à peu toute l'étendue de l'image. En ayant soin de n'opérer qu'à la lumière diffuse, les blancs restent parfaitement purs.

Mais si, au lieu de laisser les épreuves dans le bain jusqu'à ce qu'elles soient devenues entièrement bleues, on les retire au moment où cette nuance commence seulement à poindre sous le ton ocre des grandes ombres, on observe que, lorsqu'après le lavage ordinaire, on les porte dans un bain de fixage, il semble qu'elles continuent à virer; le bleu s'étend davantage, et l'on obtient des photographies présentant, outre la couleur blanche du papier, deux tons tout différents, brun léger dans les parties foncées, et bleu dans les demi-teintes de l'image.

Sous l'influence de diverses causes, et notamment lorsque le bain contient des acides minéraux, les demi-teintes, au lieu de venir bleues, apparaissent *violettes*. Le contraste des teintes est alors moins accentué, l'effet produit par l'épreuve terminée est aussi moins agréable. J'ai également reconnu que l'on arrive à obtenir régulièrement les demi-teintes d'un bleu pur en ajoutant au bain de fixage du sul-

fite de soude. On emploiera donc pour celui-ci exclusivement la formule suivante :

Hyposulfite de soude	100 ^{gr}
Sulfite de soude	50 ^{gr}
Eau.....	1000 ^{cc}

On peut préparer des virages composés à l'osmium et au platine, et obtenir des teintes encore plus variées. Mais le sel d'osmium étant très instable en solution acide, tous les bains de virage qu'il peut fournir ne se conservent que fort peu de temps lorsqu'on en a fait usage.

Virage au ruthénium. — Le sesquichlorure de ruthénium se dissout facilement en présence d'une petite quantité de chlorure de sodium. Cette solution m'a fourni un virage dont l'effet semble intermédiaire entre celui des virages au rhodium et à l'osmium, je n'ai pu cependant obtenir un notable changement de teintes des épreuves avec ce bain. En y laissant celles-ci suffisamment, on arrive à un ton ocré peu différent de celui de ces épreuves non virées, mais avec une très légère teinte bleuâtre dans les parties peu ombrées. Peut-être même cette action est-elle due à de petites quantités d'osmium contenues dans l'échantillon que j'ai pu me procurer. Voici la formule dont je me suis servi :

Sesquichlorure de ruthénium	2 ^{gr}
Chlorure de sodium	2
Eau distillée.....	100 ^{cc}

Faire chauffer modérément et ajouter goutte à goutte une solution de tartrate neutre de sodium à 10 pour 100 jusqu'à ce que la teinte verte du liquide soit devenue brun pâle. Compléter 1^{lit} de bain de virage avec quantité suffisante d'eau et acidifier convenablement.

Mélange des virages précédents. — Les virages au platine, au palladium et à l'osmium agissant également en solu-

tions acides, on peut mélanger les divers bains et obtenir ainsi des effets très variés.

Mais, bien que cela n'ait qu'une importance théorique, nous devons noter que, dans l'état actuel de nos connaissances, il ne semble pas possible de faire des mélanges satisfaisants du virage au platine avec les virages à l'or, l'or étant entièrement précipité par les sels platineux, qui passent au maximum.

APPENDICE.

VIRAGES DIVERS.

Nous n'avons étudié jusqu'ici que le virage des épreuves positives aux sels d'argent, obtenues par noircissement direct, sur papier ou sur verre, au moyen des métaux nobles, or, platine, etc.

Il nous reste à examiner rapidement divers procédés moins pratiques ou moins usuels, tels que le virage des papiers à l'argent avec des métaux différents des précédents, et les changements de coloration que l'on cherche parfois à obtenir pour les épreuves sur papier au ferro-prussiate.

Nous aurons aussi à voir, au moins succinctement, quelques procédés de coloration qui peuvent être utiles pour certains phototypes, ainsi que diverses méthodes suivies lorsque l'on désire changer la teinte des épreuves ou même des clichés obtenus par développement, aux émulsions de chlorure ou de bromure d'argent, positifs sur papier émulsionné ou négatifs ordinaires.

Virage au bismuth. — En 1863, M. E. Balsamo, professeur de Chimie et de Physique à Lecce (Italie), a adressé à la *Société française de Photographie* une Note (*) dont voici les principaux passages :

« A la suite de plusieurs expériences, j'ai observé que les

(*) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. IX, p. 332.

sels de bismuth, et surtout le nitrate, donnent une teinte vigoureuse et agréable que l'on peut comparer à celle de l'écorce de châtaigne, avec de la profondeur dans les ombres et de la transparence dans les demi-teintes. Le nitrate de bismuth n'est pas entièrement soluble dans l'eau, et par suite, le bain étant faible, il faut y faire séjourner longtemps les épreuves. Elles sont alors tant soit peu altérées dans les demi-teintes.

» Cependant avec le nitrate seul et quelques précautions, j'ai obtenu un beau virage, comme le prouvent les épreuves que je mets sous vos yeux, obtenues en 1861.

» Pour éviter cet inconvénient, j'y ajoute de l'acide acétique, lequel dissout le sous-sel formé. Le bain d'acéto-nitrate de bismuth respecte les détails, quelle que soit leur finesse; il révèle souvent les parties restées latentes. Il offre une variété de teintes Havane allant de la partie foncée à la plus claire, imitant les pastels de fantaisie des cartons de l'école bolonaise. »

Ce curieux procédé méritait d'être examiné. Tout d'abord j'ai pensé que le changement de coloration des épreuves ainsi traitées devait être attribué uniquement à une sulfuration, produite par l'acidité, transportée par l'épreuve du bain de fixage dans le fixateur à l'hyposulfite, probablement employé par M. Balsamo.

Dans ce cas, les blancs devaient se trouver altérés. C'est ce qui arrive, en effet, lorsqu'on fixe directement une épreuve mal lavée et ainsi virée.

Mais si, pour éviter cette sulfuration, on lave cette épreuve soigneusement et qu'au lieu de la fixer dans l'hyposulfite de soude seul, on emploie le fixateur alcalin (hyposulfite additionné de sulfite de soude), ou lorsqu'on lave simplement les épreuves dans une solution de sulfite de soude avant de les fixer, non seulement les blancs restent très purs, mais on obtient encore les modifications de teintes indiquées par M. Balsamo. Du reste, ces modifications se produisent dans le bain de virage lui-même.

Bien qu'on ne puisse admettre *a priori* la réduction des sels de bismuth par l'argent métallique, ces résultats assez inconstants n'en sont pas moins intéressants. Il faut seulement remarquer que le changement de coloration s'accroît surtout au fixage, et que les détails de l'image sont toujours un peu rongés.

J'ai expérimenté diverses formules, notamment en ajoutant de la glycérine, qui jouit de la propriété d'empêcher la précipitation des sels de bismuth par l'eau. Mais le résultat a été moins régulier qu'en employant la formule suivante, qui ne renferme que les produits indiqués par le professeur italien :

Azotate acide de bismuth.....	20 ^{gr}
Acide acétique.....	100 ^{cc}
Eau distillée, quantité suffisante pour 1 ^{lit} .	

Mélangez dans l'ordre indiqué et filtrez. L'épreuve doit rester trois ou quatre heures dans ce bain. Puis on la lave et on la fixe au bain alcalin (*voir* p. 79).

Virage au bichlorure de mercure. Virage en rouge carminé. — Il y a quelques années, j'eus l'occasion de terminer des épreuves qui, ayant été oubliées pendant très longtemps dans un tiroir après leur impression, étaient devenues entièrement jaunes.

Le virage à l'acétate de soude que j'employais à ce moment, puis le fixage ordinaire à l'hyposulfite ayant été impuissants à faire disparaître la teinte jaunâtre, j'essayai d'obtenir une décoloration plus parfaite des blancs en passant les épreuves fixées et bien lavées dans un bain très étendu de sublimé corrosif.

Les blancs de mes épreuves redevinrent en effet parfaitement purs, mais j'obtins en même temps un résultat inattendu : le ton pourpre violet qu'elles avaient se modifia d'une façon considérable, et, lorsqu'elles furent séchées après un nouveau lavage, elles présentèrent une teinte san-

guine carminée qu'elles ont très bien conservée jusqu'ici (1).

De nouveaux essais exécutés récemment ont été assez satisfaisants. Pour réussir, il faut prendre des épreuves assez fortement tirées, on les vire à un bain d'or quelconque, on les fixe, puis on les lave à fond. On les plonge ensuite dans la solution suivante :

Bichlorure de mercure.....	0 gr,25
Sel marin.....	5
Eau distillée.....	1 lit

où on les laisse jusqu'à ce que le ton soit suffisamment modifié. Il ne faudrait pas augmenter, mais plutôt diminuer la proportion de bichlorure indiquée ci-dessus, car, avec une trop grande quantité de ce sel, les détails de l'image pourraient être rongés.

Voici également un procédé de virage qui ne semble pas avoir été suivi beaucoup. Il se trouve incomplètement décrit dans un brevet pris en Amérique en 1861, et dont je citerai, à titre de curiosité, l'extrait suivant (2) :

« La préparation ou solution brevetée pour le virage des épreuves photographiques est composée de sublimé corrosif, d'acide tartrique, de sel de soude (?), d'acide chlorhydrique et d'eau distillée. Cette solution, après avoir été bien mélangée, est abandonnée au repos, puis filtrée; elle est ensuite prête à être employée. L'épreuve, au sortir du châssis, est passée dans le bain de virage, puis plongée immédiatement dans l'eau claire où elle subit un léger rinçage. Il faut avoir soin de bien laver l'épreuve avant de la passer au bain fixateur. »

(1) Depuis cette époque j'ai appris, en compulsant les ouvrages, que ce procédé avait déjà été indiqué jadis par M. le vicomte de Vigier. (*Chimie photographique* de BARESWILL ET DAVANNE, 1861, p. 277).

(2) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. VII, p. 52.

Rappelons ici qu'il est très facile de transformer en positifs d'un blanc de porcelaine très beau les négatifs ordinaires au gélatinobromure. Il suffit de les placer dans une solution de sublimé jusqu'à ce qu'ils soient entièrement blanchis. On les place ensuite sur un fond noir. Pour que le résultat soit réellement beau, il faut que le cliché soit à la fois très intense et d'une transparence parfaite dans ses parties claires : on y arrive en le développant à l'hydroquinone et en ajoutant beaucoup de bromure au révélateur.

Virage en rouge. Virage en bleu. — Le Dr Ringrose-Atkins a communiqué à la Société Photographique d'Irlande, en 1890, un procédé de coloration des épreuves histologiques sur papier aristotypique, qui n'est autre que celui que nous trouverons plus loin appliqué par Hermann Selle, en 1866, au virage et au renforcement des phototypes obtenus par développement. Le professeur Scott a appliqué le même procédé de coloration aux positifs pour projections.

On lave complètement l'épreuve préalablement fixée, et, après l'avoir passée dans une solution d'alun pour éliminer toute trace d'hyposulfite, on la plonge dans un bain de ferricyanure de potassium à 2 pour 100 environ. L'image disparaît presque entièrement par suite de sa transformation en ferricyanure d'argent; on lave soigneusement pour éliminer le ferricyanure de potassium libre, et l'on passe l'épreuve dans une solution de nitrate d'urane à 5 ou 10 pour 100, où l'image réapparaît en rouge.

En remplaçant la solution de nitrate d'urane par une solution étendue de perchlorure de fer, l'image réapparaît en bleu opaque par suite de la formation de bleu de Prusse. On la rend plus transparente en dissolvant le chlorure d'argent formé, par un bain d'hyposulfite de suède.

On peut aussi passer simplement l'épreuve dans un mélange de deux solutions de ferricyanure de potassium et de sel d'urane; on arrive au même résultat que précédemment : les détails de l'image sont même mieux conservés. Ce pro-

cédé est applicable à tous les papiers sensibles à l'argent; mais il faut beaucoup de soin pour que les blancs restent bien purs.

Virages lunaires. — Nous devons également dire quelques mots d'un procédé de coloration des épreuves qui n'est aucunement un virage, bien qu'on le désigne souvent ainsi, car il ne peut donner que des épreuves uniformément teintées.

Ce procédé consiste à ajouter simplement au bain de virage ordinaire des *couleurs d'aniline* appropriées. Mais il n'est pas nécessaire d'employer la substance colorante avec le bain de virage même; on peut se contenter de passer simplement les épreuves à colorer dans une solution aqueuse de la couleur d'aniline choisie, celle-ci se fixe sur la matière organique de l'épreuve.

Les proportions à employer pour faire la solution peuvent varier selon l'effet que l'on désire obtenir. En général, 5^{gr} à 10^{gr} par litre d'eau sont suffisants. On emploie surtout le vert d'aniline pour avoir des effets de nuit. Le rouge ainsi que le violet d'aniline donnent aussi de fort jolies teintes, recherchées pour certaines épreuves.

VIRAGE DES POSITIFS ET DES NÉGATIFS OBTENUS PAR DÉVELOPPEMENT.

Virage par dorure. — Le virage aux sels d'or des phototypes et photocopies obtenus par développement se fait avec beaucoup moins de facilité que le virage des photocopies par noircissement direct. On ne réussit pas avec les virages simples usuels, mais on parvient cependant à changer leur teinte par les bains de virage contenant de l'hyposulfite de soude et des sulfocyanures. Dans tous les cas, l'action est très lente et demande généralement plusieurs heures.

On arrive, par exemple, à faire virer vers les nuances bleues les clichés ordinaires au gélatinobromure, de même que les positifs préparés avec les mêmes plaques, en les plongeant, après leur fixation à l'hyposulfite de soude, dans le bain suivant :

Hyposulfite de soude.....	100 ^{gr}
Sulfocyanure d'ammonium.....	10
Acétate de soude.....	20
Alun.....	30
Sel marin.....	50
Eau distillée.....	1000 ^{cc}

Ajouter peu à peu en agitant :

Chlorure d'or.....	2 ^{gr}
Eau distillée.....	20

L'addition de sel marin facilite beaucoup le virage, qui demande toujours plusieurs heures. On peut supprimer l'acétate de soude, mais, dans ce cas, il faut laisser déposer le précipité de soufre qui se forme avant d'ajouter le chlorure d'or.

Le même bain peut être utilisé avec succès pour les épreuves positives destinées aux projections ainsi que pour les phototypes au collodion.

D'après M. Burgen ⁽¹⁾, ceux-ci virent très facilement avec une simple solution de chlorure d'or seul, contenant de 1^{er} à 5^{es} de ce sel par litre, lorsqu'ils ont été développés avec un révélateur alcalin (acide pyrogallique) et *fixés au cyanure de potassium*.

En 1879, M. William Brooks ⁽²⁾ a conseillé un traitement semblable pour les mêmes épreuves positives sur collodion; il développe également à l'acide pyrogallique, puis fixe au cyanure de potassium à 4^{es} pour 100. Mais, au lieu de virer ses épreuves aux sels d'or, il les traite par un bain contenant

(1) *Photographic news*, July 24, 1868.

(2) *Bulletin de la Société française de Photographie*, 1880, p. 45.

environ 1^{er} de bichlorure de platine dans 1^{lit} d'eau, où elles prennent tous les tons désirables, depuis le pourpre jusqu'au noir ardoisé (*). On peut arrêter le virage au ton que l'on préfère.

Rappelons aussi que, dès 1855, Leachman avait conseillé de préférer le cyanure de potassium à l'hyposulfite de soude, pour le fixage des négatifs destinés à être renforcés par le bain d'or acide de Legray (*).

Ces divers procédés peuvent aussi être utilisés avec les plaques pour projections au gélatinochlorure. Le virage fixateur ci-dessus est employé avec succès pour avoir des tons violets purs.

Pour obtenir les tons noirs, on passe les épreuves dont la teinte n'est pas satisfaisante dans le bain suivant :

Eau.....	1000 ^{cc}
Sulfocyanure d'ammonium.....	20 ^{gr}
Alun.....	30
Carbonate d'ammonium.....	1
Chlorure d'or.....	0,50

Le fixage se fait comme à l'ordinaire.

Lorsqu'on cherche des tons bleuâtres, on fait usage du bain ci-dessous :

Sulfocyanure d'ammonium.....	20 ^{gr}
Hyposulfite de soude.....	0,50
Eau.....	1000 ^{cc}
Chlorure d'or.....	0 ^{gr} ,25

Il est bon de préparer ce bain un ou deux jours à l'avance. Le fixage doit être exécuté à part. J'ai pu voir des plaques diapositives Perron, virées à fond dans ce bain, qui présentaient une teinte bleu de Prusse parfaitement nette. Le bain

(*) Grâce à la petite quantité de cyanure de potassium restant dans le corps de l'épreuve, le bichlorure de platine est ramené au minimum, et l'épreuve n'est pas rongée.

(*) *Bulletin de la Société française de Photographie*, 1855, p. 312.

précédent, sans addition d'hyposulfite de soude, est également recommandé pour le virage des épreuves sur papier au gélatinobromure. Plus il y a de sulfocyanure, plus la coloration obtenue est bleuâtre.

Virages par réactions chimiques. — 1° *Par le développement.* — Nous venons de voir comment on peut changer la teinte d'une épreuve pour projection par le virage aux sels d'or. Mais nous devons observer qu'il est très facile d'éviter ce virage en modifiant simplement le temps de pose, lors de l'exposition à la lumière. Cette remarque est due à M. Molteni, qui montra le premier que les plaques au chlorure d'argent, développées généralement à l'hydroquinone ou à l'ictonogène dans un bain assez fortement bromuré, prennent :

Des tons *rouges* avec les poses longues,
Des tons *rouges-bruns* avec les poses moins longues,
Et des tons *noirs* avec les poses courtes.

On a également cherché à modifier le ton des épreuves sur papier au gélatinobromure d'argent en employant le révélateur au fer additionné de chlorure de potassium. Voici le bain employé.

SOLUTION A.

Eau.....	1000 ^{cc}
Oxalate de potasse.....	330 ^{gr}

SOLUTION B.

Eau.....	500 ^{cc}
Sulfate de fer.....	24 ^{gr}
Acide citrique.....	2
Bromure de potassium.....	2

SOLUTION C.

Eau.....	1000 ^{cc}
Chlorure de potassium.....	130

Après exposition suffisante de l'épreuve, on la fait tremper dans l'eau, puis on la développe avec :

Solution A	200 ^{cc}
» B.....	50
» C.....	50

Plus on ajoute de solution C, plus le ton brun est accentué.

2° *Virage au ferricyanure d'urane et au bleu de Prusse.*

— Le procédé ci-dessous a été donné par M. Hermann Selle en 1866 (*). Il est employé non seulement pour changer la teinte des positifs au gélatinobromure, au gélatinochlorure, etc., obtenus par développement, mais aussi comme renforçateur, par suite de la teinte particulière qu'il permet de donner aux clichés. Nous avons vu qu'on l'avait également appliqué aux épreuves positives sur papier.

On prépare les solutions suivantes :

A	{ Eau.....	500 ^{cc}
	{ Acide acétique.....	25 ^{sr}
	{ Ferricyanure de potassium.....	2 , 50
B	{ Eau.....	500 ^{cc}
	{ Acide acétique.....	25 ^{sr}
	{ Nitrate d'urane.....	2 , 50

Ces proportions n'ont rien d'absolu; on peut les faire varier sans inconvénients. Il faut seulement conserver les deux solutions en flacons séparés, car le mélange s'altère rapidement.

L'épreuve ou le cliché ayant été développés avec un révélateur alcalin (le développeur au fer causerait des taches s'il n'était pas complètement éliminé), puis ayant été fixés et parfaitement débarrassés de l'hyposulfite de soude, sont traités par un mélange de parties égales des deux solutions A et B; on les laisse dans ce bain jusqu'à ce qu'ils aient atteint la coloration que l'on désire, puis on lave abondamment.

(*) *British Journal of Photography*, 4 may, 1866.

On obtient ainsi des tons variant du *brun sépia* au *jaune rouge*.

On peut aussi traiter successivement le phototype par le bain A, jusqu'à ce qu'il soit transformé en positif jaune, puis par le bain B, qui l'amène au ton voulu. Mais, dans ce cas, il est bon de faire les bains plus concentrés, en n'employant seulement que 100^{re} d'eau pour les proportions ci-dessus. Je suis arrivé à modifier encore la gamme des tons fournis par ce procédé en ajoutant à la solution d'urane du perchlorure de fer en quantité égale à celle du nitrate d'urane employé. La solution de perchlorure seule, employée après le traitement au ferricyanure de potassium, aurait donné une coloration bleu de Prusse : le mélange de nitrate d'urane et de perchlorure de fer fournit des tons particuliers fort agréables.

On supprime parfois l'acide citrique des formules précédentes.

3° *Virage au bichlorure de mercure*. — Le bichlorure de mercure est aussi employé pour transformer en tons chauds le ton noir froid des épreuves au gélatinobromure. On sait qu'il est employé de même comme renforçateur.

Après l'élimination complète de l'hyposulfite de soude, on fait blanchir l'épreuve dans une solution de sublimé corrosif à 4 ou 5 pour 100; on la lave ensuite soigneusement et on la passe dans une solution de sulfite de soude à 25 pour 100, c'est-à-dire saturée de ce sel et additionnée d'une petite quantité de bromure de potassium.

On obtient ainsi de beaux tons *noirs*.

Pour avoir des tons plus chauds, on diminue un peu la proportion de sulfite de soude, et l'on ajoute davantage de bromure de potassium, ou bien on remplace la solution de sulfite de soude par une solution de carbonate de potasse.

4° *Virage au bromure de cuivre*. — On plonge le phototype dans le bain suivant où on le laisse blanchir entièrement :

Bromure de potassium.....	2 ^{sr}
Sulfate de cuivre.....	2
Eau.....	100 ^{cc}

On le lave ensuite abondamment, et on le passe dans un second bain de :

Ammoniaque.....	10 ^{sr}
Eau.....	100 ^{cc}

où il prend une teinte *brun-chocolat*. Ce procédé est peu employé.

5° *Virage à l'iode et à l'antimoine*. — Le procédé ci-dessous a été conseillé pour le renforcement des clichés, par Carey Lea en 1865. Il donne aux phototypes noirs une teinte *écarlate* prononcée.

On plonge d'abord la plaque dans une solution d'iode telle que la suivante :

Teinture d'iode.....	5 ^{sr}
Iodure de potassium.....	1
Eau.....	100 à 200 ^{cc}

Lorsque l'image est devenue entièrement jaune, on lave et l'on passe la plaque dans une solution de sel de Schlippe à 2 ou 3 pour 100. Le sel de Schlippe est un sulfure double d'antimoine et de sodium. Ce produit ne se conservant pas très bien, et ne se trouvant pas partout, j'ai cherché à le remplacer et j'y suis parvenu très simplement.

Il suffit, en effet, d'ajouter un peu de kermès, que l'on peut se procurer dans toutes les pharmacies, à une solution étendue de soude caustique, pour obtenir un liquide donnant les mêmes résultats que le sel de Schlippe. On prendrait par exemple :

Kermès minéral.....	1 ^{sr}
Eau.....	100 ^{cc}
Soude caustique.....	2 à 5 ^{sr}

En faisant chauffer légèrement cette solution, elle devient limpide. Mais on peut se contenter de la filtrer, ou employer

le liquide trouble fait par simple mélange à froid : la poudre de kermès restée sur la plaque après le virage est entraînée par le lavage qui doit suivre.

Virage des épreuves au ferro-prussiate. — Dès la création du papier au ferro-prussiate, on a cherché à transformer en images noires les épreuves bleues obtenues avec ce papier. Voici le procédé indiqué par M. Marion en 1863 (1) :

« Pour faire virer au noir l'épreuve bleue, on la plonge dans une dissolution de potasse caustique pure à l'alcool de 1^{er} de potasse pour 300^{es} d'eau. L'épreuve reste dans ce bain jusqu'à ce que la couleur bleue ait passé au jaune. Cette transformation se produit en une ou deux minutes. On lave bien à l'eau ordinaire pure, on verse sur le dessin jaune une petite quantité de la dissolution alcoolique suivante :

Alcool à 40 ^{es}	100 ^{es}
Acide gallique.....	8 ^{es}

» En quelques secondes on voit le dessin jaune passer au noir d'encre et acquérir une grande vigueur; l'épreuve est séchée sans laver. Elle est virée et fixée. »

On peut remplacer la solution d'acide gallique par une dissolution de tanin à 4 ou 5 pour 100.

Depuis, divers procédés analogues ont été conseillés.

Parfois on plonge d'abord l'épreuve bleue dans une solution étendue de tanin, acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on la rince et on la passe dans une solution de potasse caustique à 1^{er} ou 2^{es} par litre, jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte rouille; on la rince de nouveau et on la plonge dans un nouveau bain contenant 3 ou 4 gouttes d'acide chlorhydrique pour 100^{es} d'eau. On a ainsi des tons *pourpres bruns*.

(1) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. IX, p. 215.

M. R. Gauthier, à Cherbourg, opère autrement. On plonge l'épreuve dans une solution d'ammoniaque étendue (1^{re} d'ammoniaque pour 100^{cc} d'eau), pendant deux à quatre minutes, jusqu'à ce qu'elle soit complètement décolorée; on la rince alors, et on la laisse jusqu'à ce qu'elle ait le ton voulu. Il faut généralement douze heures pour y arriver. Si, au bout de ce temps, la couleur n'est pas assez foncée, on active l'opération en ajoutant au bain quelques gouttes d'ammoniaque. Les tons obtenus rappellent beaucoup les dessins à la *sépia*.

M. Paul Roy, professeur à Alger, a donné un procédé très original.

On fait dissoudre

Borax.....	75 ^{gr}
------------	------------------

dans

Eau.....	1 ^{lit}
----------	------------------

On ajoute de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que la solution soit faiblement acide, puis quelques gouttes d'ammoniaque pour la ramener à une légère réaction alcaline. On ajoute alors 10^{gr} de cachou rouge brut, et l'on abandonne la solution à elle-même en l'agitant de temps à autre.

Pour se servir de ce bain, qui se conserve fort longtemps, il suffit d'y plonger l'épreuve bleue pendant un temps variant de une à quelques minutes, selon la nuance que l'on veut obtenir; on lave ensuite à plusieurs eaux. Les images ainsi traitées sont comparables aux bonnes épreuves sur papier albuminé.

Les épreuves bleues aux sels de fer, obtenues par développement, peuvent également être virées au brun comme les précédentes, et par les mêmes procédés. On les lave d'abord à l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide azotique. On les passe dans un bain de potasse caustique étendu ou de carbonate de soude, puis dans la solution d'acide gallique ou de tanin à 2 pour 100, où elles prennent un ton noir terne, que l'on ravive au moyen d'un bain d'eau acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on lave et l'on fait sécher. On donne du

brillant aux épreuves noires obtenues en les passant dans une solution de 3^{es} d'alun et 10^{es} de gomme arabique pour 100^{es} d'eau.

Enfin on peut transformer la couleur bleue des épreuves au ferro-prussiate en diverses teintes, verte, feuille-morte, en passant ces épreuves dans des solutions de soude caustique, de bichromate de potasse, d'acétate de plomb, etc. En employant d'abord soit l'une, soit l'autre de ces solutions, on arrive à obtenir des tons très variés.

PAPIERS VIREURS.

Je dois donner ici quelques indications sur une variété de papiers sensibles que j'ai très longuement étudiés, et dont je n'ai pas encore fait connaître les procédés de fabrication. Le cadre du présent Ouvrage ne me permet pas d'entrer dans les détails des très nombreuses expériences que j'ai dû effectuer. Aussi me bornerai-je à indiquer sommairement les résultats acquis.

Ces papiers appartiennent à deux genres bien distincts :

1^o Ceux qui *virent réellement*, par un simple fixage à l'hypo-sulfite de soude. Ce sont les papiers au chlorure d'or ou au chlorure d'iridium. Je n'ai pas expérimenté suffisamment ceux aux autres métaux nobles pour les rendre utilisables. Du reste, leur prix élevé m'a empêché de chercher à faire entrer ces papiers dans la pratique.

2^o Ceux qui *semblent virer* après le fixage, en prenant le ton photographique par le fait d'un artifice consistant à introduire divers sels dans le bain de salage. Je désigne ceux-ci sous le nom de : papiers *iso-vireurs*.

Papier sensible au chlorure d'or. — En principe, il suffit, pour obtenir un papier vireur, de préparer le papier sensible exactement d'après les méthodes usuelles, mais en ajoutant à la solution de chlorure qui constitue le bain de salage, ou

qui entre dans l'émulsion, une certaine quantité de chlorure d'or. Pour les papiers albuminés, on ajoute le sel, en même temps que le chlorure, à l'albumine elle-même. Lorsqu'on sensibilise ensuite sur la solution d'azotate d'argent, il se forme, simultanément avec le chlorure d'argent, un *oxychlorure d'or* qui se précipite, intimement uni à lui. De cette façon, lorsqu'après exposition à la lumière sous un cliché, on porte l'image obtenue dans le bain fixateur, le virage de celle-ci se produit naturellement en même temps que le fixage.

Pour nous en tenir seulement aux papiers sensibles mats, dits papiers salés, il suffit donc d'ajouter le chlorure d'or au bain de salage.

On peut prendre par exemple, comme je l'ai fait d'abord :

Chlorure d'or.....	3 ^{gr}
Chlorure de sodium.....	30
Eau distillée.....	1 ^{lit}

Une feuille de papier Rives est plongée dans ce bain pendant une ou deux minutes, séchée rapidement, puis sensibilisée aussitôt pendant deux ou trois minutes sur le bain d'argent suivant :

Nitrate d'argent.....	150 ^{gr}
Eau distillée.....	1000 ^{cc}
Ammoniaque.....	20 gouttes.

Aussitôt qu'il est sec, le papier peut être employé. On peut aussi le conserver en le faisant alors flotter pendant cinq minutes sur un bain conservateur composé de :

Acide citrique.....	20 ^{gr}
Citrate de soude.....	30
Eau.....	1 ^{lit}

Mais ce papier s'altère rapidement après le salage, si l'on tarde un peu à le sensibiliser.

On obtient de meilleurs résultats avec la formule suivante, qui contient l'or au minimum :

Chlorure d'or brun.....	2 ^{sr} , 50
Chlorure de sodium.....	25
Solution de potasse caustique au $\frac{1}{20}$	50
Eau distillée, quantité suffisante pour.....	1 ^{lit}

Cette solution est légèrement alcaline.

On la porte à l'ébullition jusqu'à ce qu'elle soit décolorée et l'on filtre. On peut remplacer la potasse caustique par le double de bicarbonate de potasse. On prendrait alors :

Chlorure d'or.....	2 ^{sr} , 50
Chlorure de sodium.....	25
Solution de bicarbonate de potasse au $\frac{1}{20}$..	100
Eau distillée, quantité suffisante pour.....	1 ^{lit}

On peut aussi préparer un bain de salage bien neutre en remplaçant la potasse ou son bicarbonate par 10^{sr} de craie en poudre, ou par une proportion convenable d'un sel alcalin quelconque, le benzoate de soude, par exemple. On fait bouillir comme ci-dessus, jusqu'à ce que le bain soit décoloré, et on le filtre. Il peut alors être employé.

[NOTA. — Ces bains ne doivent pas précipiter par l'ammoniaque ou les sels ammoniacaux, ne pas se colorer par l'addition de bromure alcalin, et donner, avec le nitrate d'argent, un précipité très blanc au moment de sa formation. Ces réactions caractérisent les sels d'or au minimum.]

Le papier salé sur l'un de ces bains doit être ensuite sensibilisé et traité comme il est dit plus haut. Cependant on emploiera de préférence le bain sensibilisateur suivant, qui donne un papier de meilleure conservation.

Nitrate d'argent.....	120 ^{sr}
Eau distillée.....	1 ^{lit}
Azotate d'ammoniaque.....	20 ^{sr}

Ajouter alors :

Ammoniaque liquide.....	5 ^{sr}
-------------------------	-----------------

Ce bain ne précipite pas, et le papier sensibilisé reste

presque blanc. (La teinte légèrement jaune du papier au chlorure d'or disparaît du reste au fixage.)

Dans tous les cas, il suffit de plonger directement les épreuves obtenues avec ces papiers dans un bain de fixage à l'hyposulfite de soude ou aux sulfocyanures pour obtenir, en même temps que le fixage, un virage parfait et de fort jolis tons. On lave ensuite simplement à l'eau courante.

Ces papiers sont d'un prix trop élevé pour pouvoir entrer dans la pratique courante. De plus, comme il est nécessaire de les traiter par un bain acide pour les conserver longtemps, on ne peut songer, si l'on veut avoir des épreuves qui ne jaunissent pas, à les traiter simplement par le bain d'hyposulfite de soude : il faut ajouter à celui-ci du sulfite de soude pour l'alcaliniser, et alors le virage se fait mal.

Mais on obtient des tons magnifiques et des épreuves se conservant très bien, en fixant celles-ci au sulfocyanure. On emploierait donc le bain de fixage suivant :

Sulfocyanure d'ammonium	300 ^{gr}
Eau distillée.....	1 ^{lit}

qui donnerait toute satisfaction. Si le virage se faisait mal, on pourrait, SANS INCONVÉNIENT, ajouter à ce bain un peu d'acide citrique.

Papier au chlorure d'iridium. — On obtient également un papier vireur aux sels d'iridium en ajoutant au bain de salage du chlorure d'iridium au lieu de chlorure d'or. On plonge d'abord le papier dans :

Chlorure de sodium	30 ^{gr}
Chloridite de potasse	5
Eau distillée.....	1 ^{lit}

On fait sécher, puis on sensibilise et l'on conserve le papier comme ci-dessus (p. 38).

Le papier sensible obtenu se conserve très bien. Fixé simplement à l'hyposulfite de soude, il vire régulièrement et

donne de très beaux tons, un peu différents de ceux que l'on obtient avec le papier au chlorure d'or. Mais les épreuves s'altèrent à la longue, comme toutes celles qui sont fixées dans des bains acides. Ce papier se fixe *sans virer* dans les bains de sulfocyanures ordinaires, ce qui permet de le distinguer facilement du papier au chlorure d'or.

NOTA. — Un vieux proverbe dit qu'il n'y a rien de nouveau sous le soleil. Je croyais en effet avoir été le seul à m'occuper des papiers aux sels d'or, lorsque, dans les recherches nécessitées par le présent Ouvrage, j'ai trouvé qu'on avait déjà cherché à en réaliser de semblables.

En 1864 (*) M. Hennach, qui lui-même en attribue la priorité à M. Maconochie, indiqua la formule suivante :

1° Faire flotter le papier dans un bain de

Chlorure d'or.....	3 ^{gr} ,88
Chlorure d'ammonium.....	7 ,76
Eau.....	620 ^{cc}

[Notons que cette formule est défectueuse, car les sels ammoniacaux précipitent rapidement les sels d'or au maximum : il serait préférable d'employer le chlorure de sodium.]

2° Après séchage, on sensibilise sur le bain suivant :

Nitrate d'argent.....	77 ^{gr} ,6
Eau distillée.....	466 ^{cc}
Ammoniaque : quantité suffisante pour redissoudre le précipité qui se forme.	
Eau, quantité suffisante pour compléter.....	620 ^{cc}

Ce papier se conserve trois ou quatre jours. On tire les épreuves et on les fixe dans

Eau.....	620 ^{cc}
Hyposulfite de soude.....	155 ^{gr}
Iodure d'argent.....	0 ,305
Solution sensibilisatrice d'ammonio-citrate d'argent ci-dessus.....	31

(*) Bulletin de la Société française de Photographie, t. X, p. 184.

Ce bain de fixage est alcalin; il doit sentir fortement l'ammoniaque. Il paraît que (malgré la présence du sel d'argent ajouté et malgré l'âge du fixateur qui sert très longtemps) les épreuves ainsi obtenues se conservent très bien. Je n'ai pas expérimenté ce procédé, mais je crois ce résultat fort possible, grâce à l'alcalinisation du bain de fixage par l'ammoniaque.

Papiers iso-vireurs. — J'ai donné ce nom aux papiers sensibles à l'argent ne contenant pas de sels d'or, d'iridium ou de platine, et susceptibles de prendre le ton photographique sans virage et après le fixage ordinaire, par simple séchage ou par l'action d'une chaleur modérée. On arrive à ce résultat en ajoutant au bain de salage divers sels, qui sont ordinairement des réducteurs.

En règle générale, les tons que l'on obtient ainsi se rapprochent beaucoup des tons obtenus si l'on supprime les chlorures du bain de salage, c'est-à-dire si l'on sale le papier avec le sel réducteur seul avant de sensibiliser au nitrate d'argent. Le chlorure que l'on ajoute à ce salage a donc surtout pour but d'augmenter la rapidité du tirage.

Nous avons vu que, dans les premiers années de la Photographie, alors qu'on ne connaissait pas le virage aux sels d'or, on avait déjà cherché à obtenir différents tons en ajoutant au bain de chlorure divers sels organiques.

Les tartrates donnent de fort jolis tons pourpres rosés. Les citrates, les succinates et les oxalates donnent des tons analogues, mais un peu différents. On peut préparer divers mélanges de ces sels, et obtenir ainsi de fort jolies épreuves. Je citerai par exemple les tons pourpre-sépia, obtenus avec la formule suivante :

Chlorure de sodium	10 gr
Benzoate de soude.....	20
Oxalate neutre de potasse	20
Eau distillée.....	1 lit

Le papier salé sur ce bain est ensuite sensibilisé sur un

bain d'argent à 12 pour 100 et employé peu de jours après sa préparation. Il se conserve mieux si on le fait flotter, lorsqu'il est sec, sur une solution semblable à la précédente, mais ne contenant pas de chlorure.

Le papier suivant donne aussi de jolis résultats. On plonge la feuille pendant une ou deux minutes dans le bain ci-dessous :

Chlorure d'ammonium.....	30 ^{gr}
Oxalate neutre de potasse.....	30
Eau distillée.....	1 lit

Lorsqu'il est sec, on le sensibilise sur :

Nitrate d'argent.....	120 ^{gr}
Acide borique.....	10
Chlorate de soude.....	20
Eau distillée.....	1 lit

Puis, lorsqu'il est sec de nouveau, on le plonge pendant une demi-minute dans le bain conservateur suivant :

Citrate de soude.....	30 ^{gr}
Chlorate de soude.....	20
Eau distillée.....	1 lit

Ce papier se conserve assez bien et donne par simple fixage à l'hyposulfite de soude, et après séchage complet, des tons fort agréables.

L'usage de l'*émétique* employé soit dans le bain de salage, soit dans le bain conservateur, permet d'avoir de jolis tons rouge-sanguine. Mais les meilleurs résultats sont obtenus en ajoutant au bain de salage un sel convenable au maximum, susceptible d'être ramené au minimum par l'action de la lumière, et pouvant alors agir comme réducteur sur les sels d'argent.

Les sels de fer, comme les sels d'urane, peuvent également être employés. Dans les premiers, le meilleur est le pyrophosphate de fer et de soude. On peut suivre la formule suivante :

Chlorure d'ammonium.....	30 ^{gr}
Pyrophosphate de fer et de soude récent.....	10
Eau.....	1 ^{lit}

Le papier, qui peut avoir été préalablement encollé à l'arrowroot ou dans un bain de résine quelconque à 5 pour 100, est mis à flotter sur cette solution pendant cinq minutes, puis séché. On le sensibilise ensuite sur une solution de nitrate d'argent à 15 pour 100, additionnée ou non d'un peu d'ammoniaque. Si l'on désire conserver le papier quelque temps, on le fait flotter, lorsqu'il est sec, sur un bain de :

Citrate de soude.....	50 ^{gr}
Perchlorate de soude.....	30
Acide citrique.....	5
Eau.....	1 ^{lit}

Les épreuves tirées sur ce papier changent peu de teinte dans l'hyposulfite de soude. Il suffit de les laisser sécher pour qu'elles prennent un *très beau ton violet noir, absolument semblable à celui que l'on obtient par le virage aux sels d'or*. Si le ton noir ne se produit pas assez rapidement, on le fait paraître instantanément par l'action de la chaleur, en promenant simplement à la surface de l'épreuve un fer à repasser chaud.

Les *sels d'urane* donnent des résultats semblables; les teintes obtenues sont plus pourprées. On peut les introduire dans le bain de conservation, mais les tons sont meilleurs lorsqu'on les emploie dans le bain de salage.

Dans ce dernier cas, on emploie le chlorure d'urane; dans le premier cas, on se sert du nitrate.

On peut aussi employer à la fois les deux combinaisons précédentes.

Voici encore une très bonne formule :

BAIN DE SALAGE.

Chlorure d'ammonium.....	30 ^{gr}
Chlorure d'urane	10
Eau distillée.....	1 ^{lit}

BAIN DE SENSIBILISATION.

Nitrate d'argent.....	15 ^{sr}
Eau distillée.....	1 lit
Ammoniaque.....	20 gouttes

BAIN DE CONSERVATION.

Citrate de soude.....	30 ^{sr}
Acide citrique.....	10
Azotate d'urane.....	10
Chlorate de potasse.....	10
Eau distillée.....	1 lit

Malgré la faible acidité des bains de conservation employés, les épreuves obtenues avec ces papiers ne sauraient être fixées à l'hyposulfite de soude pur sans danger pour leur conservation; il est bon d'alcaliniser le bain de fixage en y ajoutant une petite quantité de sulfite de soude, comme nous l'avons vu précédemment.

On peut ensuite obtenir un ton plus foncé par l'application du fer à repasser chaud.

Autres papiers sans virage. — Le phosphate, le chromate, l'arséniate et le molybdate d'argent donnent des papiers sensibles qui *se colorent en noir* à la lumière. Aussi peuvent-ils être employés à la préparation de papiers sans virage. Mais je ne m'étendrai pas à leur sujet, et, sans rappeler ici la méthode conseillée par M. Taylor (*), qui indiqua l'emploi de la gomme laque avec du phosphate de soude et du borax, je donnerai seulement la formule suivante qui m'a fourni de très beaux tons noirs.

BAIN DE SALAGE.

Gomme laque blanche ..	0 ^{sr} , 50
Phosphate de soude.....	10
Eau distillée	1 lit

(*) *Moniteur de la Photographie*, 1884.

BAIN DE SENSIBILISATION.

Nitrate d'argent.....	120 ^{gr}
Acide borique.....	10
Chlorate de soude.....	20
Eau distillée.....	1 ^{lit}

BAIN DE CONSERVATION.

Émétique.....	30 ^{gr}
Chlorate de soude.....	20
Eau distillée.....	1 ^{lit}

Ce papier est extrêmement sensible à la lumière, et les épreuves prennent un ton *noir pur* dès leur immersion dans le bain du fixage.

OPÉRATION PRATIQUE DU VIRAGE.

Nous connaissons tous les bains de virage que l'on peut utiliser avec les papiers sensibles aux sels d'argent. Il nous reste à étudier comment nous les emploierons dans la pratique.

Virer une épreuve signifie changer la teinte plus ou moins jaune et peu agréable qu'elle possède lorsqu'on se contente de la fixer, en une nuance plus foncée et plus agréable. A la suite du remplacement partiel de l'argent par l'or, l'épreuve acquiert en même temps une solidité remarquable lorsque le virage a été bien exécuté.

En principe, plus une épreuve est virée profondément, c'est-à-dire plus sa dorure est complète, plus elle aura de chance de résister efficacement aux agents de destruction. Toutefois, d'après MM. Davanne et Girard (*), on ne peut arriver à remplacer complètement l'argent constituant l'image par de l'or métallique : dans les meilleures conditions, il reste

(*) DAVANNE et GIRARD, *Recherches théoriques et pratiques sur la formation des épreuves photographiques et positives*, p. 100.

toujours au moins le quart de l'argent qui se trouvait primitivement dans l'épreuve. De plus, on ne saurait impunément trop virer celle-ci. En effet, lorsque le virage est poussé trop loin, les teintes chaudes, pourpres, violettes ou bleu noir données par les sels d'or, comme les nuances variées du pourpre au noir fournies par les sels de platine, s'affadissent et passent à des tons froids peu recherchés. Cette remarque s'applique aux épreuves obtenues avec un papier sensible quelconque.

Premier lavage et virage. — Voici la marche à suivre pour arriver à de bons résultats.

On commence par laver soigneusement les épreuves à virer. Pour cela, le mieux est de se servir d'un seau en bois ou d'un assez grand vase en terre, porcelaine ou fonte émaillée. On le remplit d'eau ordinaire, puis l'on y plonge les épreuves une à une, en ayant soin qu'elles ne s'accrochent pas les unes aux autres, et l'on place le seau ou le vase sous un robinet d'eau courante où on le laisse dix minutes à un quart d'heure, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit parfaitement limpide. Si l'on n'a pas d'eau courante, on se contente de la renouveler trois ou quatre fois, toutes les dix minutes, jusqu'à ce qu'elle reste transparente et limpide au contact des épreuves, que l'on a soin d'agiter de temps à autre.

Cette opération du premier lavage, comme celle du virage et les lavages suivants, doivent être faits dans une demi-obscurité ou à une faible lumière diffuse, pour ne pas altérer les blancs des images.

Les épreuves ainsi lavées peuvent être virées. Cependant on a conseillé, surtout lorsqu'on a un bain de virage récent et actif, de les passer alors dans une solution contenant :

Bicarbonate de soude.....	1 ^{gr}
Sel marin.....	10
Eau.....	1 ^{lit}

On les plonge d'une seule fois, mais une à une, dans cette

solution, où l'on a soin de les agiter, et où on les laisse cinq à dix minutes. Le bicarbonate de soude a pour effet de neutraliser l'acidité qui reste encore dans le papier malgré le premier lavage, et le sel marin transforme en chlorure le sel d'argent fixé à la matière organique du papier. Ce bain assure donc la stabilité ultérieure des épreuves; il ralentit plus ou moins l'opération du virage. Le bicarbonate de soude peut être supprimé sans grand inconvénient lorsqu'on emploie un virage nettement alcalin. Le sel marin lui-même n'est plus guère employé que par un petit nombre de photographes. On se dispense donc généralement de ce bain intermédiaire, malgré ses avantages certains. Mais, lorsqu'on l'emploie, il faut passer de nouveau les épreuves à plusieurs eaux pour les débarrasser de l'excès de sel ou d'alcali. La nuance jaune qu'il donne aux épreuves n'a pas d'importance.

Le premier lavage ne doit pas être prolongé outre mesure, car, lorsque les épreuves restent plus de trois ou quatre heures dans l'eau avant d'être portées dans le bain de virage, celui-ci agit avec beaucoup plus de lenteur.

Les épreuves parfaitement lavées doivent donc être virées le plus tôt possible.

Pour cela, on les plonge l'une après l'autre dans une cuvette contenant le bain de virage choisi. Il est bon de ne virer que deux épreuves à la fois, placées dos à dos, et que l'on retourne de temps à autre. Il est même utile, pour assurer la régularité du virage, de les agiter continuellement, afin que le dépôt d'or puisse s'opérer uniformément sur toute la surface de l'image.

Les épreuves doivent rester dans le bain jusqu'à ce qu'elles soient arrivées à la coloration nécessaire pour le ton que l'on veut obtenir définitivement. C'est là que réside la véritable difficulté du virage. Il est à remarquer, en effet, que la nuance prise par l'épreuve, au moment où on la retire du bain d'or, n'est pas exactement celle qu'elle aura lorsqu'elle sera terminée. Cette nuance se modifiera au fixage, puis au lavage, puis au séchage, et même ensuite au satinage.

Il est difficile de donner des indications précises sur ces modifications, les résultats variant beaucoup avec les papiers et les bains de virage employés. C'est l'habitude ou une expérience faite avec divers fragments plus ou moins virés d'une même épreuve qui peut surtout servir de guide en la circonstance.

Remarquons toutefois qu'en général les modifications, souvent profondes, de la teinte fournie par le virage, modifications qui ont lieu surtout dans le bain de fixage, sont beaucoup plus apparentes dans ce dernier bain, et surtout au premier moment, que lorsque l'épreuve aura été lavée et séchée. Mais, ainsi que nous venons de le voir, il est rare que l'épreuve terminée présente exactement la même coloration que celle observée au sortir du bain de virage : elle est généralement plus foncée. Ces différences, déjà accentuées avec les bains d'or, deviennent encore plus grandes si l'on emploie le virage au platine ou à l'osmium. Avec le bain de platine, par exemple, il est de toute nécessité, si l'on veut obtenir des noirs purs, d'arrêter le virage au bleu noir, car le ton s'accroît et change beaucoup au contact de l'hyposulfite de soude.

Avec d'autres bains, au contraire, le ton semble baisser dès que les épreuves sont plongées dans le fixateur ; il remonte ensuite plus ou moins. Les épreuves plongées dans le bain de virage prennent diverses colorations selon la nature du bain employé. Pour un même papier, ces colorations sont toujours à peu près les mêmes, quel que soit le bain dont on se sert. Mais elles varient avec les virages simples et les virages fixateurs.

Les virages fixateurs à l'hyposulfite de soude et aux sulfo-cyanures récents donnent, surtout avec les papiers salés et les papiers aristotypiques, des tons qui ont une tendance particulière à devenir plus ou moins bleus.

Si l'on supprime le sulfo-cyanure, les nuances obtenues tendent à devenir rosées. Mais, quel que soit le bain employé, les tons sont toujours d'autant plus foncés que le virage est plus accentué.

Les virages simples, employés avant le fixage, donnent successivement, s'ils sont assez actifs, les tons *pourpre rosé*, *pourpre*, *violet-pourpre*, *violet pur*, *violet bleu*, et enfin *bleu noir*. On se contente généralement de virer jusqu'au pourpre ou au violet; à ce moment, l'image examinée par transparence paraît encore brun rougeâtre. On peut aussi, pour avoir des tons foncés, virer jusqu'au violet bleu, et dans ce cas l'image paraît presque violette par transparence. Mais *il faut éviter de virer jusqu'au bleu noir* : l'épreuve terminée manquerait toujours de richesse. On doit se rappeler que bien des circonstances peuvent modifier la rapidité du virage et, dans certaines limites, les résultats obtenus. Les mauvais clichés ne sauraient fournir que de mauvaises épreuves. Au contraire, un cliché bien transparent dans ses blancs purs, et médiocrement intense dans ses noirs, donnera par un tirage à l'ombre les images prenant au virage les tons les plus beaux.

Les épreuves tirées au soleil virent trop rapidement et ne prennent jamais de très beaux tons. Celles qui sont tirées avec le plus de lenteur, dans les jours d'hiver, par exemple, sont aussi les plus lentes à virer, mais les tons sont plus riches.

Les résultats varient également beaucoup avec les différentes marques de papier sensible. Mais nous ne pouvons entrer dans beaucoup de détails à ce sujet. Disons seulement que les papiers que l'on fait soi-même, sans l'usage de bains conservateurs, virent plus vite, et donnent des épreuves incomparablement plus riches et plus belles que celles obtenues sur le papier albuminé du commerce conservé avec des bains beaucoup trop acides. Aussi doit-on rejeter absolument tout papier virant avec trop de lenteur dans un bain récent et bien préparé, à moins que l'on ne corrige ce défaut en exposant le papier sensible, avant le tirage, aux vapeurs d'ammoniaque, ainsi que l'a conseillé Le Grice en 1857.

Les épreuves faibles, ayant manqué d'exposition à la lumière doivent être faiblement virées. Il faut en effet tenir compte

de ce fait, que, si le ton monte par le virage, l'intensité générale des épreuves diminue toujours au virage et au fixage, (sauf cependant lorsqu'elles sont virées jusqu'au bleu avec un bain contenant des sulfocyanures, car dans ce cas elles sont souvent plus intenses après le virage qu'avant celui-ci). Cette particularité, dont il faut toujours tenir compte, procure du reste cet avantage que les épreuves se dépouillent, pour ainsi dire, du voile brumeux qu'elles présentent plus ou moins au sortir du châssis-presse, de telle sorte que les détails sont plus nets ou plus transparents.

Les conditions d'activité des bains de virage nous ont occupés longuement, et nous n'y reviendrons pas ici. Il ne faut pas oublier non plus que le froid ralentit beaucoup le virage, et qu'il est souvent nécessaire, surtout pendant l'hiver, de chauffer légèrement le bain pour qu'il agisse plus rapidement. Dans ce cas, on se contente le plus habituellement de faire l'opération dans une pièce chauffée, ou de placer la cuvette contenant le bain dans une cuvette plus grande où l'on a versé de l'eau suffisamment chaude.

Deuxième lavage. — Les épreuves virées sont aussitôt plongées dans une cuvette d'eau pure, à laquelle il est bon d'ajouter 30^{gr} à 40^{gr} de sel marin pour empêcher le virage de se continuer ('). Le sel est surtout très utile dans les lavages qui suivent le virage au platine, au palladium et à l'osmium.

Il faut avoir grand soin de ne pas prendre les épreuves non virées avec les doigts ayant déjà touché à l'eau salée : celle-ci arrêtant le virage dans les parties touchées, il se produirait inévitablement des taches. Il faut éviter avec plus

(') Mais là encore il faut remarquer que les divers papiers se comportent différemment. Si l'on vire seulement jusqu'au pourpre, dans un bain de virage simple à l'acétate de soude, une épreuve sur papier aristotypique au gélatinochlorure, et qu'on porte alors cette épreuve dans l'eau salée, la teinte se fonce souvent et passe rapidement au violet. Avec les papiers albuminés et les papiers salés, au contraire, l'eau chargée de sel arrête instantanément le changement de teinte.

de soin encore le contact des épreuves virées ou non virées avec les doigts ayant touché à l'hyposulfite de soude, car toutes les fois que ce dernier sel se trouve non en excès en présence des sels d'argent ou des sels d'or, il se produit des composés colorés en brun, qui formeraient sur les épreuves des taches ineffaçables.

Les épreuves passées dans l'eau salée ou simplement dans l'eau pure sont ensuite portées dans le bain de fixage ordinaire à 10 ou 12 pour 100 d'hyposulfite de soude seul. Mais c'est là une pratique qui, si elle est suffisante lorsque l'épreuve a été virée à l'aide d'un bain franchement alcalin, est absolument défectueuse lorsque le bain est acide, comme les virages au platine, à l'osmium, etc., ou simplement acidule comme la plupart des virages à l'acétate de soude, au benzoate, etc., ou aux sulfocyanures. Dans ce cas, il est indispensable, si l'on veut que les épreuves se conservent indéfiniment, qu'elles ne présentent aucune trace d'acidité lors de leur arrivée au contact du bain fixateur.

On ajoutera donc à l'eau de lavage précédente, contenant ou non du sel marin, un alcali capable de neutraliser l'acidité que possèdent les épreuves au sortir du bain de virage. Souvent on emploie le carbonate ou le bicarbonate de soude; ce dernier est préférable au carbonate. Mais, ainsi que je l'ai démontré ailleurs, le mieux est d'employer le sulfite de soude: il suffit d'en ajouter 10^{gr} ou 20^{gr} par litre (environ) à l'eau, salée ou non, dans laquelle on plonge les épreuves au sortir du virage, pour leur enlever toute réaction acide. Nous verrons, en étudiant les fixateurs, que l'on peut se dispenser de mettre du sulfite ou des carbonates dans les eaux de lavage en ajoutant simplement ces sels au bain de fixage.

OPÉRATION PRATIQUE DU FIXAGE.

Les épreuves étant ainsi lavées à l'eau pure ou à l'eau additionnée de sel marin et de sels alcalins, doivent être fixées.

Cette opération demande presque autant de soin que celle

du virage. Ainsi que nous l'avons vu, il faut avant tout éviter que l'épreuve se trouve en présence d'une quantité insuffisante d'hyposulfite de soude. On doit donc avoir soin que la main qui touche aux épreuves lavées, encore dans leur cuvette, ne touche aucunement au bain de fixage, car toutes les épreuves suivantes porteraient des taches jaunes, contre lesquelles il n'existe aucun remède.

On prend habituellement les épreuves de la main gauche; on les laisse tomber une à une dans le bain d'hyposulfite de soude, où la main droite les plonge entièrement et vivement, en les agitant d'une façon continuelle. On doit éviter de fixer trop d'épreuves à la fois; les sels d'argent qui restent dans le corps de l'épreuve seraient incomplètement dissous, et l'on aurait au lavage de très nombreuses petites taches brunes sur toute la surface.

La nuance des images change plus ou moins dans le bain fixateur; généralement elle baisse d'abord pour remonter ensuite aux tons chauds que l'on recherche. Un quart d'heure suffit le plus souvent avec le papier albuminé pour que le fixage soit complet; on reconnaît qu'il est terminé lorsque les épreuves, examinées par transparence, n'ont plus aucune apparence granuleuse due au chlorure d'argent non dissous. Pour les papiers salés, cinq minutes d'immersion dans le bain de fixage suffisent ordinairement. Les papiers aristotypiques virés avant le fixage demandent pour celui-ci un peu moins de temps que les papiers albuminés.

Le fixage, comme le virage, doit toujours être fait à l'abri de la grande lumière.

Pour éviter toute sulfuration, on ne doit jamais employer, pour le fixage des positives, une solution d'hyposulfite de soude dont on se serait servi les jours précédents et ayant subi l'action de la lumière.

Enfin, le fixage doit être suivi de lavages abondants, ou d'un traitement spécial, destinés à éliminer ou détruire entièrement l'hyposulfite de soude qui a pu rester dans les épreuves.

Le lecteur trouvera plus loin (p. 69) tous les détails complémentaires qu'il peut lui être utile de connaître, sur le fixage aux hyposulfites.

Le fixage aux sulfocyanures demande des précautions moins minutieuses que celui à l'hyposulfite de soude, car il n'y a pas de taches à craindre si l'épreuve ne se trouve pas immédiatement au contact d'un excès de ces sels. On trouvera également plus loin (p. 63) les détails relatifs à leur emploi.

TROISIÈME SECTION.

FIXAGES.

GÉNÉRALITÉS.

En Photographie, le mot *fixage* sert à désigner l'opération par laquelle on rend l'image, positive ou négative, créée par la lumière, insensible désormais à l'action de celle-ci.

Nous n'avons à nous occuper ici que des fixateurs employés pour les phototypes et photocopies obtenus au moyen des sels d'argent. La plupart de ceux que l'on peut obtenir avec d'autres produits chimiques, sels de chrome, de fer, etc., sont généralement fixés par la seule action de l'eau, froide ou chaude.

Ces fixateurs sont en petit nombre : les hyposulfites, les sulfocyanures, les cyanures alcalins et l'ammoniaque constituent à peu près les seuls qui, dissolvant suffisamment bien les sels d'argent insolubles, puissent être employés avec avantage. A côté de ces composés, nous étudierons rapidement les chlorures, les bromures et les sulfites, fixateurs imparfaits et inutilisables isolément dans la pratique.

Nous ne citerons qu'en passant les acides azotique, acétique, etc., qui, dissolvant plus ou moins certains sels organiques d'argent, ne pourraient être utilisés qu'avec des photocopies obtenues au moyen de ces sels. L'acide azotique dissout tous les sels organiques d'argent; l'acide acétique dissout certains d'entre eux : le benzoate, le succinate, le tar-

trate, etc. Certains de ces sels organiques, comme le lactate, le benzoate, le sulfovinat, etc., sont du reste solubles dans l'eau chaude.

On a obtenu des papiers sensibles aux sels d'argent, en mélangeant simplement le nitrate de ce métal avec des sels d'urane. Les épreuves qu'ils fournissent peuvent être grossièrement fixées par de simples lavages à l'eau, mais il est alors nécessaire d'employer de l'eau distillée pure; des traces de chlorures contenus dans l'eau ordinaire donneraient naissance à du chlorure d'argent insoluble. De plus, il reste toujours de l'argent à l'état de composé organique insoluble, dans les épreuves simplement lavées à l'eau distillée pure.

Nous nous occuperons principalement des fixateurs usuels, l'hyposulfite de soude et le sulfocyanure d'ammonium, auxquels on peut joindre l'ammoniaque. Les cyanures doivent être totalement rejetés, en raison des dangers qu'ils présentent.

Fixage des photocopies à noircissement direct. — MM. Davanne et Girard, dans le travail que nous avons déjà eu bien souvent à citer en étudiant les fixages, ont nettement défini les qualités que doit présenter un fixage parfait des épreuves positives.

« 1° L'agent fixateur doit enlever à la feuille toute la substance impressionnable non attaquée, afin qu'une action subséquente de la lumière ne vienne pas modifier l'effet produit;

» 2° Il ne doit laisser sur l'épreuve aucune substance capable de réagir, soit immédiatement, soit à la longue, sur les éléments qui la constituent, et d'en altérer les diverses parties;

» 3° Il doit n'exercer son action que sur les parties non colorées, ou du moins s'il attaque les parties colorées, il ne doit le faire que très faiblement, en réservant toute la douceur des demi-teintes. »

Il nous faudrait reproduire ici entièrement l'important Mémoire auquel sont empruntées les lignes précédentes, et dans lequel ont été scrupuleusement étudiées toutes les conditions

théoriques et pratiques du fixage des positives au moyen des différents agents. Les progrès réalisés depuis sa publication ont été insignifiants ou nuls. Aussi les pages suivantes ne présentent-elles, en général, dans tout ce qui a rapport au fixage des épreuves positives, que des faits ayant été énumérés ou théoriquement prévus dans le travail de MM. Davanne et Girard dont nous résumerons, autant que possible, les résultats.

Les expérimentateurs ont montré tout d'abord que l'épreuve, au sortir du châssis, renferme de l'argent métallique, du chlorure d'argent non réduit par la lumière, du nitrate d'argent en excès, et une combinaison argentic-organique, dont la nature influe considérablement non seulement sur la production de l'épreuve, mais encore sur la coloration même et la beauté de l'image.

Il se forme en même temps de l'acide nitrique libre, provenant de la réaction du chlore mis en liberté sur le nitrate d'argent en excès.

Si l'opération du fixage est réalisée dans de bonnes conditions, le chlorure et le nitrate d'argent restés dans l'épreuve peuvent se dissoudre intégralement dans les bains de fixage; mais ceux-ci exercent sur les parties colorées des actions différentes selon le dissolvant que l'on emploie. Dans tous les cas, l'épreuve non virée ou incomplètement virée change de teinte, et prend immédiatement une coloration jaune ou rouge-brique, due à une hydratation de la matière argentic-organique, hydratation qui se produit sous l'influence de l'alcalinité du fixateur. Les auteurs ont prouvé ce fait en montrant que toutes les circonstances qui pouvaient amener cette hydratation, telles qu'une simple exposition à la vapeur d'eau bouillante, amenaient également le changement de nuance de l'épreuve expérimentée.

Quant à l'action des fixateurs sur les sels d'argent non modifiés par la lumière qui restent, même après lavage, combinés à la matière organique du papier, elle est variable avec ceux-ci. Seul, le cyanure de potassium dissout facilement ces sels dans les papiers albuminés; l'hyposulfite de soude, l'am-

moniaque et même les sulfocyanures qui fixent d'une façon absolue et en peu de temps les épreuves sur papier simple (1), n'enlèvent que difficilement la totalité des composés argentiques qui se trouvent dans les papiers albuminés.

De plus, chacun des fixateurs peut abandonner à l'épreuve, selon les circonstances, des substances capables de l'altérer soit immédiatement, soit après un certain temps. Nous étudierons ce fait avec chaque substance en particulier.

Remarquons seulement encore que les fixateurs employés pour les épreuves positives sont, en général, neutres ou alcalins.

Fixage des phototypes et photocopies obtenus par développement. — Nous devons distinguer diverses sortes dans ces genres d'images. Celles que l'on obtient à l'aide du chlorure d'argent, telles que les épreuves pour projections au gélatinochlorure ou au collodiochlorure, pourraient être fixées au moyen de l'ammoniaque. Mais celle-ci dissolvant mal le bromure d'argent, et ne dissolvant pas l'iodure, ne saurait convenir ni aux épreuves positives sur papier au gélatinobromure d'argent, ni aux clichés ordinaires. Pour ceux-ci, on emploie du reste à peu près exclusivement l'hyposulfite de soude, pur ou additionné soit d'alun, soit de bisulfite de soude. Nous aurons à examiner ces différents bains. Les clichés et les épreuves obtenues par développement renfermant l'argent métallique dans un état de cohésion particulier présentent du reste beaucoup moins de tendances à l'altération que les épreuves positives, et la conservation des clichés ordinaires semble indéfinie lorsqu'on les garde à l'abri de la lumière.

FIXATEURS DIVERS.

Chlorures et bromures. — Nous avons vu que les premiers fixateurs employés furent les chlorures et bromures

(1) Et probablement sur papier aux émulsions de collodio- et de gélatinobromure.

alcalins, notamment le sel marin, employé en solution très concentrée.

Mais ces sels sont de mauvais dissolvants du chlorure d'argent. Aussi s'empessa-t-on de les abandonner aussitôt que l'on connut les propriétés dissolvantes de l'hyposulfite de soude.

En 1884 (1) Liesegang employa avec succès des solutions concentrées de sel ammoniac et de sel marin pour le fixage des épreuves au collodiochlorure sur verre et sur papier. L'opération demande de quinze minutes à une heure selon le support de l'image. Avec les plaques au gélatinobromure, il suffirait d'une immersion de deux à trois heures, dans la solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, ou dans celle de chlorure de sodium additionnée d'un peu d'ammoniaque pour dissoudre entièrement la couche blanche de bromure d'argent.

Plus récemment, Liesegang indiqua également le chlorure de magnésium comme pouvant être employé avantageusement avec certains papiers dans lesquels le sel d'argent se trouve à l'état d'émulsion ténue, tels que les papiers aristotypiques. Le Dr Miethe aurait obtenu de bons résultats avec ces papiers au moyen de la formule suivante :

Chlorure de magnésium.....	150 ^{gr}
Alun.....	20
Eau.....	1 ^{lit}

L'emploi des chlorures aurait évidemment pour avantage de ne pas donner lieu à la sulfuration ultérieure des épreuves, si fréquente avec l'emploi de l'hyposulfite de soude, et de n'altérer que fort peu le ton obtenu dans le bain de virage. Malheureusement, ces fixateurs sont en réalité insuffisants. Il faudrait employer plusieurs bains successifs et très abondants pour être certain d'avoir enlevé tout le chlorure d'argent des épreuves. Les essais que j'ai pu faire, même en

(1) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. XXX, p. 292.

laissant les épreuves plusieurs heures dans des solutions concentrées de chlorure de magnésium et autres, n'ont été satisfaisants dans aucun cas : les épreuves ainsi traitées, exposées ensuite à la lumière, se colorent toujours plus ou moins.

Cyanure de potassium : KC Az. — Le cyanure doit être absolument banni de la pratique photographique, car c'est un des plus dangereux toxiques que l'on connaisse. Le contact d'une solution de cyanure avec une simple excoiation de l'épiderme de la main peut y produire des inflammations très graves. Il est en outre décomposé par les acides les plus faibles, tels que l'acide carbonique de l'air, qui en dégagent l'acide cyanhydrique, dont les émanations ont parfois causé des accidents mortels. Le cyanure de potassium est un sel déliquescent et de composition variable, contenant souvent 50 pour 100 de carbonate de potasse. On l'a cependant beaucoup utilisé autrefois pour le fixage des positifs et négatifs divers. On l'employait généralement en solution à 2 ou 3 pour 100. Mais il ronge beaucoup les épreuves, qu'il peut même faire disparaître entièrement, car il dissout facilement l'argent divisé constituant l'image. Il attaque également la gélatine. Cependant, d'après M. Vidal (*), il ne la dissout pas, mais la gonfle considérablement. L'usage du cyanure paraît complètement abandonné.

Ammoniaque : Az H³. — L'ammoniaque du commerce est une dissolution aqueuse de gaz ammoniac. Elle marque 22° à l'aréomètre de Baumé ; sa densité est de 0,925 et elle renferme environ le $\frac{1}{3}$ de son poids de gaz ammoniac.

L'ammoniaque dissout très facilement le chlorure d'argent en formant des composés très solubles dans l'eau ; aussi peut-elle être employée avec succès pour le fixage des épreuves positives, dans lesquelles elle n'apporte aucun élément pou-

(*) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. XXIX, p. 419.

vant produire la sulfuration si souvent observée avec l'hyposulfite de soude.

Il n'est pas nécessaire de l'employer pure. On prend :

Ammoniaque.....	1 partie (150 à 200 ^{cc}).
Eau ordinaire.....	5 à 6 parties (1000 ^{cc}).

Nous avons vu que cette solution avait été très vivement recommandée, de préférence à l'hyposulfite de soude, par Humbert de Molard, en 1850. (Voir p. 9, t. I.)

Ce procédé de fixage est cependant rarement employé. Son abandon a sans doute été motivé par l'odeur désagréable, suffocante même de l'ammoniaque, et cette particularité est d'autant plus regrettable que celle-ci constitue réellement un excellent fixateur, dissolvant vite et bien les sels d'argent non réduits par la lumière, n'attaquant pas l'image, et ne provoquant pas l'altération de cette dernière si on ne laisse pas un certain nombre d'épreuves pendant un temps trop long au contact de la solution. MM. Davanne et Girard ont en effet montré qu'une action peut s'établir à la longue entre la couche colorée et l'alcali et que, dans ces conditions, un léger précipité jaune peut se déposer sur toutes les parties de la feuille. Toutefois cet accident ne se produit pas lorsqu'on ne fixe que quelques épreuves seulement dans un même bain ; le temps du fixage est du reste très court : quatre à cinq minutes suffisent, avec la solution diluée ci-dessus, pour fixer entièrement une épreuve sur papier albuminé.

Lorsqu'on plonge dans l'ammoniaque étendue une épreuve sur papier albuminé, gélatiné ou salé, non virée ou virée faiblement, on observe un changement de nuance beaucoup plus profond qu'avec l'hyposulfite de soude : d'après MM. Davanne et Girard, ce phénomène est dû à une combinaison spéciale qui se forme entre l'ammoniaque et la matière argentic-organique. Les tons obtenus après un virage ordinaire, lorsqu'on traite les épreuves par la solution ammoniacale, sont donc en général plus rouges et plus chauds que lorsqu'on fixe celles-ci à l'hyposulfite de soude. Mais, notam-

ment pour le papier albuminé et le papier salé, il suffit de pousser le virage à fond, en virant par exemple jusqu'au violet bleu dans un bain récent et actif, pour qu'on n'observe plus qu'une très faible différence de coloration entre les images fixées par l'un ou l'autre procédé. C'est là un fait que j'ai bien souvent observé au cours des expériences nécessitées par le présent travail.

Il résulte de ce qui précède, que le fixage à l'ammoniaque ne mérite certainement pas l'abandon absolu dans lequel il est tombé. En ayant soin de couvrir la cuvette pendant l'opération (qui peut être faite au grand air), on n'est que peu incommodé par les émanations ammoniacales; en ne fixant qu'un petit nombre d'épreuves à la fois, on peut obtenir des blancs très purs (¹), et, d'autre part, un court lavage de quelques minutes seulement dans de petites quantités d'eau permet d'éliminer entièrement l'ammoniaque et les sels d'argent qu'elle a dissous. On obtient donc ainsi, avec la plus grande facilité, des photocopies aussi inaltérables qu'on peut le désirer.

Sulfocyanures alcalins. — L'étude des sulfocyanures étant beaucoup plus simple que celle des hyposulfites, nous les examinerons avant ceux-ci.

Les sulfocyanures ou sulfocyanates, ou sulfocyanhydrates, ont été introduits en Photographie en 1863. Les deux principaux sont : le sel ammoniacal AzH^4CAzS et le sel potassique $KCAzS$ (²). Ils sont blancs, cristallisables et extrêmement solubles dans l'eau. On les retire des eaux d'épuration du gaz qui renferme le sel ammoniacal. On peut aussi préparer celui-ci par différents procédés, en partant du sulfure

(¹) Il faut remarquer ici que l'ammoniaque, ainsi que tous les alcalis, fait disparaître totalement la coloration rose des papiers albuminés teints par la fuchsine. Aussi les blancs des épreuves traitées par l'ammoniaque sont-ils trop durs ou trop mats pour certains sujets.

(²) En équivalents : AzH^4S^2AzS et KSC^2AzS .

de carbone, de même qu'on obtient encore le sel de potasse en fondant ensemble du cyanure jaune, du carbonate de potasse et du soufre.

Fixage des épreuves positives par les sulfocyanures. —

Le sulfocyanure d'ammonium est le plus employé. Ce sel a été proposé par M. Meynier, de Saint-Barnabé, près de Marseille, au commencement de l'année 1863.

Voici la communication faite par ce chimiste à la Société française de Photographie (1).

« Frappé, d'une part, du danger que courent les photographes de s'empoisonner par l'emploi journalier, comme agent de fixage, du *cyanure de potassium*, l'un des poisons les plus violents qu'ait enfantés la Chimie moderne; désirant, d'autre part, échapper au grave inconvénient que présente l'hyposulfite de soude de sulfurer les épreuves positives au bout d'un certain temps et de précipiter du soufre au moindre contact d'un acide quelconque, j'ai cherché si, parmi des sels chimiques, il ne s'en trouverait pas quelqu'un qui, sans avoir des propriétés nuisibles à la santé, posséderait les qualités utiles en Photographie du cyanure et de l'hyposulfite précipités comme agents de fixage. J'ai été plus heureux que je n'osais l'espérer, car j'ai précisément trouvé un sel qui atteint le but d'une manière complète : ce sel est le sulfocyanhydrate d'ammoniaque qu'on n'a jusqu'ici préparé nulle part ni employé à aucun usage.

» Voici comment on doit l'employer. Pour fixer les épreuves positives directes et négatives sur verre, on fait une solution à 30 pour 100 dans l'eau pure, et, quand on a lavé l'épreuve, on verse dessus une quantité suffisante pour la couvrir de cette solution. On voit disparaître comme par enchantement les sels d'argent que la lumière avait respectés, l'épreuve est lavée, elle prend un aspect opalin, on la recouvre une seconde

(1) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. IX, p. 13.

fois de la solution à 30 pour 100, on lave de nouveau, et elle se trouve parfaitement fixée.

» Pour fixer les épreuves positives sur papier, on se sert d'une solution à 12 pour 100 seulement. Les épreuves étant lavées au sortir du bain de virage, on les plonge dans une cuvette contenant la solution à 12 pour 100, on les y laisse pendant cinq à six minutes, puis on les retire pour les placer dans une cuvette remplie d'eau. Cette eau se trouble; les épreuves ainsi lavées une première fois sont mises de nouveau dans une cuvette contenant de la solution à 12 pour 100 où on les laisse pendant deux à trois minutes, puis on les retire pour les soumettre à un lavage méthodique comme on fait quand on se sert de l'hyposulfite de soude. »

Aussitôt après son apparition, le nouveau sel fut soumis de divers côtés à une série d'essais comparatifs avec l'hyposulfite de soude, essais dans lesquels il se montra réellement supérieur, sous tous les rapports, à ce dernier.

Sinon complètement inoffensif, du moins beaucoup moins dangereux que le cyanure de potassium, il présente sur l'hyposulfite de nombreux avantages.

Tout d'abord, il ne s'altère pas comme celui-ci sous l'influence de faibles traces d'acides, en donnant naissance à des produits sulfurants. On pouvait donc espérer que les épreuves fixées par cet agent conserveraient par la suite toute leur blancheur. L'expérience a vérifié ces prévisions, en montrant qu'il est beaucoup plus facile d'obtenir des épreuves inaltérables avec les sulfocyanures qu'avec les hyposulfites. De plus, tandis que ceux-ci, mis en contact en *petite quantité*, avec une épreuve positive, y produisent immédiatement une tache jaune ineffaçable, les sulfocyanures ne produisent rien de pareil; il n'y a jamais de taches à craindre avec leur emploi.

Les sulfocyanures précipitent le nitrate d'argent en solution; il se forme du sulfocyanure d'argent insoluble dans l'eau; mais un excès de réactif redissout le sulfocyanure d'argent en donnant naissance à un sulfocyanure alcalino-argentique.

Ce dernier sel double est très soluble dans le sulfocyanure en excès, avec lequel il peut donner diverses combinaisons cristallines renfermant plus ou moins de sulfocyanure alcalin pour une seule molécule de sulfocyanure d'argent. Mais ces combinaisons sont décomposables par l'eau, qui les dédouble en sulfocyanure alcalin restant en solution, et sulfocyanure d'argent qui se précipite.

C'est précisément dans ce fait que réside la principale difficulté du fixage aux sulfocyanures; avec eux, il est généralement nécessaire, après un premier bain de fixage, de laver les épreuves dans un peu d'eau, puis de les passer pendant quelques minutes dans un second bain de sulfocyanure alcalin neuf, pour les débarrasser du sulfocyanure d'argent qui a pu se déposer à leur surface sous l'action de l'eau du premier lavage.

C'est la nécessité de ces deux fixages successifs qui a surtout empêché l'adoption générale des sulfocyanures par le fixage des épreuves positives.

Cependant cette nécessité elle-même n'est pas absolue. Toutes les fois que l'on ne fixe que quelques épreuves seulement dans un bain de sulfocyanure d'ammonium concentré à 30 ou 40 pour 100, on peut ensuite porter ces épreuves dans l'eau de lavage sans qu'il se manifeste aucun trouble dans celle-ci, c'est-à-dire sans qu'il se forme aucun dépôt de sulfocyanure d'argent.

E. Reynolds a montré qu'il est, dans tous les cas, facile d'éviter le second bain de sulfocyanure en lavant d'abord les épreuves, fixées au moyen d'une seule solution de ce sel, dans une *très petite quantité d'eau*. On rejette ensuite celle-ci, on la renouvelle, et l'on termine le lavage comme à l'ordinaire. Le critérium d'un fixage convenable réside dans la limpidité de l'eau du premier lavage; s'il s'y produit un trouble, même léger, il faut avoir recours à un second bain de fixage.

MM. Davanne et Girard ont trouvé que 100^{es} de sulfocyanure d'ammonium, dissous dans 100^{es} d'eau, dissolvent 26^{es} de chlorure d'argent. Si l'on emploie 200^{es} d'eau, la même quantité

de sulfocyanure ne dissout plus que 19^{gr},50 de chlorure d'argent; elle n'en dissout que 14^{gr},80 si l'on prend 400^{cc} d'eau : il y a donc économie à employer un bain de fixage concentré, surtout si l'on a beaucoup d'épreuves à traiter. Dans ce cas, il est toujours prudent d'employer le second bain de fixage dont il a été question, ce second bain pouvant ensuite servir comme premier bain, lorsque l'ancien devient trop chargé de sels d'argent.

1^{rs} de sulfocyanure d'ammonium peut ainsi fixer quarante à cinquante feuilles entières 44 × 57. On se sert en général de solution contenant

Sulfocyanure d'ammonium	300 ^{gr}
Eau.....	1 ^{lit}

En opérant comme il a été dit, avec un sel bien pur, on est certain d'obtenir des épreuves présentant des blancs parfaitement nets et qui se conserveront plus sûrement que si l'on avait employé l'hyposulfite de soude. Du reste, d'après les recherches de MM. Davanne et Girard, celui-ci laisse dans les épreuves albuminées une quantité d'argent beaucoup plus grande que celle qui peut subsister après le traitement au sulfocyanure d'ammonium. Les mêmes expérimentateurs ont cependant montré qu'il se produit parfois un accident avec l'emploi de ce sel, lorsqu'il n'est pas pur ou lorsqu'un bain trop faible a été exposé au contact de l'air pendant un certain temps. Dans ce cas, il peut se former dans le bain un précipité jaune de sulfocyanogène qui, se déposant sur les épreuves, les colorerait en jaune; mais il suffit de filtrer le bain pour le remettre en état, et, si l'on a des épreuves jaunies, on peut ramener les blancs en les plongeant dans un nouveau bain concentré et frais.

Le sulfocyanure de potassium peut être employé au lieu et place du sulfocyanure d'ammonium. Mais il dissout une moins grande quantité de sels d'argent.

L'opération du fixage aux sulfocyanures doit être précédée d'un premier lavage destiné à enlever autant que possible

les sels d'argent qui chargeraient inutilement le fixateur. Le séjour des épreuves dans ce bain peut être un peu plus court que dans celui d'hyposulfite de soude. Cinq minutes suffisent généralement. On passe ensuite ces épreuves dans une petite quantité d'eau ; si celle-ci reste claire, on peut se dispenser du bain suivant. Dans le cas contraire, ce premier lavage est suivi, comme nous l'avons vu, d'une immersion de deux ou trois minutes dans un second bain de sulfocyanure identique au premier, puis on lave de nouveau à l'eau ordinaire, que l'on renouvelle trois ou quatre fois. Ces lavages sont beaucoup plus courts qu'avec l'hyposulfite de soude. On peut reconnaître qu'ils sont terminés en ajoutant à la dernière eau quelques gouttes de perchlorure de fer ; la plus faible trace de sulfocyanure donne, par cette addition, une coloration rouge ; cette réaction est extrêmement sensible.

Le fixage des épreuves sur papier aristotypique au gélatino-chlorure d'argent ne peut être fait d'une façon satisfaisante avec les sulfocyanures, qui possèdent une action dissolvante marquée sur la gélatine : l'image disparaît rapidement dans le bain, à moins que celui-ci ne soit additionné d'une certaine quantité d'alun, dont la notable acidité ne pourrait convenir aux photocopies positives sur papier. Les épreuves sur papier albuminé ou simplement salé, fixées aux sulfocyanures après un bon virage, présentent à peu près le même ton que celles qui ont été fixées à l'hyposulfite de soude. La nuance est cependant un peu plus chaude lorsque le virage a été incomplet, mais les détails des épreuves restent intacts, et celles-ci se montrent généralement plus belles et d'un aspect plus riche qu'après le fixage ordinaire à l'hyposulfite de soude.

Fixage des clichés par les sulfocyanures. — Les sulfocyanures peuvent être employés avec succès pour le fixage des clichés au collodion ou sur albumine. Ce fixage se fait rapidement et complètement, et ne présente rien de particulier.

Mais il n'en est pas de même si l'on veut employer ces sels pour le fixage des clichés usuels au gélatinobromure d'argent; la gélatine se dissout rapidement dans le bain, et l'image se dissociant se trouve complètement perdue. L'hyposulfite de soude est donc préférable dans ce cas. Toutefois, si l'on n'avait pas ce dernier sel à sa disposition, on pourrait utiliser les sulfocyanures en dissolution assez étendue et additionnée d'alun.

On prendrait, par exemple :

Sulfocyanure d'ammonium.....	100 ^{gr}
Alun.....	50
Eau.....	1 ^{lit}

Ce bain peut être employé sans grand danger pour les clichés, mais il devrait être précédé ou suivi, surtout en été, d'un lavage supplémentaire au moyen d'une solution d'alun pur à 5 pour 100. Dans ces conditions, la couche de gélatine augmente toujours un peu de volume, mais elle ne se dissout pas, et l'image n'éprouve aucune modification.

Sulfites alcalins. — En 1886 (¹), dans une très belle série de recherches sur l'emploi des sulfites en Photographie, le capitaine Abney a étudié l'action de ces sels comme fixateurs. Il trouva qu'on pouvait très bien les utiliser, et que les épreuves, convenablement fixées, ne s'altèrent pas à la lumière. Malheureusement ce fixage est difficile, car, si le chlorure d'argent est bien décomposé par le sulfite de soude avec production de sulfite d'argent, ce dernier n'est pas très soluble dans l'eau.

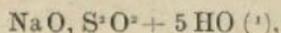
Voici une Table, dressée par le capitaine Abney, de la solubilité du chlorure d'argent dans les solutions de sulfite de soude :

(¹) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. XXXII, p. 229.

Solution de sulfite à 15° C.	Chlorure d'argent par 480 gr.
5 gr par 480 gr.....	0 gr,13
10 " "	0 ,33
20 " "	1 ,02
30 " "	1 ,62
40 " "	2 ,28
80 " "	4 ,80
100 " "	6 ,12

On voit que la solubilité du chlorure d'argent augmente plus vite que la proportion de sulfite employée. Mais elle est toujours beaucoup plus faible que la solubilité du même sel dans l'hyposulfite de soude. Aussi le fixage au sulfite est-il resté inapplicable dans la pratique.

Hyposulfites. Fixage des épreuves positives à noircissement direct. — Le seul hyposulfite qui soit employé en Photographie est l'hyposulfite ou thiosulfate de soude,



que l'on prépare en traitant par un excès de soufre une solution brillante de sulfite de soude.

L'*hyposulfite d'ammoniaque*, qui a été proposé par Spiller en janvier 1868, jouit de propriétés analogues. On pourrait le préparer en traitant par le carbonate ou le sulfate d'ammoniaque les cristaux d'hyposulfite de baryte qui se forment lorsqu'on mélange des solutions concentrées d'hyposulfite de soude et de chlorure de baryum. Ce sel paraît préférable à l'hyposulfite de soude, mais il n'a pas été expérimenté comme il semble le mériter. C'est Herschel qui, en 1839, découvrit que l'hyposulfite de soude peut dissoudre avec facilité les sels

(¹) *Formule atomique* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{aq}$. — Nous adopterons, dans l'histoire de ce sel, la notation en équivalents qui a été employée par MM. Davanne et Girard dans le Mémoire que nous avons déjà bien souvent cité, et où nous trouvons encore l'étude complète des propriétés de l'hyposulfite de soude, relatives au fixage des épreuves positives.

haloïdes d'argent, et l'appliqua au fixage des épreuves photographiques.

On employa d'abord ce sel pour les épreuves positives et les négatives sur papier. Les virages aux sels d'or n'ayant pas encore été découverts, ou plutôt la liqueur de M. Fizeau et le sel de Fordos et Gélis n'étant pas encore appliqués comme ils le furent ensuite au traitement des épreuves positives, on chercha à obtenir diverses teintes, par la seule action du fixateur, en ajoutant à celui-ci diverses substances. Ce fut la raison de l'emploi, qui se généralisa alors, des solutions d'*hyposulfite vieux* ou *hyposulfites modifiés* et même *acidifiés*, si funestes à la conservation des épreuves, et contre lesquels s'élevèrent par la suite tant d'expérimentateurs éminents : Humbert de Molard, Bayard, Regnault, Davanne et Girard, etc. C'est à ces derniers auteurs qu'est due la connaissance exacte des divers phénomènes que l'on peut observer selon les circonstances, lorsqu'on fixe à l'hyposulfite de soude des épreuves identiques. Ces auteurs montrèrent d'abord (*) que l'épreuve fixée à l'hyposulfite de soude *neuf* et *pur*, convenablement lavée, ne donne, à l'analyse, aucune trace de soufre, même lorsqu'on ajoute au bain, au moment du fixage, du chlorure d'argent; tandis que si l'on prend un bain d'hyposulfite vieux, c'est-à-dire ayant déjà servi précédemment, ou un bain neuf auquel on a ajouté du chlorure d'argent quelque temps avant de l'employer, les épreuves traitées par ces solutions prennent un ton plus foncé, et contiennent toujours du soufre. D'où cette conclusion que le virage aux hyposulfites modifiés provient, en réalité, d'une sulfuration probablement due à du tétrathionate de soude, qui s'est formé avec le temps par l'action du sel métallique introduit dans le bain. Les acides, ajoutés à celui-ci pour le *vieillir*, y produisent un dégagement de soufre et d'hydrogène sulfuré, et si les épreuves traitées sortent parfois avec des blancs purs de ce bain de fixage, elles ne tardent pas à jaunir,

(*) *Bulletin de la Société française de Photographie*, 15 juin 1855.

puis à disparaître complètement sous l'influence de l'air et de l'humidité.

Au contraire, les épreuves fixées avec soin dans une solution neuve d'hyposulfite de soude, et ensuite parfaitement lavées, n'éprouvent, par la suite, aucune modification lorsqu'on les expose à l'air humide, ne contenant pas d'hydrogène sulfuré. Dans ces conditions, le fixage est donc excellent, car, disent MM. Davanne et Girard, « le fixateur n'a pas abandonné à l'épreuve la moindre substance capable de l'altérer, soit immédiatement, soit à la longue.

» Mais ce résultat si net, si précis, est modifié d'une manière fâcheuse dans un certain nombre de circonstances qui peuvent toutes se rapporter à quatre cas distincts : 1° la présence de l'acide nitrique libre dans la feuille insolée; 2° la limite de saturation de l'hyposulfite de soude par les sels d'argent; 3° l'action de la lumière et 4° l'emploi des bains intentionnellement chargés d'acides, tels que l'acide acétique. »

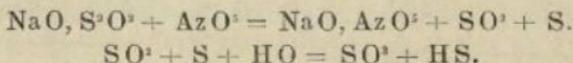
Nous ne saurions mieux faire que d'examiner, avec MM. Davanne et Girard, l'action exercée sur les épreuves par le bain de fixage dans ces diverses circonstances.

Présence de l'acide azotique dans l'épreuve et acidité du bain. — La décomposition du chlorure d'argent par la lumière donne lieu au dégagement d'une certaine quantité de chlore, qui, réagissant sur le nitrate d'argent en excès, met en liberté de l'acide azotique. Aussi toute épreuve présente-t-elle une réaction acide manifeste.

Si l'on porte directement cette épreuve dans un bain d'hyposulfite de soude pur, celui-ci se trouvera dans le même cas que si l'on y avait ajouté un acide quelconque, tel que l'acide acétique.

Or la moindre trace d'acide suffit pour amener une décomposition dans le bain : il se produit un dépôt de soufre, et il se dégage de l'acide sulfureux, qui peut lui-même s'oxyder

au contact de l'eau, tandis que l'hydrogène mis en liberté, se portant en partie sur le soufre naissant, formera de l'hydrogène sulfuré :

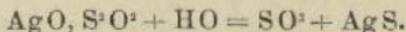


C'est ce qui nous explique l'odeur spéciale, rappelant à la fois celle de l'acide sulfureux et celle de l'acide sulfhydrique, qui se manifeste chaque fois que l'on ajoute un acide quelconque au bain de fixage ou qu'on y plonge des épreuves non lavées. On conçoit que celles-ci, imprégnées du dépôt de soufre et ayant été ainsi exposées à l'action de l'hydrogène sulfuré, doivent forcément jaunir, immédiatement ou plus tard.

L'addition d'acides au bain de fixage doit donc être absolument évitée et, dans le même ordre d'idées, il est nécessaire de saturer l'acide nitrique libre des épreuves avant de soumettre celles-ci au fixateur. On y arrivera soit en les lavant dans une solution de bicarbonate, de carbonate ou de sulfite de soude, soit en employant, avant le fixage, un bain de virage très alcalin; on pourrait également supprimer le lavage alcalin préalable en ajoutant le bicarbonate, le carbonate ou le sulfite au fixateur lui-même. Nous aurons occasion de revenir sur ce point.

Saturation de l'hyposulfite de soude. — MM. Davanne et Girard ont montré que l'argent peut donner avec l'hyposulfite de soude trois composés différents.

1° L'hyposulfite d'argent simple $\text{AgO, S}^2\text{O}^2$, sel instable et insoluble dans l'eau, lorsqu'il ne se trouve pas en présence d'un excès d'hyposulfite de soude, se décompose immédiatement en acide sulfurique et sulfure d'argent noir :



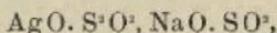
Disons de suite que c'est cette réaction qui se produit et

cause des taches sur les épreuves lorsqu'on touche celles-ci avec les doigts imprégnés d'hyposulfite de soude.

2° Un premier hyposulfite double de soude et d'argent, $\text{AgO. S}^2\text{O}^2, \text{NaO. S}^2\text{O}^2$, sel blanc et peu soluble, indécomposable par l'eau ou la lumière seule, mais donnant, comme le précédent, de l'acide sulfurique et du sulfure d'argent lorsqu'il se trouve exposé aux actions combinées de l'eau et de la lumière.

3° Enfin un second sel double, renfermant deux équivalents d'hyposulfite de soude pour un équivalent d'hyposulfite d'argent : $\text{AgO. S}^2\text{O}^2 (\text{NaO. S}^2\text{O}^2)^2$. C'est ce sel double, extrêmement soluble dans l'eau, qui se forme lorsque le nitrate ou le chlorure d'argent, etc., ou les hyposulfites précédents se trouvent en présence d'un excès d'hyposulfite de soude, et c'est grâce à sa formation que ce dernier peut être employé utilement pour le fixage.

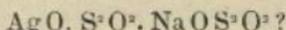
Mais on conçoit que, si, pour une raison quelconque, ce sel ne se trouve pas en excès, à *chaque instant*, par rapport aux sels d'argent, *si, par exemple, on néglige d'agiter les épreuves dans le bain*, il pourra se former ou de l'hyposulfite d'argent simple : $\text{AgO. S}^2\text{O}^2$; ou du sel double :



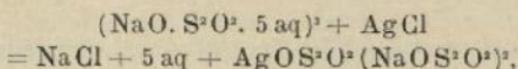
qui, se décomposant avec facilité, surtout sous l'influence d'une lumière même très faible, amèneront sur l'épreuve un dépôt de sulfure d'argent et de soufre, « de telle sorte que non seulement une partie de l'argent sera sulfurée au sortir du bain, mais qu'en outre elle emportera une deuxième quantité de soufre », qui contribuera plus tard à la sulfurer davantage. Il faut donc éviter soigneusement de porter simultanément un grand nombre d'épreuves dans le bain de fixage, et il faut éviter avec non moins de précaution qu'une bulle d'air vienne empêcher le contact direct de l'épreuve avec le fixateur; dans ce dernier cas, surtout, il se produirait inévitablement des taches de sulfure d'argent.

Mais, en prenant toutes les précautions voulues, quelle

quantité d'épreuves peut-on fixer dans un même bain avant d'arriver à la formation, dangereuse pour elles, du sel double :



Théoriquement, cette formation ne peut avoir lieu que lorsque la quantité de chlorure d'argent dissous se trouve au-dessus de la proportion indiquée par la réaction :



c'est-à-dire au-dessus de 0,38 pour 1^{re} d'hyposulfite. Pratiquement, on ne pourrait pas arriver sans danger à cette proportion et, en fait, on n'y arrive jamais. Des expériences spéciales très précises ont montré aux auteurs que « 100^{es} d'hyposulfite de soude dissous dans 500^{es} d'eau peuvent suffire pour fixer successivement, mais d'une manière continue, la valeur de quatre feuilles entières (ce qui correspond à 40 épreuves 13×18), même quand on néglige le lavage préalable à l'eau pure. »

Action de la lumière. — La lumière elle-même joue un très grand rôle dans la décomposition des bains d'hyposulfite de soude contenant des sels d'argent. Cette décomposition se montre très rapidement; en outre, fait plus grave encore, elle peut se continuer ensuite à l'obscurité : car il s'est formé des thionates d'argent, qui, se décomposant à leur tour, peuvent causer la précipitation complète de l'argent à l'état de sulfure, ou, dans tous les cas, sulfurer les épreuves que l'on y plongerait par la suite. C'est dans cet ordre de faits qu'il faut chercher la cause des propriétés spéciales et désastreuses des hyposulfites vieux, même lorsqu'ils n'ont pas été additionnés d'acides qui, ainsi que nous l'avons vu, et pour d'autres raisons, produisent le même résultat final : la sulfuration de l'épreuve.

Action de l'hyposulfite de soude sur les parties colorées de l'épreuve. — L'hyposulfite de soude neuf et pur ne dis-

sout pas seulement les sels d'argent qui n'ont pas subi l'influence lumineuse; son action s'exerce aussi sur l'argent réduit, ou plutôt sur le composé argentic-organique, constituant la partie brillante de l'épreuve, qu'il détruit plus ou moins.

L'hyposulfite de soude *ronge* donc toujours un peu les détails de l'image; il diffère en cela de l'ammoniaque, se rapprochant davantage des sulfocyanures, et surtout des cyanures qui peuvent dissoudre entièrement l'image, dans un temps relativement court, même lorsqu'ils sont en solution très étendue.

Déductions pratiques. — Des pages qui précèdent et qui résument autant que possible les belles recherches de MM. Davanne et Girard sur ce sujet capital pour le photographe, on peut tirer les conclusions suivantes pour l'emploi de l'hyposulfite de soude pur (*).

1° *Les épreuves doivent être lavées avant le fixage*, de façon à éliminer la majeure partie du nitrate d'argent libre qu'elles renferment, et qui non seulement chargerait d'une façon inutile le bain fixateur, mais exercerait sur celui-ci une action chimique plus rapide que le chlorure d'argent.

2° Au cas où elles n'auraient pas été virées à l'aide d'un bain très alcalin, on doit les passer dans une solution de bicarbonate, carbonate ou sulfite de soude, afin de neutraliser complètement l'acide nitrique qu'elles renferment. Il est même bon d'ajouter à cette solution une certaine quantité de sel marin, qui transformera en chlorure la totalité du nitrate d'argent qui peut rester dans le papier.

(*) Par hyposulfite pur, on doit entendre le produit du commerce cristallisé, blanc et neutre, ou plutôt très faiblement alcalin (le papier de tournesol rouge n'y devient bleu qu'en une demi-heure environ). Les carbonates, sulfates et chlorures qu'il peut contenir n'ont aucune importance. Il faut surtout qu'il ne soit pas acide et ne contienne pas de sulfures : la solution doit être complètement inodore.

On emploierait, par exemple, la solution suivante (*) :

Bicarbonate de soude.....	10 ^{gr}
Chlorure de sodium.....	50
Eau distillée.....	1 ^{lit}

ou la même solution, en remplaçant le bicarbonate par le sulfite de soude.

3° Il faut opérer seulement à une faible lumière. Cette précaution, déjà utile pour le premier lavage des épreuves, est indispensable au moment du fixage.

4° Il est nécessaire de n'employer qu'un bain de fixage neuf et suffisamment concentré. En général, on se sert d'une solution contenant 100^{gr} à 120^{gr} d'hyposulfite de soude par litre d'eau.

5° Il faut éviter absolument de toucher aux épreuves avec les doigts imprégnés de la solution d'hyposulfite. Il faut prendre les épreuves de la main gauche, par exemple, et les laisser tomber dans la cuvette contenant le fixateur, où la main droite les plonge en les agitant aussitôt.

6° On doit agiter constamment les épreuves dans le bain, *surtout aux premiers moments* de leur immersion, afin qu'elles ne puissent s'accoler l'une à l'autre, ni qu'aucune bulle d'air n'y reste fixée, de telle sorte que chaque partie d'une épreuve se trouve à chaque instant en présence d'une notable quantité d'hyposulfite de soude.

7° Pour la même raison, on évitera de fixer trop d'épreuves à la fois dans la même cuvette.

8° Les épreuves devront rester dans le bain fixateur pendant un temps suffisant pour assurer la dissolution complète des sels d'argent. De même, on évitera de les laisser dans ce bain plus longtemps qu'il ne convient. En employant la solution à 10 ou 12 pour 100 ci-dessus, il suffit généralement, pour que le fixage soit complet, de quatre à cinq minutes pour les papiers salés, de cinq à six minutes pour les papiers aristotéliques, et de huit à dix minutes pour les papiers albuminés.

(*) DAVANNE et GIRARD.

On reconnaît que le chlorure d'argent est entièrement dissous en regardant par transparence une épreuve placée devant la lumière; on ne doit plus apercevoir de grains dans l'épaisseur du papier.

Un fixage trop prolongé, même opéré dans de bonnes conditions, affaiblirait l'image et en altérerait la fraîcheur.

Ajoutons que, d'après une ancienne observation de Maxwell Lyte (*), la température a une grande influence sur les propriétés dissolvantes de l'hyposulfite de soude; sous l'action du froid, ces propriétés diminuent considérablement, et le chlorure d'argent, au lieu de se dissoudre, peut être converti en hyposulfite d'argent, jaunissant à la lumière avec une grande facilité. Aussi, pendant l'hiver, est-il toujours bon de chauffer légèrement le bain de fixage, à 15° ou 20°, pour être certain qu'il se trouve en bon état.

9° Enfin, les épreuves fixées doivent être aussitôt soumises à un lavage soigné, de façon à les débarrasser rapidement et entièrement de toute trace d'hyposulfite de soude. Nous aurons à revenir sur ce sujet.

MODIFICATIONS DIVERSES DU BAIN DE FIXAGE.

Addition d'acides. — Nous avons vu que Blanquart-Evrard avait conseillé autrefois d'ajouter de l'acide acétique à l'hyposulfite, et que l'abbé Laborde avait plus tard modifié ce procédé en introduisant de l'acétate d'ammoniaque dans cette solution. Nous savons maintenant ce que valaient de tels bains de fixage.

Addition de sels de plomb. — Nous avons vu également que, en 1851, Valicourt avait cherché à obtenir des tons vio-

(*) *The Journal of the Photographic Society London*, March, 15, 1860.

lets sans virage, en additionnant ces bains d'acétate de plomb. Plus récemment, on a de nouveau préconisé ce procédé pour l'utilisation des virages trop faibles ou devenus inactifs. De même que les épreuves non virées prennent une coloration plus agréable dans une solution d'hyposulfite de soude contenant des sels de plomb ⁽¹⁾, de même les épreuves peu virées prennent un ton plus foncé sous l'action d'un tel fixateur.

Ce phénomène, mal expliqué, est peut-être dû à une sulfuration.

Quoi qu'il en soit, voici la formule du bain employé par M. David James :

Acétate de plomb.....	50 ^{gr}
Hyposulfite de soude.....	100
Eau.....	1 ^{lit}

M. W.-A. Kibbler n'emploie que 2^{gr} d'acétate de plomb pour les mêmes quantités d'eau et d'hyposulfite ⁽²⁾.

On peut remplacer l'acétate par le nitrate de plomb, les résultats sont toujours les mêmes.

Addition de sels alcalins et de chlorures. — L'idée d'ajouter un sel alcalin au bain d'hyposulfite de soude « pour l'empêcher, dit Hardwich, d'acquérir graduellement des propriétés sulfurantes dans une proportion fâcheuse », est très ancienne.

Un grand nombre de praticiens émérites, tels que Maxwell Lyte, ajoutaient déjà à l'hyposulfite soit du carbonate de soude, soit de l'ammoniaque. Mais on ne connaissait pas les réactions qui s'opèrent dans les bains de fixage.

En 1860 ⁽³⁾, MM. Davanne et Girard, dans leur travail sur

⁽¹⁾ Nous avons vu également que les virages fixateurs agissent beaucoup plus vite lorsqu'ils renferment des sels de plomb.

⁽²⁾ *Amateur Photographer*, et *Bulletin de la Société française de Photographie*, 1890, p. 32.

⁽³⁾ *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. VI, p. 219.

ce sujet, firent connaître une autre formule. Ils se servirent de bicarbonate de soude, et ayant de plus constaté *que le chlorure de sodium retarde beaucoup la décomposition de l'hyposulfite de soude argentifère*, même en présence de la lumière, ils employaient la formule suivante :

Eau.....	1 lit
Bicarbonate de soude.....	20 gr
Sel commun.....	50
Hyposulfite de soude.....	200

Cette solution doit être faite un peu à l'avance, puis filtrée, pour séparer le précipité de carbonate de chaux qui se forme avec les sels contenus normalement dans l'eau ordinaire, et qui ne se produit pas immédiatement.

Ce bain filtré de nouveau aussitôt après l'usage n'était pas plus teinté que le bain d'hyposulfite seul, mais il se montrait plus coloré après deux jours de repos, et les auteurs firent remarquer que, par suite, il semblait préférable d'employer des solutions de bicarbonate et d'hyposulfite séparées.

Il n'en restait pas moins acquis que l'addition de sel marin au bain de fixage est en tous points recommandable.

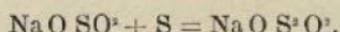
Un peu plus tard, en 1866, M. Spiller employa avec succès le carbonate d'ammoniaque. Il préparait une solution saturée à froid de ce sel, et en ajoutait une pinte (soit 568^{cc}) par livre, (ou 453^{gr}) d'hyposulfite de soude entrant dans la composition du bain de fixage. Par l'usage de ce bain, les blancs se trouvent débarrassés de la presque totalité de l'argent qu'ils renferment et, de plus, les causes de décomposition se trouvent de beaucoup diminuées.

On conseilla également l'addition d'ammoniaque au fixateur ordinaire. Walter Brot ainsi que Liesegang conseillèrent un bain contenant de l'hyposulfite, de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium ou du sel marin. Ces bains semblent avoir été peu employés. Ils mériteraient cependant une étude approfondie.

En 1890, j'eus l'occasion d'observer l'effet très favorable

qu'exerce le sulfite de soude ajouté à l'hyposulfite sur la coloration et sur la conservation des épreuves virées à l'osmium. J'essayai alors l'emploi de ce bain par les épreuves acides virées au platine, ainsi que pour celles traitées par les virages à l'or, et j'acquis bientôt cette conviction que le sulfite de soude pouvait rendre de réels services.

Alcalin comme eux, il présente sur le carbonate et le bicarbonate de soude deux avantages principaux. Le premier est d'absorber facilement le soufre pouvant être précipité dans le bain par l'acidité de l'épreuve, en donnant directement de l'hyposulfite de soude :



Le second consiste dans la limpidité que conserve le fixateur additionné de ce sel, et préparé comme d'habitude avec de l'eau ordinaire : le sulfite de chaux qui se forme toujours étant beaucoup plus soluble que le carbonate de chaux, le bain ne se trouble pas, et il ne se dépose aucun voile blanchâtre sur l'image.

D'après mes expériences, la quantité de sulfite de soude qu'il convient d'ajouter au bain de fixation est de 20^{gr} à 50^{gr} par 150^{gr} d'hyposulfite et par litre. On peut augmenter cette proportion lorsqu'on veut fixer un grand nombre d'épreuves non virées, ou virées dans un bain acide à l'or ou au platine. Dans ce cas, on emploierait la formule suivante :

Hyposulfite de soude.....	150 ^{gr}
Sulfite de soude.....	100
Eau.....	1 ^{lit}

et l'on serait assuré d'obtenir des blancs parfaitement purs, trop purs même dans certains cas, car, ainsi que je l'ai déjà fait observer, le sulfite de soude, comme tous les alcalins, décolore la fuchsine qui teint en rose beaucoup de papiers albuminés.

J'ai effectué plusieurs séries d'expériences comparatives avec des bains d'hyposulfite de soude semblables, et dans

chacun desquels on a fixé un même nombre d'épreuves, après les avoir additionnés respectivement de 30^{gr} par litre des trois sels : carbonate, bicarbonate et sulfite de soude. Les résultats ont été identiques dans chaque série.

Le fixateur additionné de bicarbonate de soude se colore le premier, puis se trouble; et finalement, au bout d'un ou plusieurs mois, donne un dépôt noir abondant au fond du flacon; mais le liquide surnageant est à peu près limpide.

Le bain additionné de carbonate de soude se teinte moins rapidement que celui au bicarbonate; cependant, après un mois seulement, il devient beaucoup plus foncé et produit un dépôt noir très abondant et très dense qui s'attache aux parois du flacon et l'obscurcit tout à fait.

Le bain d'hyposulfite de soude pur s'est mieux conservé. Il ne s'est troublé que plusieurs jours après celui au bicarbonate de soude; mais, au bout de quelques mois, il a donné à l'obscurité un dépôt noir semblable. A la lumière, au contraire, il s'est formé un dépôt noir, mais en même temps les parois du flacon se sont tapissées d'un enduit jaune très opaque.

Enfin le bain d'hyposulfite additionné de sulfite de soude s'est parfaitement conservé; au bout de six mois, il était et se trouve encore aussi incolore et aussi limpide que le premier jour; il s'y est simplement formé un très léger dépôt grisâtre presque imperceptible.

Je dois ajouter qu'en même temps que les fixateurs précédents, j'en ai également préparé en ajoutant simplement à la solution d'hyposulfite 3 pour 100 de sel marin. Ce bain a montré une conservation presque aussi bonne que celui au sulfite de soude; il est resté également incolore et limpide et n'a montré qu'un léger dépôt au fond du flacon.

Nous pouvons conclure de ce qui précède que l'on a beaucoup plus de chances d'obtenir des épreuves se conservant bien en ajoutant au bain de fixage à l'hyposulfite une certaine quantité de sel marin et de sulfite de soude, de préférence au carbonate et au bicarbonate.

On emploierait donc, par exemple, la formule suivante :

Hyposulfite de soude.....	100 à 150 ^{gr}
Sulfite de soude.....	30 à 50
Sel marin.....	30 à 50
Eau.....	1 lit

Mais pour les papiers albuminés roses, en particulier, si l'on désirait leur conserver cette teinte, il faudrait supprimer le sulfite du bain ci-dessus, et le remplacer par un lavage préalable avec la solution :

Bicarbonate de soude.....	10 à 20 ^{gr}
Sel marin.....	30 à 50
Eau.....	1 lit

RECHERCHE ET ÉLIMINATION DE L'HYPOSULFITE DE SOUDE.

PROCÉDÉS MÉCANIQUES.

Appareils divers. — Il est très important d'éliminer d'une façon aussi complète que possible l'hyposulfite de soude emporté par l'épreuve au sortir du bain de fixation, de façon à ne laisser aucune trace d'un corps sulfuré quelconque en présence de l'argent métallique qui se trouve encore dans l'image sous une couche d'or plus ou moins consistante.

Bayard fut un des premiers à appeler l'attention sur ce point. Il lavait l'épreuve dans deux ou trois eaux successives, puis la passait sous un cylindre en verre, de façon à dégager mécaniquement l'hyposulfite de la pâte du papier. Il terminait par un lavage à l'eau distillée presque bouillante, et enfin séchait l'épreuve au moyen de papier buvard. Des essais spéciaux, exécutés avec de l'eau colorée par du carmin, lui avaient démontré l'efficacité de cette méthode.

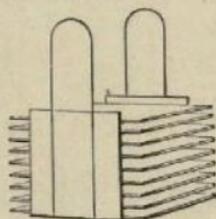
On conseilla ensuite divers procédés mécaniques pour arriver au même but.

M. Robinet, en 1864, employait une simple presse à copier.

Il mettait un certain nombre d'épreuves mouillées entre de triples feuilles de papier buvard très épais, et les pressait vigoureusement. Trois ou quatre opérations semblables suffisent pour éliminer entièrement l'hyposulfite.

Peu après, M. Magny conseilla de placer les épreuves, séparées, dans une série de châssis en toile de crin (*fig. 1*), serrés entre des bandes de gutta-percha, et superposés. On place le tout dans un vase de dimension convenable, et l'on

Fig. 1.



peut soit faire passer un courant d'eau continu, soit employer plusieurs eaux successives et renouvelées; les épreuves se trouvant séparées les unes des autres, se lavent facilement et en peu de temps.

Vers la même époque, Best et Thomson avaient conseillé un appareil à siphon intermittent se vidant et se remplissant tour à tour. On y plaçait les épreuves qui se trouvaient ainsi rapidement lavées.

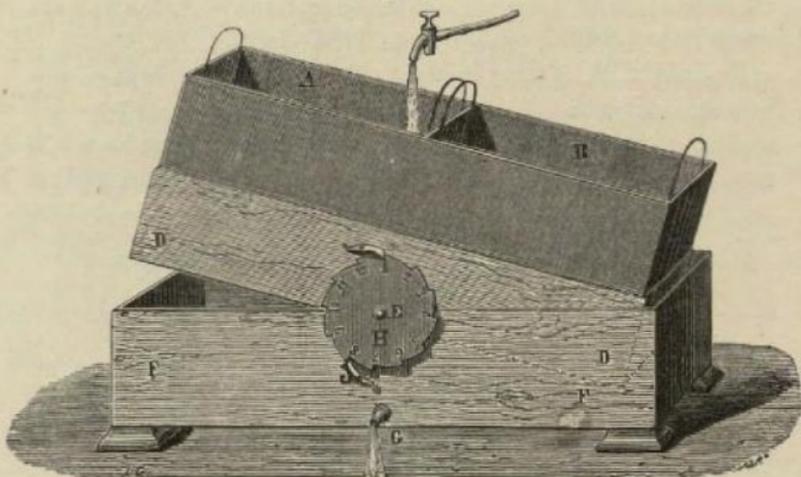
M. Cornélius Hansburg indiqua un appareil à bascule, qui a été très employé, et qui remplissait exactement le même but.

Cet appareil se compose d'une auge à deux compartiments (*fig. 2 et 3*), montée sur un axe horizontal, et dans laquelle on place les épreuves séparées par des diaphragmes équidistants.

Lorsque l'un des compartiments, B par exemple, se remplit, l'autre, A, se vide automatiquement par la soupape L; de lourds boulets, K, roulant dans une rainure spéciale, assurent la stabilité de l'appareil dans cette position jusqu'à ce que le

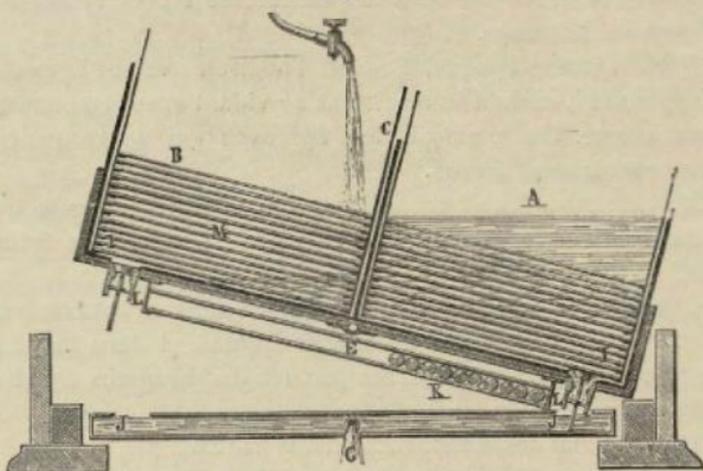
compartiment B soit plein. L'appareil bascule alors autour

Fig. 2.



de l'axe E, B se vide à son tour tandis que A se remplit de

Fig. 3.



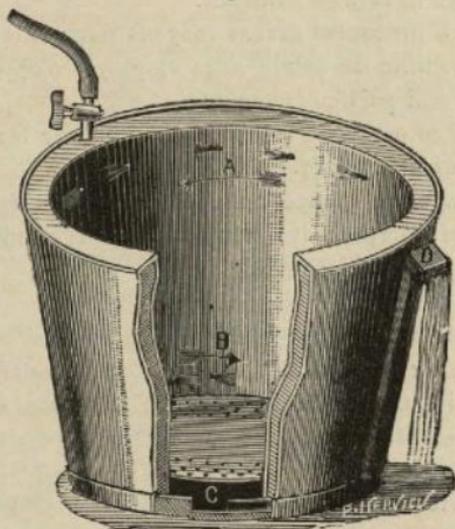
nouveau, et ainsi de suite d'une façon continue jusqu'à ce que les épreuves soient complètement lavées. — Une roue à

rochet, H (fig. 2), montée sur l'axe E, indique du reste à chaque instant le nombre de lavages effectués.

Les modèles d'appareils à laver les épreuves sont aujourd'hui très nombreux. La fig. 4 représente l'un des plus recommandables par sa simplicité et les bons résultats qu'il produit.

Il se compose de deux cuves concentriques entre lesquelles

Fig. 4.



existe un espace annulaire de quelques centimètres. L'eau arrive d'une façon continue au moyen d'un robinet s'ouvrant sur cet espace annulaire. La cuve intérieure A est percée de trous ouverts de droite à gauche à la partie supérieure, et de gauche à droite à la partie inférieure, de telle sorte que l'eau pénètre dans cette cuve, où sont placées les épreuves, en deux courants inverses et superposés. Au fond de la même cuve A, se trouve un diaphragme percé de trous, réservant ainsi un espace C où les épreuves ne peuvent arriver. L'espace C est mis en communication avec l'extérieur par une ouverture de déversement D, dont le débit est plus

grand que celui du robinet d'arrivée, et placée un peu au-dessous du niveau où l'eau peut arriver dans les deux cuves. On peut, du reste, adapter à l'ouverture D un tuyau de toile ou de caoutchouc dont l'extrémité inférieure puisse arriver au-dessous de C, de manière à constituer un siphon.

Lorsque les cuves sont pleines, l'eau arrive à D, le siphon s'amorce et l'appareil se vide. Lorsqu'il se remplit ensuite de nouveau, le siphon s'amorce encore, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on juge le lavage suffisant.

Enfin, on a préconisé divers moyens pour enlever rapidement l'hyposulfite de soude sans employer d'appareils spéciaux : je citerai particulièrement ;

1^o Le lavage par l'eau tombant en pluie sur les épreuves, d'une hauteur de 1^m à 2^m.

2^o Le lavage de quinze minutes, suivi d'un égouttage et d'un séchage complet, les uns et les autres renouvelés un certain nombre de fois.

Sel de cuisine. — L'usage du sel de cuisine ordinaire pour l'élimination de l'hyposulfite de soude, est un véritable procédé mécanique dû à M. Spiller, qui l'imagina en 1864 (1).

Voici comment s'exprime l'auteur dans sa communication :

« Lorsque les épreuves ont subi des lavages équivalents par leur effet à une immersion d'une heure dans un courant d'eau continu, je les plonge dans une solution saline obtenue en dissolvant une livre (483^{gr}) de sel ordinaire dans un demi-gallon d'eau (environ 2^{lit}); la densité de cette solution égale 1,13), et je les y abandonne pendant quinze à vingt minutes. Pendant cet espace de temps, la solution saline pénètre dans les pores du papier et en chasse la plus grande partie de l'hyposulfite, dont les dernières traces disparaissent ensuite aisément, en même temps que le sel, par les lavages. En procédant, en effet, à des lavages à l'eau ordinaire, on active la diffusion,

(1) *The Photographic news*, March 4, 1864.

on rend plus rapide l'échange qui doit se produire entre l'eau et le sel, on réduit à une minime proportion la quantité d'hyposulfite que garde l'épreuve, et, en finissant par des lavages à l'eau comme d'habitude, on obtient un degré de pureté inusitée. De cette manière, la présence de l'hyposulfite dans l'épreuve devient impossible; la seule chose possible est le séjour au sein de la feuille d'une petite quantité de sel ordinaire. »

Cette méthode donne en effet d'excellents résultats. Elle est très employée et l'on ne saurait trop la recommander à tous ceux qui, ne possédant pas d'appareils spéciaux, craignent l'emploi des procédés chimiques dont nous allons nous occuper.

PROCÉDÉS CHIMIQUES.

Les procédés chimiques ayant été conseillés pour la destruction de l'hyposulfite de soude qui peut rester, même après lavage, dans le corps de l'épreuve, sont excessivement nombreux.

En 1863, le R. P. Hamy proposa l'emploi du chlore, qui transforme l'hyposulfite en sulfate. Par un lavage à l'ammoniaque étendu, il enlevait l'acide chlorhydrique et la petite quantité de chlorure d'argent qui avait pu se former. M. Hart employa aussi l'hypochlorite de soude. Il mettait 5^{es} à 8^{es} d'eau de javelle par litre, dans la dernière eau de lavage. MM. Belitzki et Scolick ont conseillé l'hypochlorite de zinc obtenu avec 10^{es} de sulfate de zinc et 2^{es} de chlorure de chaux pour 1^{re} d'eau. On fait séjourner l'épreuve pendant dix minutes dans ce bain.

Le R. P. Hamy ayant remarqué les inconvénients du chlore l'avait bientôt remplacé par l'aldéhyde ou l'eau oxygénée (1).

L'emploi de cette dernière fut expérimentée, en 1867, par M. Fowler, qui en attribue l'idée au D^r Angus Smith, de

(1) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. IX, p. 217 et 231.

Manchester (1). M. Fowler trouva que les épreuves plongées pendant une demi-heure dans une solution à 10 pour 100 d'eau oxygénée au $\frac{1}{10}$ ne renferme aucune trace d'hyposulfite.

Acides chlorique et perchlorique. — A la même époque, Trichborne et Robinson (2) employaient les acides chlorique et perchlorique, qui ne présentent pas l'inconvénient de ronger les épreuves comme les hypochlorites. Ils préparaient la solution suivante :

Chlorate de baryte.....	50 ^{gr}
Acide perchlorique à 12°.....	4
Eau.....	100 ^{cc}

Pour l'usage, ils prenaient 12 parties de cette solution pour 100 parties d'eau chaude, y plongeaient les épreuves pendant une heure ou deux, et terminaient par un lavage à l'eau courante.

Iode. — Après les composés chlorés, on a proposé l'iode comme éliminateur de l'hyposulfite de soude. On peut se contenter d'ajouter simplement quelques gouttes de teinture d'iode avec 1^{re} d'iodure de potassium dans une cuvette d'eau, où l'on passe les épreuves déjà lavées. On enlève ensuite la teinte bleue de l'iodure d'amidon qui se forme dans le papier en traitant les épreuves par une solution étendue de sulfite de soude.

Sels de plomb. — Vers 1870, M. H.-J. Newton, de New-York, indiqua l'emploi des sels de plomb. L'acétate et le nitrate réussissent également, mais il faut éviter d'en employer une trop grande quantité, car les épreuves deviendraient plates et sans vigueur, et parfois même ternes et terreuses.

La première formule de M. Newton indiquait :

Eau de pluie chaude.....	80 ^{cc}
Acétate de plomb.....	1 ^{gr}

(1) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. XII, p. 145.

(2) *Bulletin belge de Photographie*, 1867, p. 5.

Faire dissoudre et ajouter à 7^{lit} d'eau de pluie ou d'eau distillée. On plonge pendant quelques minutes les épreuves fixées et lavées à trois ou quatre eaux seulement dans la solution ci-dessus, et l'on termine par un lavage abondant.

On peut préparer cette solution avec l'eau ordinaire, en y ajoutant de l'acide acétique. On prend alors :

Eau.....	3 onces.	} soit	{ 1 ^{lit}
Acétate de plomb.....	30 grains.		
Acide acétique.....	1 drachme.		
			4

Si le liquide obtenu n'est pas clair, on y ajoute un peu plus d'acide acétique, jusqu'à limpidité.

Une commission nommée à la Section photographique de l'Institut Américain, a fait un rapport très favorable sur ce procédé : l'iodure d'amidon ne décelait plus aucune trace d'hyposulfite dans les épreuves traitées.

RECHERCHE DE L'HYPOSULFITE DE SOUDE.

S'il est important de débarrasser entièrement les épreuves de l'hyposulfite de soude qu'elles ont pu retenir, il est non moins utile de s'assurer que ce sel est entièrement éliminé. Plusieurs moyens ont été préconisés pour atteindre ce résultat.

Nitrate d'argent. — Le nitrate d'argent, qui a été conseillé par Bayard, et que l'on trouve facilement partout, est un des réactifs les plus sensibles dont on puisse faire usage.

« La manière la plus commode de l'employer, disent MM. Davanne et Girard, est de soulever une épreuve hors du bain quand on pense le lavage terminé; on laisse tomber les dernières gouttes qui s'en écoulent dans une petite capsule de porcelaine ou tout autre vase à fond *blanc*; on y jette, sans agiter, un fragment de nitrate d'argent gros comme une tête d'épingle. S'il ne se fait pas, en quelques instants, de tache jaune, ronde, au fond de la capsule, ou si cette tache est à

peine sensible, il suffira d'un dernier lavage comme surcroît de précautions; si la tache se montre tout de suite et passe rapidement au rouge, puis au noir, il faudra encore deux ou trois lavages. »

M. Carey Lea place l'eau de lavage à examiner dans un tube à essai, et fait bouillir après avoir ajouté le cristal d'azotate d'argent. La solution brunit s'il reste de l'hyposulfite. En ajoutant une goutte d'acide nitrique, et faisant bouillir de nouveau, la liqueur se décolore et redevient limpide; ceci permet de distinguer que la coloration brune n'est pas due à une réduction par des matières organiques. On reconnaît ainsi la présence de $\frac{1}{100000}$ d'hyposulfite de soude.

Iodure d'amidon. — Ce réactif a été indiqué par M. Vogel. On prépare d'abord l'iodure d'amidon en ajoutant une goutte de teinture d'iode à une solution refroidie obtenue en faisant bouillir un petit fragment d'amidon dans 10^{es} d'eau. On prend ensuite deux tubes à essai que l'on place devant un papier blanc, et l'on introduit, dans l'un de l'eau pure, dans l'autre, l'eau de lavage à essayer. En ajoutant ensuite dans chaque tube une goutte de la solution d'iodure d'amidon, celle-ci colore l'eau pure en bleu; la liqueur contenue dans l'autre tube se colore aussi, mais elle se décolore rapidement s'il y reste des traces d'hyposulfite. Cette réaction, extrêmement sensible, permet d'en reconnaître moins de $\frac{1}{100000}$.

Le papier contenant généralement de l'amidon dans son encollage, on peut encore faire l'essai en passant au dos d'une épreuve, avec un pinceau, une solution d'iode excessivement faible: s'il ne se produit pas de coloration bleue, c'est qu'il reste de l'hyposulfite de soude.

Hydrogène naissant. Zinc et acide sulfurique. — Carey Lea, qui a étudié longuement les procédés ci-dessus (1), a

(1) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. XIV, p. 264.

également indiqué divers moyens extrêmement sensibles d'arriver au même but. Le plus sensible, d'après ses recherches, est celui qui consiste à traiter la liqueur à essayer, placée au fond d'un flacon, par le zinc et l'acide sulfurique purs. On couvre l'ouverture du flacon avec une feuille de papier mouillée légèrement par places, d'une solution d'acétate de plomb : s'il y a de l'hyposulfite de soude, celui-ci est transformé en hydrogène sulfuré par l'hydrogène naissant, et le gaz qui se dégage du flacon vient noircir l'acétate de plomb. On décele ainsi 1^{re} d'hyposulfite de soude dans 2000^{lit} d'eau !

Sesquichlorure de ruthénium. — Carey Lea a aussi conseillé ce sel pour reconnaître l'hyposulfite de soude. On ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique à une solution récente de sesquioxyde de ruthénium, puis, aussitôt après, quelques gouttes d'ammoniaque, et l'on fait bouillir avec l'eau de lavage à essayer. Il se forme une coloration rouge carmin, ou saumon s'il reste très peu d'hyposulfite. On en reconnaît ainsi $\frac{1}{25000}$.

Permanganate de potasse. — De tous les réactifs permettant de retrouver des traces d'hyposulfite, l'un des plus sensibles et des plus pratiques est certainement le permanganate de potasse, qui se trouve immédiatement réduit en présence de ce sel. Mais un grand nombre de substances, notamment les matières et les sels organiques, les citrates par exemple, qui entrent dans la composition de certains papiers, produisent la même réduction.

La réaction ne peut donc être concluante que si les sels solubles du papier sont éliminés, aussi bien que l'hyposulfite lui-même.

Abney et Robinson conseillent la solution suivante :

Permanganate de potasse	1 ^{re}
Carbonate de potasse.....	10
Eau.....	100 ^{cc}

On place une petite quantité de l'eau à examiner dans un

tube à essai et l'on y ajoute une goutte de la solution de permanganate : s'il y a de l'hyposulfite, la coloration violet rose disparaît et il se forme un précipité brunâtre.

Il est bon de faire l'expérience comparativement avec un autre tube à essai contenant un peu de l'eau pure employée pour le lavage.

J'emploie une solution de permanganate de potasse à 1 pour 100, sans addition de carbonate de potasse. En opérant comme ci-dessus, on reconnaît facilement $\frac{1}{100\ 000}$ d'hyposulfite de soude, soit 1^{er} dans 100^{uit} d'eau.

Électrolyse. — En 1865, Reissig recommanda, pour déceler des traces d'hyposulfite de soude, l'électrolyse des eaux de lavage. Ce procédé extrêmement sensible est rapide et commode lorsqu'on dispose d'une pile de deux éléments. Il suffit de placer, dans un verre par exemple, une petite quantité de l'eau à essayer, et d'y plonger deux feuilles d'argent réunies aux fils conducteurs du courant : la feuille positive brunit ou jaunit immédiatement s'il restait de l'hyposulfite.

Saveur. — Enfin n'oublions pas d'ajouter que les photographes emploient souvent un moyen très simple de reconnaître à quel point le lavage de leurs épreuves est parvenu. Ce moyen consiste à déposer à l'extrémité de la langue une goutte du liquide qui s'écoule d'une épreuve : on perçoit une saveur plus ou moins sucrée s'il y a encore de l'hyposulfite de soude. Il est à peine nécessaire de dire que ce procédé ne saurait offrir des garanties bien certaines.

FIXAGE DES CLICHÉS A L'HYPOSULFITE DE SOUDE.

Fixage neutre. — Le fixage des phototypes obtenus par développement est souvent effectué avec une solution d'hyposulfite de soude seul. Cette méthode est généralement suivie

pour les clichés au collodion, et pour ceux au gélatinobromure développés aux sels de fer.

Pour les clichés au collodion, on emploie d'ordinaire une solution faible contenant :

Hyposulfite de soude.....	50 ^{gr}
Eau.....	1 lit

Pour ceux à la gélatine, on prépare un bain plus concentré. On prend habituellement :

Hyposulfite de soude	150 ^{gr}
Eau.....	1 lit

Avec ces derniers phototypes, il est recommandé de faire précéder le fixage d'une immersion préalable dans un bain d'alun destiné à tanner la gélatine et prévenir le soulèvement de la couche qui se produit très facilement avec certaines plaques, surtout pendant les chaleurs d'été. La solution employée est la suivante (1) :

Alun.....	20 à 50 ^{gr}
Eau.....	1 lit

On plonge la plaque pendant quelques minutes seulement pour ne pas trop durcir la gélatine.

Le cliché lavé, puis aluné ou non, est plongé dans le bain de fixage jusqu'à ce que l'iodure ou le bromure d'argent soit entièrement dissous, ce que l'on reconnaît très facilement en regardant l'envers du cliché : lorsque la couche blanche de l'émulsion a disparu, le fixage est terminé. Il est bon de laisser encore le cliché dans le bain pendant quelques mi-

(1) Toutefois, il ne faut pas oublier que, lorsqu'on s'est servi des révélateurs alcalins à l'hydroquinone, à l'iconogène, etc., il faut avoir soin de laver d'abord le cliché à l'eau ordinaire, pour éviter le dépôt d'alumine qui viendrait se former à sa surface et le ternir, au moment où on le plongerait dans le bain d'alun. La même précaution est nécessaire avec l'usage des fixateurs alunés suivants.

nutes pour être certain que l'hyposulfite d'argent est bien dissous. On procède ensuite au lavage dont nous nous occuperons plus loin.

Fixage acide. — Le bain de fixage neutre a l'inconvénient de s'altérer avec facilité. De plus, lorsqu'on retire le cliché du révélateur pour le plonger, sans alunage préalable, dans la solution d'hyposulfite de soude, non seulement la couche de gélatine peut se soulever ou se détacher, mais le développement peut se continuer, faiblement il est vrai, pendant quelques minutes, ou du moins, si l'on transporte immédiatement la cuvette à la lumière, l'image peut se voiler légèrement.

Les fixateurs acides, surtout ceux qui contiennent de l'alun, n'ont pas ces inconvénients. Ils assurent l'adhérence de la gélatine à son support, et arrêtent immédiatement l'action du révélateur alcalin, de telle sorte que le fixage peut se faire en pleine lumière sans difficulté.

De plus, comme ils affaiblissent toujours un peu l'image, ils lui communiquent un brillant et une limpidité très recherchés.

L'emploi du fixateur à l'hyposulfite acide permet en outre d'éviter, dans la plupart des cas, le *voile jaune* si commun avec certaines plaques développées à l'*hydroquinone* ou à l'*iconogène*.

J'ai vu plusieurs fois des clichés retirés jaunes du fixateur neutre redevenir parfaitement incolores lorsqu'on les plaçait au soleil dans un bain de fixage à l'alun.

Hyposulfite et alun. — On prépare deux solutions :

Hyposulfite de soude.....	200 gr
Eau bouillante.....	500 cc
Alun.....	50 gr
Eau bouillante.....	500 cc

Mélanger les deux solutions *bouillantes*.

Il se forme aussitôt un abondant précipité de soufre. On laisse déposer deux jours et l'on filtre. Le bain de fixage ainsi obtenu se conserve indéfiniment sans se troubler, et peut servir pour des centaines de clichés.

Si l'on préparait le bain à froid, le précipité de soufre ne se formerait que peu à peu, et la solution se troublerait constamment.

On peut cependant empêcher presque entièrement la précipitation du bain préparé à froid en ajoutant de l'acétate de soude. On prend alors :

A	{	Hyposulfite de soude.....	150 ^{gr}
		Acétate de soude.....	60
		Eau.....	500 ^{cc}
B	{	Alun.....	20 ^{gr}
		Eau.....	500 ^{cc}

Mélanger les deux solutions.

Mais le bain précédent me semble préférable.

On peut aussi ajouter au bain d'hyposulfite et d'alun une certaine proportion de sulfite de soude, qui peut également empêcher la précipitation du soufre si on l'emploie en suffisante quantité.

On a indiqué, il y a quelques années (1), une formule renfermant de l'alun de chrome, qui durcit assez la couche de gélatine pour qu'on puisse, si on le désire, la laver à l'eau chaude sans qu'elle se dissolve.

Voici cette formule :

Eau.....	1 ^{lit}
Sulfite de soude.....	120 ^{gr}

On fait dissoudre et l'on ajoute :

Acide sulfurique.....	15 ^{gr}
Alun de chrome.....	90

(1) *La Photographie française*, 1889.

Lorsque l'alun est dissous à son tour, on verse le mélange précédent dans

Hyposulfite de soude.....	1 ^{kg}
Eau distillée.....	3 ^{lit}

Il faut laisser le cliché dans ce bain dix minutes encore après la disparition de la couche blanche de gélatinobromure.

Le sulfite de soude et l'acide sulfurique indiqués peuvent être remplacés par le bisulfite de soude.

Hyposulfite et bisulfite. — L'addition du bisulfite de soude au bain de fixage a été indiquée par M. Lainer, en 1859 (1), dans le but d'éviter le voile jaune des clichés.

On prépare d'abord une dissolution de ce sel en faisant dissoudre 250^{gr} de sulfite de soude ordinaire dans 1^{lit} d'eau, et ajoutant 70^{cc} d'acide chlorhydrique. On peut également saturer une dissolution de sulfite de soude par l'acide sulfureux.

Pour l'emploi, on ajoute 50^{cc} à 100^{cc} de cette solution à 1^{lit} de bain de fixage ordinaire. Si l'on veut ajouter de l'alun, on mélange d'abord la solution de celui-ci à la solution de bisulfite, et l'on verse le tout dans l'hyposulfite. Une trop grande quantité d'alun peut produire un précipité de soufre. Aussi n'emploie-t-on généralement pas d'alun dans le bain au bisulfite.

M. de Villecholles (2) emploie simplement :

Eau.....	1 ^{lit}
Hyposulfite de soude.....	200 ^{gr}
Bisulfite de soude.....	50

Les clichés fixés dans ce bain sont propres et brillants.

Voici une autre méthode indiquée dans le *British Journal of Photography*, et très facile à employer.

(1) *Photographic Correspondenz*, p. 311 et 569.

(2) *Bulletin de la Société française de Photographie*, t. XXXVI, p. 328.

On prend :

Eau.....	1 ^{lit}
Sulfite de soude.....	150 à 200 ^{gr}

Aux $\frac{3}{4}$ de cette solution, on ajoute un acide quelconque, sulfurique, chlorhydrique, tartrique, citrique, etc., jusqu'à ce qu'il se dégage une odeur persistante d'acide sulfureux et l'on ajoute le $\frac{1}{4}$ restant de la solution.

On étiquette cette solution *sulfite acide*; elle se conserve très bien :

Pour l'usage, on prépare le bain de fixage avec

Eau.....	1 ^{lit}
Hyposulfite de soude.....	200 ^{gr}
Sulfite acide.....	300

Cette formule, comme la précédente, est des plus recommandables. Le bain reste limpide, peut servir immédiatement et longtemps, empêche le voile jaune et rend les clichés clairs et brillants.

Il en est de même du suivant, encore plus simple.

Eau.....	1 ^{lit}
Hyposulfite de soude.....	200 ^{gr}
Sulfite de soude.....	50
Acide sulfurique ajouté peu à peu.....	10

Fixateur pour projections. — Les bains de fixage ci-dessus peuvent être employés pour les épreuves sur verre au gélatinochlorure destinées aux projections. J'indiquerai cependant la formule suivante donnée par M. Carbut en 1891, dans le *Photographic Times*.

Eau.....	1000 ^{cc}
Hyposulfite de soude.....	130 ^{gr}
Bisulfite de soude.....	20
Alun de chrome.....	8
Acide citrique.....	4

Les épreuves ainsi fixées sont remarquablement pures.

Fixage provisoire des clichés. — Divers expérimentateurs se sont occupés des moyens à employer lorsque, pour une raison quelconque, on ne peut fixer immédiatement, comme à l'ordinaire, les clichés développés aux révélateurs alcalins. On a successivement préconisé l'alun, les acides tartrique, citrique, acétique, etc. On a même conseillé des solutions composées d'alun, acide acétique et bromure de potassium.

Nous ne nous attarderons pas sur cette question; il suffira de nous rappeler qu'une solution faiblement acide *quelconque* empêche le noircissement ultérieur du cliché développé exposé à la lumière diffuse. L'action du révélateur alcalin est en effet complètement arrêtée par l'acidité d'un tel bain. Cela pour le cas où l'on ne possède pas de bain de fixage préparé, ou lorsqu'on emploie le fixage à l'hyposulfite neutre seul.

Mais si, comme c'est le cas général, on se sert du fixage acide à l'alun ou au bisulfite, et si, d'autre part, c'est le temps qui manque, et non le fixateur, il est inutile d'employer un bain spécial: *il suffit de passer simplement les clichés dans le bain d'alun ou dans le fixateur acide dont on dispose; une minute suffit largement pour enlever à la couche toute sensibilité à la lumière diffuse.* On pourra donc fixer complètement les clichés plus tard, tout à loisir, et en pleine lumière sans inconvénient.

Élimination et recherche de l'hyposulfite de soude. —

Les clichés fixés doivent être débarrassés de l'hyposulfite de soude qu'ils retiennent, aussi bien pour qu'ils ne puissent tacher les épreuves qu'ils serviront à tirer, que pour assurer leur propre conservation. Il est vrai que, même lorsque leur lavage est insuffisant, ils ne sont pas sujets à une altération aussi rapide que les épreuves positives.

L'hyposulfite de soude doit être de même parfaitement éliminé lorsque l'on veut renforcer un cliché au bichlorure de mercure.

L'élimination de l'hyposulfite s'opère généralement par un

simple lavage à l'eau courante, prolongé pendant au moins trois ou quatre heures, ou par des lavages successifs dans l'eau renouvelée toutes les heures à six ou huit reprises. Pour cela, on emploie généralement des paniers à rainures trop connus pour qu'il soit nécessaire de les décrire ici.

Si, après un lavage sommaire, on plonge les clichés pendant une demi-heure dans l'eau salée (une poignée de sel de cuisine dans une grande cuvette d'eau), les lavages suivants peuvent être beaucoup moins longs. Deux heures suffisent alors pour que l'image soit bien débarrassée de toute trace d'hyposulfite de soude.

On peut aussi détruire celui-ci en passant le cliché dans un bain d'alun après le fixage et un premier lavage. L'hyposulfite est ainsi transformé en sulfite, qui disparaît du reste facilement par un lavage suivant. Ce procédé est dangereux, car il reste un peu de soufre dans le corps du cliché.

On arrive encore à détruire facilement l'hyposulfite de soude en employant les substances indiquées précédemment dans le même but pour les épreuves positives.

L'eau de javelle, employée dans la proportion de 5^{re} à 6^{re} pour 1^{re} d'eau, peut être utilisée avec succès : on y plonge le cliché encore mouillé d'un premier lavage pendant deux ou trois minutes et on le retire aussitôt pour le laver encore quelques instants. Une immersion trop prolongée ou l'emploi d'une trop grande proportion d'hypochlorite altérerait l'image.

L'iode en solution étendue, le nitrate de plomb, l'eau oxygénée peuvent être également employés comme il a été dit plus haut. (*Voir* p. 88).

On s'assure que l'hyposulfite est entièrement éliminé en se servant de l'iodure d'amidon, du nitrate d'argent ou du permanganate de potasse, comme il a été expliqué pages 89 et suivantes.

TABLE DES MATIÈRES

DE LA SECONDE PARTIE.

DEUXIÈME SECTION.

VIRAGES AUX DIVERS MÉTAUX.

	Pages.
Virage au platine et aux métaux du groupe du platine.....	1
I. — Virage au platine.....	3
Recherches diverses.....	3
A. — Virage aux chloroplatinites.....	7
Règle générale.....	7
Préparation du chloroplatinite de potassium.....	11
B. — Virage au chlorure platinique.....	12
Virage au chlorure de platine et aux hypophosphites.....	13
Virage au chlorure de platine et aux tartrates.....	13
Observations pratiques.....	15
II. — Virages aux métaux du groupe du platine.....	17
Virage au palladium.....	17
Virage au rhodium.....	18
Virage à l'iridium.....	18
Virage à l'osmium.....	19
Virage au ruthénium.....	21
Mélange des virages précédents.....	21

APPENDICE.

Virages divers.....	23
Virage au bismuth.....	23
Virage au bichlorure de mercure. Virage en rouge carminé.....	25
Virage en rouge. Virage en bleu.....	27
Virages lunaires.....	28

	Pages.
Virage des positifs et des négatifs obtenus par développement	28
Virage par dorure.....	28
Virages par réactions chimiques.....	31
Virage des épreuves au ferro-prussiate.....	35
Papiers vireurs	37
Papier sensible au chlorure d'or.....	37
Papier au chlorure d'iridium.....	40
Papiers iso-vireurs.....	42
Autres papiers sans virage.....	45
Opération pratique du virage	46
Premier lavage et virage.....	47
Deuxième lavage.....	51
Opération pratique du fixage	52

TROISIÈME SECTION.

FIXAGES.

Généralités	54
Fixage des photocopies à noircissement direct.....	56
Fixage des phototypes et photocopies obtenus par développement.....	58
Fixateurs divers	58
Chlorures et bromures.....	58
Cyanure de potassium.....	60
Ammoniaque.....	60
Sulfocyanures alcalins.....	62
Fixage des épreuves positives par les sulfocyanures.....	63
Fixage des clichés par les sulfocyanures.....	67
Sulfites alcalins.....	68
Hyposulfites. — Fixage des épreuves positives à noircissement direct.....	69
Présence de l'acide azotique dans l'épreuve et acidité du bain.....	71
Saturation de l'hyposulfite de soude.....	72
Action de la lumière.....	74
Action de l'hyposulfite de soude sur les parties colorées de l'épreuve.....	74
Déductions pratiques.....	75

	Pages.
Modifications diverses du bain de fixage	77
Addition d'acides.....	77
Addition de sels de plomb.....	77
Addition de sels alcalins et de chlorures.....	78
Recherche et élimination de l'hyposulfite de soude	82
<i>Procédés mécaniques</i>	82
Appareils divers.....	82
Sel de cuisine.....	86
<i>Procédés chimiques</i>	87
Acides chlorique et perchlorique.....	88
Iode.....	88
Sels de plomb.....	88
Recherche de l'hyposulfite de soude	89
Nitrate d'argent.....	89
Iodure d'amidon.....	90
Hydrogène naissant. Zinc et acide sulfurique.....	90
Sesquichlorure de ruthénium.....	91
Permanganate de potasse.....	91
Électrolyse.....	92
Saveur.....	92
Fixage des clichés à l'hyposulfite de soude	92
Fixage neutre.....	92
Fixage acide.....	94
Hyposulfite et alun.....	94
Hyposulfite et bisulfite.....	96
Fixateur pour projections.....	97
Fixage provisoire des clichés.....	98
Élimination et recherche de l'hyposulfite de soude.....	98

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DE LA SECONDE PARTIE.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

Quai des Grands-Augustins, 55. — Paris.

Envoi franco contre mandat de poste ou valeur sur Paris.

Chable (E.), Président du Photo-Club de Neuchâtel. — *Les Travaux de l'amateur photographe en hiver*, 2^e édition, revue et augmentée. In-18 jésus, avec 46 figures; 1892. 3 fr.

Dumoulin. — *La Photographie sans laboratoire* (Procédé au gélatinobromure. Manuel opératoire. Insuccès. Tirage des épreuves positives. Temps de pose. Epreuves instantanées. Agrandissement simplifié). 2^e édition, entièrement refondue. In-18 jésus, avec figures; 1892. 1 fr. 50 c.

Fabre (C.), Docteur ès Sciences. — *Traité encyclopédique de Photographie*. 4 beaux volumes gr. in-8, avec plus de 700 figures et 2 planches; 1889-1891. 48 fr.

Chaque volume se vend séparément 14 fr.

Tous les trois ans, un Supplément, destiné à exposer les progrès accomplis pendant cette période, viendra compléter ce Traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

Le premier SUPPLÉMENT (A) est mis en vente. 14 fr.

Fourtlier (H.), **Bourgeois** et **Bucquet**. — *Le Formulaire classeur du Photo-Club de Paris*. Collection de formules sur fiches, renfermées dans un élégant cartonnage et classées en trois Parties: *Phototypes*, *Photocopies* et *Photocalques*. *Notes et Renseignements divers*, divisées chacune en plusieurs Sections. Première série; 1892. 4 fr.

Londe (A.), Chef du service photographique à la Salpêtrière. — *Traité pratique du développement*. Etude raisonnée des divers révélateurs et de leur mode d'emploi. 2^e édition, revue et augmentée. In-18 jésus, avec figures et 4 doubles planches en photocollographie; 1892. 2 fr. 75 c.

Londe (A.). — *La Photographie instantanée*, 2^e édition. In-18 jésus, avec belles figures; 1890. 2 fr. 75 c.

Londe (A.). — *La Photographie médicale*. Application aux Sciences médicales et physiologiques. Grand in-8, avec 80 figures et 19 planches; 1893. 9 fr.

Panajou, Chef du Service photographique à la Faculté de Médecine de Bordeaux. — *Manuel du Photographe amateur*, 2^e édition, entièrement refondue. Petit in-8, avec fig.; 1892. 2 fr. 50 c.

Trutat (E.), Docteur ès sciences, Conservateur du Musée d'Histoire naturelle de Toulouse. — *Impressions photographiques aux encres grasses*. Traité pratique de Photocollographie à l'usage des amateurs. In-18 jésus, avec nombreuses figures et 1 planche en photocollographie; 1892. 2 fr. 75 c.

Paris. — Imp. Gauthier-Villars et fils, 55, quai des Grands-Augustins.

R