

Chimie et physique photographiques
Chapitre 11

Pierre Glakfikès

CHAPITRE XI

FIXAGE, LAVAGE ET SÉCHAGE

164. Bains d'arrêt. — Le *bain d'arrêt*, qui suit le bain de développement, freine rapidement l'action du révélateur sur la couche sensible, par neutralisation de l'alcali. La brusque diminution de pH qui en résulte abaisse l'énergie de développement en modifiant le potentiel d'oxydoréduction. L'image développée est immergée 10 s dans la solution suivante, dont le pH doit rester inférieur à 5,8 :

Eau	1 000 ml
Acide acétique	40 ml

Pour les papiers, on peut réduire l'acide acétique jusqu'à 15 ml.

A défaut d'acide acétique utiliser du *bisulfite de sodium liquide* à raison de 50 à 100 ml/l, ou son équivalent le *metabisulfite de sodium* ou de potassium (25 à 50 g). Un autre produit susceptible d'emploi est le *citrate monosodique* à 5 ou 10%.

Pour empêcher le gonflement de la gélatine on ajoute du sulfate de sodium à la solution d'acide acétique, par exemple :

SB. 5a (Kodak)	}	Eau	Q.S.	1 000 ml
		Sulfate de sodium anhydre	45 g	
		Acide acétique	20 ml	

Durée d'immersion : 3 mn. Température : jusqu'à 26°. Peut traiter 25 pellicules.

165. Bains d'arrêt tannants. — Les bains d'arrêt tannants, pour émulsions négatives, se composent souvent d'une solution d'*alun de chrome* (utilisable jusqu'à 30°). On y plonge le film développé et l'agite fortement quelques secondes.

SB. 3	}	Eau	1 000 ml
		Alun de chrome	30 g

Durée d'immersion : 3 à 5 mn.

SB. 4	}	Eau	1 000 ml
		Sulfate de sodium anhydre (ou crist. 140 g)	60 g
		Alun de chrome	30 g

L'activité de ces bains diminue rapidement dès qu'ils sont utilisés. On doit les renouveler quand ils prennent une teinte vert-jaune ou s'ils se couvrent d'écume, c'est-à-dire après quelques jours seulement.

L'*alun de chrome* est un sulfate double de chrome et de potassium $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$. Il cristallise en octaèdres réguliers de teinte violette. Il est isomorphe de l'*alun d'aluminium* $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, ou alun ordinaire, qui possède également des propriétés tannantes vis-à-vis de la gélatine.

L'alun de chrome donne des ions $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$ violets qui, par acidification, deviennent lentement verts $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{++}$ et l'alun d'aluminium des ions complexes hydratés tels que $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{++}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$, qui sont les facteurs du tannage de la gélatine. Ces ions peuvent former avec les groupes carboxylés de la molécule de gélatine des complexes de coordination. Les complexes se détruisent quand ils se trouvent en présence d'ions citriques ou tartriques à plus grande tendance de coordination, ce qui leur fait perdre leur pouvoir tannant. Baumbach et Gausman ont émis l'hypothèse que les molécules d'eau étant polaires se fixent toujours sur des groupes également polaires ; or, on réduit le nombre de groupes ioniques par coordination avec les ions complexes aluminium. Le gonflement de la gélatine se trouve ainsi diminué.

La nécessité d'avoir à la fois un grand nombre d'ions Cr à charge positive et un grand nombre de groupes carboxyles de gélatine à charge négative, impose deux conditions antagonistes qui réduisent l'intervalle de pH où le tannage est possible. En effet, les ions chrome perdent leur charge positive à pH dépassant 4,6.

Spiers avait déjà admis, en 1934, que les atomes de chrome lient les chaînes polypeptidiques par un groupe carboxyle, et un groupe aminé. Aux acidités moyennes, qui correspondent au point isoélectrique de la gélatine, la chaîne polypeptidique est pelotonnée, ce qui favorise la formation de ponts intermédiaires, donc le tannage (1).

(1) Pouradier, Roman, Venet, Chateau et Accary : *Bull. Soc.*, décembre 1952, p. 928-937. — D. A. Plant : *J. Soc. Leather Tr. Chem.*, novembre 1952, p. 351-357.

166. Contrôle des bains d'arrêt. — Les bains d'arrêt se conservent indéfiniment en flacons bouchés. En cuve leur durée de vie moyenne est un mois. En cuvette, elle est beaucoup plus courte : 3 jours pour les bains à l'acide acétique et un jour pour ceux à l'alun de chrome. Ils peuvent traiter les surfaces suivantes : bain à l'acide acétique : 56 dm² ; bain acétique dilué : 100 dm² de papier ; S.B. 5.a : 150 dm² ; S.B. 3 : 32 dm² ; S.B. 4 : 32 dm².

Le bain S.B. 5a est généralement préféré pour les travaux d'amateurs.

Il est possible de calculer l'état d'un bain d'arrêt, en fonction du volume de bain emporté et de la quantité d'acide introduit, par les équations de Herzberger et Henn (2), mais, dans la pratique, on opère d'une façon empirique. Henn et Crabtree (3) conseillent d'ajouter 11 ml d'acide acétique à 10% par bobine sortie. Pour une cuve de 120 l, il faut 5 l d'acide acétique cristallisable, après traitement de 5 000 bobines. Le bain est rejeté après passage de 35 000 bobines.

La mesure du pH permet de contrôler facilement l'état d'activité d'un bain d'arrêt. A défaut d'appareil, on peut se contenter d'un *indicateur coloré*. Le pH initial d'un bain d'arrêt à l'acide acétique doit être voisin de 3, quand le bain est neuf, toujours inférieur à 4,7 quand il contient de l'alun de chrome, et être inférieur à 5 en cours d'utilisation s'il est à l'acide acétique. Les indicateurs colorés recommandés sont les suivants (4) (5):

Vert de bromocrésol (bain à l'acide acétique pour les négatifs) : jaune (pH 3,8) quand le bain est neuf ; vert quand il est en bon état ; bleu s'il n'est pas suffisamment acide (pH 5,4).

Rouge Congo : bleu à pH 3 ; rouge à pH 5.

Rouge d'alizarine S : jaune à pH 3,7 ; rose à pH 5,2.

Un papier imprégné de rouge Congo paraît noir ou incolore, vu en lumière rouge, suivant que le bain est suffisamment acide ou non.

167. Bains durcissants au formol. — Le formol (6) quand il est en milieu alcalin, est un durcissant très actif de la gélatine. On peut l'utiliser soit en bain durcissant préalable, avant le développement, pour tanner à fond la gélatine de l'émulsion, soit après développement, soit après lavage.

Bain de durcissement préalable (avant développement) :

SH. 5 (Kodak)	}	Eau	1 000 ml
		Carbonate de sodium anhydre	10 g
		Sulfate de sodium anhydre	50 g
		Benzotriazol, solution alcoolique à 0,5%	40 ml

Ajouter au moment de l'emploi : formol 5 ml.

Le Benzotriazol, qui est un antivoile, peut être remplacé par du nitrate de 6-nitrobenziminazol (7).

La dose doit être doublée si on développe à 42°.

Les films sont laissés 10 mn dans ce bain puis rincés 30 s. Les durées de développement sont alors les suivantes : à 24°, même temps qu'à 18°. — à 29°, temps réduit à 70%. — à 32°, temps réduit à 60%. — à 35°, temps réduit à 50%. — à 43°, temps réduit à 25 %.

La formule IH.5 (Ilford) comporte : sulfate de sodium crist. 200 g, carbonate de sodium 4,6 g, formol à 40% 25 ml, pour 1 litre. Durée d'immersion : 3 mn. Utilisé après développement ou après fixation, ce bain peut faire réticuler la gélatine.

Bain de durcissement, après lavage. — Pour les papiers dont l'émulsion est insuffisamment durcie, parce que trop récente, il suffit de les tremper 2 mn dans une solution de formol à 5% puis de les rincer 3 mn. L'addition d'un alcali (carbonate) renforce considérablement l'action tannante.

Les films destinés à être affaiblis ou renforcés sont durcis 3 mn dans le bain suivant :

SH. 1	}	Eau	1 000 ml
		Carbonate de sodium anhydre	5 g
		Formol à 37%	10 ml

Rinçage 5 mn.

168. Dissolvants des halosels d'argent. — La dissolution du bromure d'argent inattaqué, restant après le développement, porte le nom de *fixage*. Cette opération rend le phototype transparent et assure sa conservation, en évitant tout noircissement ultérieur.

(2) Herzberger et Henn : *Sci. et Ind. Phot.*, t. 18 (2), p. 337.

(3) R. W. Henn et J. I. Crabtree : *J. Phot. Soc. Amer.*, février 1951, p. 13-18.

(4) R. W. Henn et J. I. Crabtree : *J. Phot. Soc. Amer.*, novembre 1953, p. 140-145.

(5) C. J. Risso-Dominguez : *J. Phot. Soc. Amer.*, avril 1951, p. 58-60.

(6) Le formol ou aldéhyde formique H.CHO, se présente sous forme de liquide incolore constitué par la solution aqueuse à 40 ou 35% de gaz formique. Son odeur est suffocante. Il se polymérise en trioxyméthylène (H.CHO)₃ qui précipite en flocons blancs ; on les décompose par chauffage en aldéhyde simple.

(7) 1 g de nitrate de 6-nitrobenziminazol se dissout dans 200 ml d'eau distillée contenant déjà 1 g de soude caustique.

La solubilisation de l'halosel d'argent se fait par transformation en *sel complexe double d'argent et métal alcalin*, lequel est susceptible d'être éliminé par lavage à l'eau.

Les halogénures d'argent (chlorure, bromure, iodure) sont solubles dans un certain nombre de composés, minéraux pour la plupart, parmi lesquels il faut citer, outre l'*hyposulfite de sodium* :

L'*ammoniaque* NH_4OH , solvant du chlorure d'argent AgCl . Il se forme le chlorure d'un ion complexe argenti-ammonium soluble. Par évaporation, la solution perd lentement son ammoniaque et laisse déposer des cristaux octaédriques de chlorure d'argent. L'ammoniaque à 4% dissout le chlorure d'argent en 2 à 5 mn. Elle a moins d'action sur le bromure et n'attaque pas l'iodure. On peut remplacer l'ammoniaque par le carbonate neutre d'ammonium.

Bromure de potassium KBr , en solution concentrée, il dissout le chlorure et le bromure d'argent ; il agit plus lentement sur l'iodure. Comme il attaque fortement la gélatine, on ne peut l'utiliser qu'en présence d'un agent durcissant :

Eau	1 000 ml
Bromure de potassium	350 g
Alun ordinaire	10 g

Durée d'immersion : une dizaine de minutes.

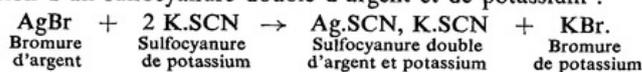
Avec le bromure d'argent, il se forme un bromure double d'argent et de potassium AgBr , KBr , soluble.

Iodure de potassium KI , en solution concentrée. Il dissout les chlorure, bromure et iodure d'argent : rapidement l'iodure et le chlorure, quatre fois moins vite le bromure. La gélatine gonfle et, en l'absence d'agent durcissant, se désagrège ; dans tous les cas, l'image à l'état humide se présente en relief. La formule suivante peut être utilisée :

A {	Eau	1 000 ml	B {	Eau	1 000 ml
	Iodure de potassium	200 g		Alun ordinaire	100 g
				Acide acétique	3 ml

Prendre 5 parties de A pour 1 partie de B. Durée d'immersion 5 à 10 mn pour l'iodure d'argent. Au bout de quelques jours, le bain se colore en brun par mise en liberté d'iode ; il teinte alors la gélatine.

Sulfocyanure de potassium (ou thiocyanate) K.SCN . Il ne dissout bien que le chlorure et le bromure d'argent, avec formation d'un sulfocyanure double d'argent et de potassium :



On ne doit employer le sulfocyanure qu'en solutions relativement diluées :

Eau	1 000 ml
Sulfocyanure de potassium	50 g
Alun ordinaire	10 g

Durée d'immersion : 2 à 5 mn. On rince ensuite le phototype dans un bain neuf avant de le laver à l'eau, pour éviter que le sel double ne précipite dans la gélatine.

Le *sulfocyanure d'ammonium* est utilisé comme fixateur dans le bain de stabilisation des papiers « Auto-positive » Kodak (voir § 179).

Le *cyanure de potassium* et le *ferrocyanure de potassium* sont également des solvants des halogénures d'argent. Le cyanure est particulièrement actif, mais trop toxique, pour être pratiquement utilisé ; il forme du cyanure double Ag.CN , K.CN , et désagrège la gélatine.

Le *chlorure de magnésium* MgCl_2 , le *sulfite de sodium* Na_2SO_3 , la *thiourée* $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ et la *thiosinamine* (ou allylthiourée) $\text{NH}_2.\text{CS}.\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ne dissolvent bien que le chlorure d'argent. Le chlorure de magnésium et la thiourée attaquent la gélatine. En présence de nitrate d'argent, la thiourée donne un précipité insoluble qui reste dans la couche gélatinée.

La *thiosinamine* est plus facile à utiliser : une solution à 1% légèrement acidifiée dissout le chlorure d'argent en 5 mn.

Il a été proposé ces dernières années, toute une série de dérivés sulfurés organiques susceptibles de dissoudre les sels d'argent en formant des complexes. On a eu surtout en vue leur utilisation dans les monobains (§ 175) et la stabilisation (§ 179). On doit citer les *mercaptopyrimidines* (8), l'*acide éthylène-bis-thioglycolique* $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (9) solvant sélectif du chlorure d'argent, l'*acide mercaptosuccinique* (10), les *monothioglycérol*, *acide thiobarbiturique* et β -*mercaptoéthylamines* (11).

Le plus simple est l'*acide thioglycolique* (ou mercapto-acétique) $\text{SH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ dont l'action est

(8) Dreywood : Br. amér. 2 525 532 (1950).

(9) Mader (Kodak) : Br. franç. 1 131 908 (1955).

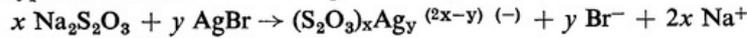
(10) Haist et al. : *Phot. Engng.*, 1956, p. 182-189.

(11) Haist et King : Br. amér. 2 875 048 (1959).

sensible aux variations de pH et de température. Il y a encore l'acide *thiosalicylique* (ou o-mercapto-benzoïque) dont l'action augmente avec la température, la *cystéine* (ou acide α -amino- β -mercaptopropionique), plus efficace que l'acide thioglycolique à pH 10,5, mais pratiquement égale à pH 12. La *thioglycérine* est aussi plus efficace que l'acide *thioglycolique*. En fait, ce dernier est le seul produit que l'on puisse se procurer facilement dans le commerce. Voici d'après Haist, King et Bassage, les temps de clarification en secondes, à divers pH et diverses températures, d'un film positif (en comparaison avec les thiosulfates) (12):

	pH 6,5		pH 10,5		pH 12	
	21 °C	54 °C	21 °C	54 °C	21 °C	54 °C
Thiosulfate de sodium	72	25	73	27	79	28
Thiosulfate d'ammonium	35	18	33	18	34	18
Acide thioglycolique	—	—	65	38	43	20
Cystéine	—	—	44	15	48	17
Acide thiosalicylique	—	—	66	23	63	22
Diéthylaminoéthanthiol	24	9	34	15	—	—
Monothioglycérine	—	—	33	14	34	15
Thiourée	65	19	63	19	—	—

169. Le fixage à l'hyposulfite. — Le fixateur utilisé dans la pratique courante est presque toujours le *thiosulfate* ou hyposulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (indiqué par Herschel en 1839) qui dissout bien le chlorure et le bromure et n'attaque ni la gélatine ni l'image d'argent. Le bromure d'argent se combine à l'hyposulfite en donnant des *argentithiosulfates* (13) suivant la réaction :



Les ions thiosulfate, *adsorbés* à la surface des grains, forment le complexe $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]\text{H}_2\text{O}$ qui, en présence d'un excès de thiosulfate, se transforme en $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]2\text{H}_2\text{O}$ soluble.

Avec un autre excès de thiosulfate, celui-ci devient $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$, mais on trouve aussi $\text{Na}[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$ insoluble et $\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]2\text{H}_2\text{O}$. En tous cas, il est certain qu'un excès d'ions Ag^+ provoque la formation d'argentithiosulfates insolubles. Mais, en premier lieu, la dissolution de l'halogénure est ralentie, et c'est ce qui arrive avec les bains fixateurs usés. Il est conseillé de les rejeter quand la durée de fixage, par rapport au bain neuf, a doublé.

La vitesse du fixage est optimale à partir d'une teneur en thiosulfate de 20%. Elle croît ensuite lentement avec la concentration (fig. 75).

Les complexes formés dans un fixateur ne sont pas seulement les thiosulfates. Avec les émulsions contenant du chlorure d'argent et traitées avec des fixateurs bisulfités, il peut se former des complexes de sulfite solubles, en petites quantités cependant, car un litre de bisulfite à 1,5 M ne dissout que 71 mg de AgCl à pH 3,5 (14).

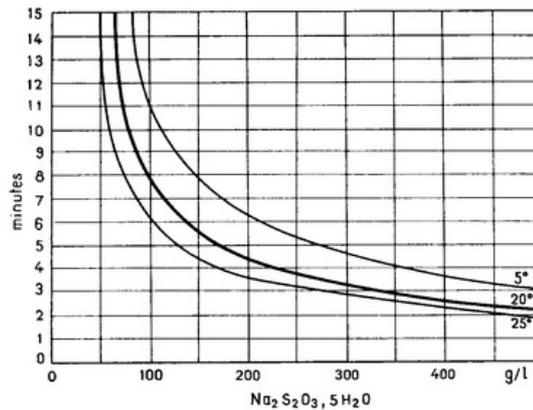


Fig. 75. — Influence de la concentration en hyposulfite sur la vitesse de fixage (temps de clarification) (d'après Baines).

Le fixage d'une couche sensible se produit par une *double diffusion* à travers la gélatine : celle de thiosulfate vers les grains de bromure d'argent et celle, en sens inverse, des argentithiosulfates formés, vers la partie liquide. L'*agitation* accélère le phénomène. Il en est de même quand une

(12) Haist, King et Bassage : *Phot. Sci. Engng.*, juillet 1961, p. 198-203.

(13) Ces ions complexes ont été constatés par Barth en 1892 (*Zeits Phys. Chem.*, 1892, p. 216), puis précisés par H. Baines, qui les prépara par action du thiosulfate de sodium sur le carbonate d'argent (*Sci. et Ind. Phot.* [1], t. 9 R, p. 176 et [2], t. 1, p. 93). Voir aussi : Pouradier et Chateau : *Sci. et Ind. Phot.* [2], t. 24, p. 129 et H. Baines : *J. Phot. Sci.*, décembre 1955, p. 175-179 ou *Sci. et Ind. Phot.*, avril 1956, p. 145-147.

L'influence de l'*adsorption* a été mise en évidence par James et Vanselow en faisant déplacer des mérocyanines adsorbées sur AgBr , par une solution de thiosulfate. D'ailleurs on sait, par l'accélération du fixage par les cations actifs (Abribat et Pouradier : *Sci. et Ind. Phot.* [2], t. 24, p. 473) que cette influence est très importante.

(14) Chateau et al. : *Sci. et Ind. Phot.*, juillet 1956, p. 257-262.

couche au repos est mise à fixer, face gélatinée tournée vers le bas : les sels complexes, plus lourds, migrent par gravité. Si la gélatine est gonflée, l'augmentation du chemin à parcourir compense pratiquement l'activation de la diffusion (15).

Hyposulfite de sodium. — L'hyposulfite (ou thiosulfate) de sodium se présente sous forme de cristaux transparents de forme caractéristique (prismes clinohombiques), d'une saveur amère et très solubles dans l'eau. La dissolution se fait avec abaissement de température. C'est pourquoi il vaut mieux préparer les fixateurs avec de l'eau tiède dans laquelle on verse l'hyposulfite (on laisse refroidir avant d'ajouter le métabisulfite). Le sel cristallisé à 5 H₂O fond à 48° et se déshydrate en hyposulfite anhydre Na₂S₂O₃ dont 0,64 g équivalent à 1 g de produit cristallisé.

L'hyposulfite est obtenu par ébullition d'une solution de sulfite de sodium avec du soufre, suivant la réaction :



On filtre, évapore et cristallise.

On le prépare accessoirement par action du gaz sulfureux SO₂ sur le sulfure de calcium CaS ; il se produit de l'hyposulfite de calcium que l'on transforme en hyposulfite de sodium par le carbonate de sodium.

L'hyposulfite se forme aussi par ébullition d'un excès de fleur de soufre dans une solution de soude caustique. Après filtration, on traite par le gaz sulfureux jusqu'à décoloration, puis on fait cristalliser après évaporation.

On l'obtient également en fondant 100 parties de carbonate hydraté avec 30 parties de soufre en poudre. On reprend par l'eau, on fait bouillir le sulfite formé avec une nouvelle quantité de soufre, on filtre et on fait cristalliser.

Enfin une solution à 20% d'hyposulfite peut être obtenue par action du bisulfite sur l'amalgame de sodium (16).

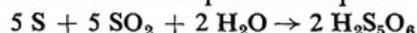
Hyposulfite anhydre. — Kendall et Axford (17) l'ont préparé en faisant cristalliser la solution aqueuse en présence d'un solvant organique.

Densités des solutions d'hyposulfite de sodium cristallisé, à 19° :

%		%		%		%	
2	1,010	12	1,063	22	1,120	32	1,180
4	1,021	14	1,075	24	1,132	34	1,192
6	1,031	16	1,086	26	1,144	36	1,204
8	1,042	18	1,097	28	1,155	38	1,217
10	1,052	20	1,108	30	1,167	40	1,229

170. Fixateurs acides. — L'alcali du révélateur entraîné par la couche photographique est susceptible de décomposer l'argentithiosulfate soluble avec formations de taches. De plus, la substance réductrice du révélateur continue à s'oxyder dans le bain de fixage en donnant des composés colorants.

Les acides décomposent, d'autre part, l'hyposulfite en soufre S et anhydride sulfureux SO₂. Il se forme ensuite de l'hydrogène sulfuré H₂S et de l'acide trithionique Na₂S₃O₆. L'action de S sur SO₂ donne, par ailleurs, naissance à de l'acide pentathionique :



Une étude radiochimique a montré que les deux atomes de soufre du thiosulfate ne sont pas équivalents (18).

On empêche la décomposition des bains de fixage en leur ajoutant du bisulfite de sodium (ou son équivalent, le métabisulfite), ainsi qu'une petite quantité de sulfite. Il se forme ainsi un tampon entre l'hyposulfite d'une part et les alcalis, et les acides d'autre part. Le bisulfite neutralise l'alcali du révélateur en donnant du sulfite, tandis que le sulfite se transforme en bisulfite par les acides, avant que l'hyposulfite puisse donner naissance à du soufre et de l'anhydride sulfureux.

Si on oxyde, par l'iode, l'hyposulfite en tétrathionate et le sulfite en sulfate, il reste le trithionate, qui, par ébullition en présence de chlorure de baryum, se décompose en acide sulfurique (sous forme de BaSO₄), soufre et SO₂, d'où une méthode de dosage de l'acide trithionique (19) :



(15) Chateau et Pouradier : *Sci. et Ind. Phot.*, 1953, p. 129. — H. Baines : *J. Phot. Sci.*, décembre 1955, p. 175-179 et *Sci. et Ind. Phot.*, avril 1956, t. 27, p. 145-147.

(16) Br. franç. 825 226 (1937).

(17) Dimsdale, Kendall et Axford (Ilford), Br. angl. 737 295 (1953).

(18) R. E. Davis : *J. Amer. Chem. Soc.*, 20 juillet 1958, p. 3565-3569.

(19) E. Gruenthal : *J. Phot. Soc. Amer.*, septembre 1951, p. 90-95 (d'après Thèse à Berlin).

En solution neutralisée, le sulfite dédouble le pentathionate, contenu par une solution d'hyposulfite, en trithionate et hyposulfite.

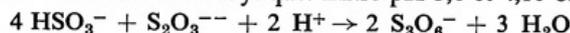


Par dosage du trithionate formé on connaît la quantité de pentathionate.

Au-dessus de 60°, le sulfite tend à se décomposer en sulfate après avoir passé par le stade SO₂. Puis l'hyposulfite se décompose à son tour en soufre qui précipite et SO₂ qui se transforme en H₂SO₄ (20) :



Mais comme le fixateur est acide, l'hyposulfite réagit avec le sulfite, d'autant plus que la température est élevée, par une réaction autocatalytique. Entre pH 3,6 et 4,10 on a :



En fait, le trithionate n'apparaît qu'indirectement : il se forme d'abord du pentathionate S₅O₆[—] à partir d'un complexe initial. Le pentathionate réagit sur le sulfite pour donner du tétrathionate S₄O₆[—] + S₂O₃ + H⁺, lequel donne du trithionate (21).

2. Un bain de fixation acide se compose comme suit (200 g d'hypo pour les papiers et 300 g pour les films rapides et radio) :

Eau	Q.S.	1 000 ml
Hyposulfite cristallisé		200 à 300 g
Bisulfite liquide 38 °B		50 ml
Sulfite de sodium		10 g

Durée de fixation à 300 g d'hyposulfite : 3 à 10 mn.

La formule Ilford IF2 contient seulement : hyposulfite 200 et métabisulfite de potassium 12,5 g/l. Le sulfite est souvent omis à tort. Avec 350 g d'hyposulfite par litre, il faut porter la quantité de bisulfite à 70 ml. D'autre part, ce dernier peut être remplacé, dans la formule ci-dessus par 25 à 30 g de métabisulfite. Enfin, il est possible de substituer au bisulfite un mélange équivalent de 21 g de sulfite neutre anhydre et de 14 g d'acide sulfurique, préalablement dissous dans 200 ml d'eau.

250 g d'hyposulfite cristallisé peuvent être remplacés par 157 g d'hyposulfite anhydre.

Le bain ci-dessus peut fixer 60 dm²/l, sans bain d'arrêt, et 90 dm², avec bain d'arrêt intermédiaire. Il se conserve trois mois en flacons bouchés, un mois et une semaine encore en cuvette.

3. Vitesse de fixation. — La vitesse de fixation est maximale pour une concentration de 30%. Elle augmente avec la température, 2,3 fois tous les 10°.

171. Fixateurs tannants. — Les fixateurs sont rendus tannants par addition d'alun ordinaire (d'aluminium) ou d'alun de chrome.

Pour que l'alun conserve ses propriétés durcissantes, il faut que le pH du bain ne dépasse pas 6,3 pour l'alun ordinaire et 4,7 pour l'alun de chrome. D'autre part, le pH ne peut être inférieur à 3,7 car en solution plus acide l'hyposulfite se décomposerait. Aussi pour régulariser le pH du bain, par effet tampon, on emploie du sulfite neutre en proportion maximum de 20 g/l. L'acidité est fournie par le bisulfite ou le sulfate acide de sodium NaHSO₄, dans le cas de l'alun de chrome et par les acides acétique et borique et le sulfate acide de sodium dans le cas de l'alun ordinaire.

Bains fixateurs tannants à l'alun ordinaire. — La quantité d'alun est de 10 à 50 g/l. Au delà, les clichés deviennent opalescents. Comme tampon on emploie l'acétate de sodium NaCH₃CO₂. De plus, ce dernier, avec l'acide borique, retarde la formation de boue dans le bain. En présence du tampon d'acétate, la quantité de sulfate acide de sodium peut être assez élevée sans risque de décomposition de l'hyposulfite.

Les formules suivantes, étudiées par Woolsey et Pankhurst, donnent de bons résultats (22). Les bains se conservent trois mois. Les voici, comparées à deux autres formules (voir p. 178).

On dissout d'abord à 50° l'hyposulfite, puis, successivement, le sulfite, l'acétate et l'acide borique. On dissout à part, à 50°, le sulfate acide de sodium et l'alun ; cette solution est versée dans la première en agitant ; le tout est ensuite complété à un litre. Dans les formules contenant de l'acide

(20) G. I. P. Levenson et M. G. Rumens : *J. Phot. Sci.*, mars 1965, p. 79-81.

(21) C. J. Battaglia et W. J. Miller : *Phot. Sci. Engng.*, janvier 1968, p. 46-52.

(22) D. P. Woolsey et A. Pankhurst : *Phot. J.*, 1942, p. 12.

acétique, celui-ci est ajouté après le sulfite ; on dissout ensuite l'acide borique et l'alun, éventuellement à part dans un peu d'eau chaude.

	<i>Négatifs</i>	<i>Négatifs</i>	<i>Positifs</i>	<i>Positifs Ciné</i>	<i>Radio- graphie</i>	<i>IF.15 (nég.)</i>	<i>G.308 (nég.)</i>
Eau Q.S.	1 000 ml	1 000 ml	1 000 ml	1 000 ml	1 000 ml	1 000 ml	1 000 ml
Hyposulfite crist.	240 g	350 g	240 g	350 g	250 g	320 g	300 g
Sulfite neutre anh.	15 g	8 g	15 g	15 g	15 g	30 g	—
Métabisulfite .	—	—	—	—	—	—	12 g
Acétate de sodium	—	15 g	—	15 g	15 g	—	—
Acide borique	7,5 g	10 g	—	10 g	10 g	10 g	—
Borax	—	—	—	—	—	—	20 g
Sulfate acide de sodium	—	15 g	—	15 g	15 g	—	—
Alun ordinaire	15 g	10 g	15 g	30 g	30 g	25 g	15 g
Acide acétique	18 ml	—	18 ml	—	—	18 ml	12 ml

Durée de fixage : 3 à 10 mn.

D'autres formules comportent seulement une solution de réserve contenant du sulfite, de l'acide acétique et de l'alun. Par exemple IF.13 (Ilford) Papiers est constituée de 50 g de sulfite, 75 ml d'acide acétique et 100 g d'alun pour un litre. Au moment de l'emploi on met 125 ml de cette solution dans un litre d'eau contenant 200 g d'hyposulfite. Pour préparer la solution IF.13 on dissout le sulfite dans 200 ml d'eau chaude, laisse refroidir, ajoute l'acide acétique lentement et verse l'alun préalablement dissous à chaud dans 600 ml d'eau (refroidie ensuite).

Pour la préparation de *doses sèches* à dissoudre au moment de l'emploi, on utilise de l'hyposulfite anhydre, du sulfite, de l'acétate de soude et de l'acide borique. L'alun et le sulfate acide de sodium sont placés dans un paquet séparé.

Au fur et à mesure de son usage, le pH du bain tannant augmente et ses propriétés durcissantes diminuent : quand le pH passe de 4,5 à 7, la durée de l'opération est triplée.

Bains fixateurs tannants à l'alun de chrome. — Ces bains durcissent davantage la gélatine, le point de fusion devenant plus élevé qu'avec l'alun ordinaire. Mais le pouvoir durcissant est plus sensible aux variations de pH. L'acétate de sodium réduit ce pouvoir. Par ailleurs, les boues n'ayant pas tendance à précipiter, l'acide borique devient inutile. Les bains à l'alun de chrome se conservent moins que ceux à l'alun ordinaire (une semaine).

Formules à l'alun de chrome :

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>IF.9 (radio)</i>
Eau Q.S.	1 000 ml	1 000 ml	1 000 ml	1 000 ml
Hyposulfite cristallisé	250 g	340 g	250 g	400 g
Sulfite anhydre	15 g	17 g	15 g	6,5 g
Métabisulfite	—	—	—	12,5 g
Sulfate acide de sodium . .	—	—	15 g	—
Bisulfite de soude liquide .	—	100 ml	—	—
Alun de chrome	15 g	30 g	10 g	12,5 g
Acide sulfurique	2 ml	—	—	—

L'alun de chrome est dissous séparément dans 250 ml d'eau puis ajouté au restant des produits en solution en agitant. Le bain B est indiqué pour le développement sur machine : après fixage de 150 m de film, on ajoute 10 l de bain neuf à 140 l restants de bain vieux, et ainsi de suite. La formule C peut se préparer en doses sèches : l'alun de chrome est mis à part ; l'hyposulfite cristallisé est alors remplacé par de l'hyposulfite anhydre.

La température des bains tannants ne doit pas dépasser 21°.

172. L'opération du fixage. — 1. Quand on plonge une couche photographique dans un bain de fixage, celle-ci devient transparente au bout de quelques minutes, toute apparence laiteuse ayant disparu. A ce moment il peut rester encore du bromure d'argent dans la gélatine. Pour qu'il en reste moins de 0,25%, il faut continuer l'opération pendant une durée au moins égale à

celle nécessaire pour obtenir la transparence (23). Pratiquement, on prolonge la durée de fixage légèrement au delà du double de celle-ci (temps d'éclaircissement $\times 2$). Du thiosulfate se fixe à la surface des grains d'argent, d'une façon irréversible. Par blanchiment de ces grains d'argent, il se forme du sulfure d'argent qu'on peut mettre en évidence à l'aide d'éléments radioactifs (24). La *vitesse de dissolution* du bromure d'argent dépend d'un grand nombre de facteurs : épaisseur et grain, teneur en halosel de la couche sensible, *teneur en iodure d'argent*, celui-ci retardant le fixage, température (25), agitation, usure du bain, sans parler de la concentration en hyposulfite dans la formule initiale : nous avons vu que celle-ci varie entre 20 et 35%, avec un optimum à 30%.

Épuisement des bains de fixage. — Quand le temps d'éclaircissement dépasse le double du temps initial, le bain est considéré comme usé. 10 g d'argent pour les films, mais pour les papiers, la quantité ne doit pas dépasser 2 g/l, par suite du danger de rétention dans la fibre du support. Une goutte de bain, étendue sur du papier, et exposée à la lumière, brunit quand le fixateur est épuisé. Une épreuve fixée, lavée une heure et sulfurée dans du monosulfure à 0,2% doit être exempte de voile.

Un litre de bain peut fixer environ 1 m² de surface négative et 2 m² de papier. Les bains à l'alun de chrome s'épuisent plus vite que ceux à l'alun ordinaire surtout s'il n'y a pas de bain d'arrêt intermédiaire.

Contrôle de l'acidité. — Les limites d'acidité sont différentes pour chaque catégorie de bains fixateurs. Le pH limite supérieur est 6,3 pour ceux à l'alun ordinaire et 4,7 pour ceux à l'alun de chrome. Un fixateur à l'alun ordinaire trouble doit être rejeté. Mais on peut retarder sa neutralisation par addition de 1/3 de la quantité normale d'acide acétique (préalablement dilué). Cette opération ne peut être répétée que trois fois. Les fixateurs à l'alun de chrome ne peuvent être réacidifiés.

Le pH des bains peut être contrôlé avec un appareil, ou, à défaut, à l'aide d'indicateurs colorés. J. Rzymkowski (26) a proposé des *indicateurs fluorescents* tels que la pyranine qui, au-delà de pH 7, devient jaune avec fluorescence verte. Dose : 20 ml de colorant à 0,1% par litre de bain. La fluorescence peut être provoquée par un tube immergé à phosphorescence bleue (Permaphan de Auergesellschaft, Berlin). Au noir, on voit une fluorescence intense autour du tube quand le bain devient alcalin.

173. Fixage rapide. — L'accélération du fixage, notamment quand il fait froid, peut être réalisée par addition de 50 g de *chlorure d'ammonium* au bain, soit, par exemple, le bain G.304 avec : hyposulfite 300 g, métabisulfite 25 g et chlorure d'ammonium 50 g par litre. On obtient cependant de meilleurs résultats en remplaçant l'hyposulfite de sodium par de l'*hyposulfite d'ammonium* (sels à fixer rapides de Hoechst). Il est recommandé de leur ajouter un peu de sulfite pour les préserver de la décomposition, et surtout de ne pas utiliser de solutions concentrées qui ne fixent plus. Les fixateurs à l'hyposulfite d'ammonium peuvent cependant contenir plus d'argent que les fixateurs à l'hyposulfite de sodium avant de ralentir leur action de moitié : 20 g par litre d'argent, contre 10. De plus, ils sont peu sensibles à la présence d'iodure.

La durée de fixage avec l'hyposulfite d'ammonium est réduite à 75%. Avec l'alun, le pouvoir tannant se conserve dans un intervalle de pH plus étendu. Le seul inconvénient est un *affaiblissement* possible de l'image si le grain est fin. A 15%, cette attaque est cependant négligeable. La durée de lavage n'est pas modifiée car la vitesse d'élimination des complexes argentiques est pratiquement la même (27). Par contre, en présence d'acide acétique, de lavage est plus rapide avec le sel d'ammonium.

Formule de fixateur rapide tannant (28) :

Eau	Q.S.	1 000 ml
Hyposulfite d'ammonium cristallisé		200 g
Sulfite anhydre		15 g
Acide acétique		15 ml
Acide borique		7,5 g
Alun ordinaire		2,5 g

Un *hyposulfite double de sodium et d'ammonium* a été décrit (29), comme étant beaucoup plus

(23) Le bromure d'argent se dissout rapidement au début, puis de plus en plus lentement, suivant une courbe exponentielle.

(24) P. A. Block et G. W. Steves : *J. Phot. Sci.*, septembre 1961, p. 330-334.

(25) Tous les bains photographiques doivent avoir, autant que possible, une température uniforme, sinon il peut se produire une *réticulation* de la gélatine par passage d'un bain froid à un bain chaud ou vice versa.

(26) J. Rzymkowski : *Sci. et Ind. Phot.*, juin 1952, p. 245.

(27) A. Green et G. I. P. Levenson : *J. Phot. Sci.*, novembre 1971, p. 199-202.

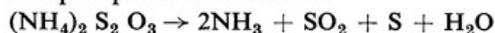
(28) D. B. Alrutt : *J. of Mot. Pict. Engrs.*, octobre 1943, p. 300.

(29) Br. amér. 2 475 616.

soluble et plus actif que l'hyposulfite ordinaire. Par ailleurs, Barnes a proposé les hyposulfites d'amide et de guanidine.

Le bromure d'argent forme plusieurs complexes avec l'hyposulfite d'ammonium. En solution concentrée, il se produit $(\text{NH}_4)_4 (\text{Ag S}_2\text{O}_3)_3 \text{Br}$, appelé sel B (30), assez difficilement soluble, qui précipite d'abord et peut se déposer sur la gélatine ; mais il se redissout par la suite. Un fixateur saturé en hyposulfite d'ammonium ne fixe plus car il apparaît une masse cristalline de complexe $(\text{NH}_4)_9 \text{Ag} (\text{S}_2\text{O}_3)_4 \text{Br}_2$.

La stabilité des solutions d'hyposulfite d'ammonium diminue avec l'acidité : à pH 4,2 elles se décomposent rapidement avec précipitation de soufre :



mais d'autres réactions interviennent également (31). Si la solution contient de l'argent dissous, l'ammonium se fixe sur le papier, ce qui accélère encore le dépôt de soufre, par suite d'une baisse accentuée du pH. D'autre part, la décomposition de l'hyposulfite suit généralement la baisse en concentration du sulfite (32), cela d'autant plus que la disparition de ce dernier est catalysée par l'hyposulfite lui-même.

Accélération par cations actifs. — La barrière de potentiel négative qui entoure chaque grain de bromure d'argent peut être abaissée par une substance susceptible de fournir des ions actifs à charge positive : le *chlorure d'ammonium* agit de la sorte mais on obtient de tout aussi bons résultats avec l'*éthylènediamine* et les dérivés *ammonium quaternaires* tels que ceux de pyridine et pipéridine (§ 52) (33), à la dose de 40 g/l. La durée de fixage est diminuée de 50%.

Fixage très rapide. — Le fixage peut être aussi accéléré par alcalinisation ou élévation de température du bain d'hyposulfite (sodium ou ammonium). Un accroissement de 10° multiplie la vitesse par 2,3. Une addition de sulfocyanure peut encore la tripler. Le maximum de rapidité est cependant obtenu par le cyanure de potassium qui peut fixer un phototype en une seconde. En raison de l'*extrême toxicité* de ce produit, on préfère cependant utiliser le sulfocyanure d'ammonium à 50%, à une température qui ne doit pas dépasser 54°. La durée de fixage varie alors de 2 à 15 s. Pour éviter la désagrégation de la gélatine, on ajoute 35 ml de formol par litre. Le cliché peut alors être tiré dès sa clarification, de préférence par projection. Les émulsions destinées au fixage rapide doivent, bien entendu, être tannées au préalable.

174. Sulfuration des images par les bains fixateurs. — Levenson et Sharpe (34) avaient constaté que les images développées dans les révélateurs additionnés de thiosulfate puis traitées dans un bain d'inversion au bichromate laissent apparaître un résidu de sulfure d'argent sous forme de taches. Ils expliquaient ce phénomène par l'adsorption à l'état de complexe du thiosulfate sur les grains d'argent, suivie de décomposition par le bichromate acide. Une augmentation du sulfite atténue la formation de sulfure dans les parties les moins denses.

Il est bien connu, par ailleurs, que les films et papiers contenant du thiosulfate résiduel s'altèrent assez rapidement par sulfuration, surtout si le fixateur est usagé. Les blancs des épreuves notamment, deviennent jaunâtre et les parties denses deviennent rongées. Car ce thiosulfate se répartit non seulement dans la gélatine, mais aussi dans la couche de baryte et les fibres du support, qui contiennent toujours un certain pourcentage d'eau. La teneur maximale en thiosulfate permise dans les papiers a été évaluée à 1,5-2,3 mg/dm² pour les supports minces et 3,1-3,8 mg/dm² pour les supports épais, la durée de conservation assurée devant être au minimum de dix ans. Cette durée de conservation se trouve réduite si le stockage est fait en atmosphère humide.

Pope (35) a indiqué que la sulfuration se produit aussi dans les fixateurs, et cela dans des proportions considérables puisque, pour les papiers, il a observé des teneurs aussi fortes que 28% dans les grandes densités, et les microfilms jusqu'à 7%. L'adjonction d'iodure empêche la formation de sulfure, par substitution d'iodure d'argent, mais cette pratique a l'inconvénient de ralentir le fixage. Dans les films, le thiosulfate résiduel ne commence à se décomposer qu'après 9 mois, en atmosphère sèche à 14%, dans les régions claires, et seulement deux semaines après, si l'humidité atteint 88% (36).

Pope a critiqué l'hypothèse de Levenson et Sharpe, en affirmant que le sulfure d'argent se produit pendant le fixage et non par adsorption d'un complexe décomposé par la suite. Il a montré que ce sulfure peut être éliminé immédiatement par une solution de nitrate d'argent et de sulfite de sodium. Si cela est, on ne comprend pas pourquoi le sulfure, dans le cas de l'inversion, n'apparaît que sous

(30) E. R. Brumpton et H. Hirsch : *J. Phot. Sci.*, 1965, p. 301-307.

(31) E. R. Brumpton et G. I. P. Levenson : *J. Phot. Sci.*, 1965, p. 194-204.

(32) G. I. P. Levenson : *Phot. Sci. Engng.*, mars 1960, p. 110-112.

(33) M. Abribat et J. Pouradier : *Sci. et Ind. Phot.*, novembre 1953, p. 473-475.

(34) G. I. P. Levenson et C. J. Sharpe : *J. Phot. Sci.*, août 1956, p. 89-93.

(35) C. I. Pope : *J. Res. Bureau of Standards*, janvier 1960, p. 65-73 ; *Sci. et Ind. Phot.*, août 1960, p. 319-321.

(36) C. I. Pope : *J. Res. Bureau of Standards*, janvier 1963, p. 15-24 ; *Sci. et Ind. Phot.*, 1963, p. 90-93.

l'action du bichromate et non par le permanganate. Ou bien s'agit-il de phénomènes différents, entre fixage et inversion, étant donné que, dans ce deuxième cas, la dose de thiosulfate est extrêmement plus faible comparée à celle d'un bain fixateur. D'ailleurs les taches qui se forment dans les bains d'inversion au bichromate ont été attribuées par d'autres auteurs (37) à des composés d'argent et de chrome par suite d'une trop faible diffusion des ions argent.

175. Développement et fixage simultanés. — Bien que les monobains soient moins sensibles aux irrégularités de l'agitation que les bains révélateurs normaux (38), on leur reproche leur irrégularité d'action et leur altérabilité ainsi que de diminuer la sensibilité. On supprime ces défauts, en majeure partie, en leur ajoutant une substance tampon ayant pour rôle de maintenir le pH à une valeur constante. Alburger a employé l'aluminate de sodium : Keller, Maetzig et Moglich (39) le zincate et le plombite de sodium. Par exemple, avec la solution : eau 1 000 ml, soude caustique 25 g, alun 40 g, sulfite 50 g, glycin 10 g, géniol 10 g, bromure 7 g, hyposulfite 100 g, on peut développer et fixer simultanément à 30°, un négatif en 2 mn 30 s (γ : 0,6) et un positif en 1 mn (pH : 11,8).

L'équilibre entre le développement et le fixage dépend de l'émulsion et n'est valable que pour elle. La quantité de fixateur ajouté doit donc être ajustée dans chaque cas. Les chiffres indiqués ne doivent servir que comme base de calcul.

S. Keelan (40) a indiqué les formules suivantes établies à l'Université de Boston et dérivées de celles d'Alburger :

	N° 212		N° 365		N° 315		N° 348	
	Q.S.	1 000 ml						
Eau	Q.S.	1 000 ml						
Géniol		1,5 g	1,9 g	10 g	33,5 g			
Sulfite anhydre		25 g	33 g	50 g	50 g			
Hydroquinone		13,5 g	17,1 g	40 g	15 g			
Alun ordinaire		5 g	20 g	20 g	20 g			
Soude caustique		9 g	16 g	35 g	30 g			
Hyposulfite de sodium		30 g	60 g	110 g	50 g			
Benzotriazol		1 g	1 g	—	—			
6-nitrobenzimidazol à 0,5%		—	—	20 ml	20 ml			
Bromure de potassium		3,35 g	—	—	—			
Acide gluconique		0,1 g	—	—	—			
pH		11,2	11,3	11,55	11,35			

Formule 212 pour papiers lents pour contact : 2 à 3 mn (185 dm²).

Formule 365 pour papiers bromure rapides : 3 mn + 40 s dans l'hyposulfite.

Formule 315 pour émulsions négatives type Aéro XX : 3 mn à 24°. Voile 0,3, γ = 1,3.

Formule 348 pour émulsion type Super XX : 10 mn à 20°. Voile 0,3, γ = 1,7 sur machine.

Une autre formule plus simple a été donnée comme ayant donné des résultats satisfaisants (41) :

Eau	Q.S.	1 000 ml
Sulfite anhydre		30 g
Hydroquinone		15 g
Soude caustique		12,5 g
Hyposulfite de sodium cristallisé		50 g

Durée de développement-fixage : 2 mn à 20° pour Aérographic XX, avec fixage supplémentaire, ou 6 mn dans le même bain. Les faibles densités ont un grain plus fin.

Avec tous les monobains, si le gamma diminue, il faut réduire le fixateur ou augmenter le développeur et l'alcali. Celui-ci étant le plus souvent caustique, la conservation est de courte durée. L'argent colloïdal s'accumule rapidement et forme une boue qu'il faut décanter (sauf ceux aux solvants sulfurés organiques).

176. Monobains à la Phénidone. — L'emploi de Phénidone, développeur de grande énergie et de courte période d'induction permet de préparer d'excellents monobains pour traitement rapide :

(37) C. E. Ives et al. : *J. Mot. Pict. Engrs.*, janvier 1957, p. 1-11.

(38) D. R. Kazen et M. F. Wolnick : *Phot. Sci. Engng.*, juillet 1962, p. 241-245.

(39) *Sci. et Ind. Phot.*, février 1948, p. 68.

(40) S. Keelan : *Phot. Eng.*, septembre 1953, p. 157-161 et *Sci. et Ind. Phot.*, février 1954, p. 65. — Voir aussi W. M. Drum : *Phot. Sci. Engng.*, mars 1958, p. 147-155.

(41) R. G. Clarke, C. E. Milner et J. Gomez-Ibanez : *Phot. Eng.*, décembre 1953, p. 331 et *Sci. et Ind. Phot.*, mai 1954, p. 206.

	433	MH-32	Haist	USASEL 24-2
Eau	Q.S. 1 000 ml	1 000 ml	1 000 ml	1 000 ml
Phénidone	10 g	2 g	4 g	3 g
Hydroquinone	15 g	30 g	12 g	30 g
Sulfite de sodium anhydre	50 g	50 g	50 g	60 g
Hyposulfite de sodium ...	100 g	110 g	110 g	150 g
Alun ordinaire	18 g	—	—	—
Soude caustique	18 g	10 g	4 g	25 g
Formol	—	—	—	10 ml

Dissoudre dans l'ordre indiqué.

Le monobain 433, indiqué par Keelan (42), développe les films Panatomic X en 90 s à 30°C avec voile 0,22, $\gamma = 1$ sans perte de rapidité. Si on abaisse la teneur en hyposulfite à 60 g (bain 438) les faibles densités viennent mieux en 90 s à 32° (voile 0,25, $\gamma = 0,95$). À 20° ce même bain donne voile 0,21 et $\gamma = 0,81$ sans changement de rapidité.

La formule MH-32 préconisée par Ohashi (43) a donné sur film 16 mm Du Pont 834 A, par 60 s de développement à 35° : voile 0,13 et $\gamma = 1,26$.

Le troisième monobain (44) a traité le film Verichrome Pan en 6 mn à 24° contre 8 mn 30 à 20° dans le révélateur D.76, les caractéristiques étant les mêmes, sauf un voile plus élevé avec le monobain. La formule USASEL (45) a été utilisée pour développer du film Plus X Aero à $\gamma = 1,6$, en 5 mn. Le développement à faible gamma des films négatifs peut être aussi réalisé par ce monobain au géno-Phénidone, en 2 mn 20 à 30° (43).

ML-25	Eau	Q.S.	1 000 ml
	Géno-Phénidone		5 g
	Sulfite de sodium anhydre		50 g
	Soude caustique		10 g
	Phénidone		5 g
	Hyposulfite de sodium		60 g

Traitement ultrarapide en monobain.

Deux formules pour le traitement à 50-60° des films tannés ont été données (46) : l'une en 10 s à 49°, l'autre en 5 s à 60° ; avec des solutions contenant respectivement :

	RM 6	RM 92A
Sulfite de sodium	75 g	40 g
Hydroquinone	35 g	20 g
Phénidone	2 g	1 g
Soude caustique	20 g	20 g
Thiosulfate de sodium	150 g	200 g
Ac. l-thiazolidine 4-carboxylique	25 g	25 g

L'acide thiazolidine-4-carboxylique évite le voile et les boues, et accélère le fixage sans abaisser le γ et la sensibilité. Exemples de développement avec du film négatif Kodak Timing : figure 76.

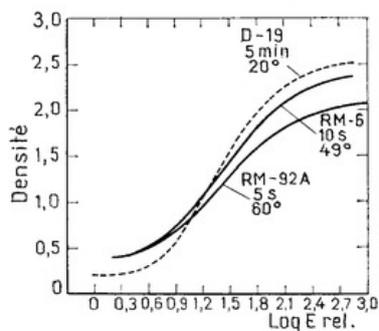


Fig. 76. — Traitement ultrarapide par monobain de films négatifs Kodak Timing selon Corben, Shepp et Bloom (*Jl Phot. Sci.*, sept. 1965, p. 233).

(42) H. S. Keelan : *J. Phot. Sci.*, décembre 1957, p. 144-145.

(43) S. Ohashi : *J. Soc. Sci. Phot. Japan*, juin 1961, p. 85-90 (en japonais).

(44) G. M. Haist, J. R. King et L. H. Bassage : *Phot. Sci. Engng.*, juillet 1961, p. 198-203.

(45) M. Lévy : *Phot. Sci. Engng.*, 1958, p. 136.

(46) L. Corben, A. Shepp et C. Bloom : *J. Phot. Sci.*, septembre 1965, p. 233-239.

Autres monobains. — Goldhammer (47) a proposé un bain aux diaminophénol-hydroquinone-glycin susceptible de développer le film Plus X en 7 mn à $\gamma = 1$, et Smith (48) une formule à la pyrocatechine qui a pu servir à traiter du papier Autopositive Kodak en 10 s. Malheureusement, il se produit une forte oxydation aérienne qui limite la vie de la solution à 24 h.

Goldhammer	Eau	Q.S.	1 000	ml
	Sulfite de sodium		50	g
	Diaminophénol		15	g
	Hydroquinone		5	g
	Glycin		10	g
	6-nitrobenzimidazol		0,4	g
Smith	Carbonate de sodium		43	g
	Hyposulfite de sodium		100	g
	Eau	Q.S.	1 000	ml
	Sulfite de sodium		100	g
	Pyrocatechine		18	g
	Hyposulfite de sodium		250	g
	Soude caustique		15	g

Pour les mêmes papiers, une formule plus contrastée à l'hydroxylamine a été essayée (48). Elle agit en 10 s et se conserve 6 jours, mais sa toxicité et sa tendance à provoquer la formation de cloques l'ont fait abandonner.

177. Monobains à fixateurs organiques. — Nous avons vu au § 168 qu'un certain nombre de dissolvants organiques des sels d'argent ont été récemment proposés. L'emploi principal de ces substances a été la composition de nouveaux monobains qui semblent présenter quelques avantages sur ceux à l'hypo-sulfite. La formule à l'acide thioglycolique, relativement facile à se procurer, est la suivante (44) :

pH = 10,7 Dissoudre dans l'ordre indiqué	Eau	Q.S.	1 000	ml
	Phénidone		5	g
	Isoascorbate de sodium		24	g
	Sulfite de sodium anhydre		48	g
	Acide thioglycolique (sel de sodium)		24	g
	2-diéthylaminoéthanol		80	ml
6 mn à 24° pour Verichrome	Acide mucique		1,2	g
	Potasse caustique		12	g
	2-anthraquinone sulfonate de sodium		0,25	g

Comme l'acide thioglycolique dissout les sels d'argent plus rapidement que l'hyposulfite, il a fallu introduire un développeur énergétique, Phénidone en présence d'acide isoascorbique avec addition de diéthylaminoéthanol. L'acide mucique empêche le gonflement de la gélatine et l'antraquinone-sulfonate le voile.

Le pouvoir couvrant du monobain à l'acide thioglycolique est invariable après 30 s, tandis que celui à l'hyposulfite décroît avec la durée d'immersion, cela parce que, dans le premier cas, l'image après sa montée initiale ne croît plus. La qualité principale des monobains aux solvants organiques est cependant l'absence de boues, par suite d'une plus grande stabilité des complexes argentiques. De plus il faut une moins grande quantité de substance organique que d'hyposulfite, ce qui laisse plus de latitude pour préparer des bains à action rapide, avec moins de risques de voile. Par ailleurs, le pouvoir antioxydant des dérivés sulfurés permet de réduire le sulfite et même de le supprimer.

Une autre formule, due à Corben (46), mais pour traitement à chaud (50°) de films à couche tannée, contient :

pH ajusté à 12,65 avec de la potasse caustique	Sulfite de potassium		20	g
	Tartrate de potassium et d'antimoine		40	g
	Phénidone		3	g
	Hydroquinone		60	g
	α -thioglycérine		150	g
	Eau	Q.S.	1 000	ml

Le tartrate de potassium et d'antimoine sert de stabilisant : il permet au bain de se conserver 7 jours à 50°. Résultats sensitométriques : les mêmes qu'avec D.19.

178. Mode d'action des monobains. — Les monobains étant des révélateurs à très fort pouvoir solvant, on peut naturellement penser que, comme dans les formules à grain fin, le développement physique est important. Or, s'il faut croire Eggenschwiller et Jaenicke (49), il n'en est rien : il n'y a pas de développement physique par développement-fixage simultanés ; car les complexes

(47) Goldhammer : Br. amér. 2 782 120 (1957).

(48) E. T. Smith et Kodak Ltd. : Br. angl. 776 082 (1955).

(49) H. Eggenschwiller et W. Jaenicke : *Phot. Korr.*, octobre 1959, p. 149-159 ; *Sci. et Ind. Phot.*, septembre 1960, p. 365-367.

formés sont trop faiblement dissociés, et que, contrairement à ce qui se passe dans le procédé d'inversion-transfert, les germes d'argent sont trop gros pour amorcer une action physique.

A l'encontre de cette conclusion et à la suite de Clarke, Milner et Gomez-Ibanez (50) et nombreux autres auteurs, on peut affirmer que, pour une même densité, la quantité d'argent formée dans un monobain est supérieure à celle formée dans un révélateur normal, car les grains sont plus compacts. Ce résultat se remarque surtout dans les faibles densités (44). Bien que la quantité d'argent soit plus élevée le pouvoir couvrant est moins grand en monobain et il n'y a pas réellement concurrence entre le développeur et le fixateur, si le développement physique joue un rôle. Il enrichit en métal l'intérieur des filaments spongieux. Un travail de Barnes (51) a pleinement confirmé cette opinion en montrant qu'aux basses densités la quantité d'argent obtenue est jusqu'à trois fois plus élevée qu'en développement normal. Toutefois il apparaît probable que la réduction chimique commence en premier.

L'avantage des révélateurs-fixateurs est non de gagner du temps mais de simplifier les opérations. L'agitation a relativement peu d'influence et les variations de températures sont compensées automatiquement. La durée d'action n'a pas à être très précise, bien que les bains à l'hyposulfite continuent à développer quelque peu mais non ceux aux solvants organiques.

Du point de vue pratique, les bains peuvent être préparés au double de leur formule et dilués d'un volume d'eau au moment de l'emploi. Le film y est immergé rapidement en agitant pendant 30 s pour répartir uniformément le liquide, puis d'une façon intermittente. Laver ensuite à l'eau courante pendant 5 mn à la même température. Un litre de bain à la Phénidone peut développer 10 ou 12 films sans variation notable d'activité.

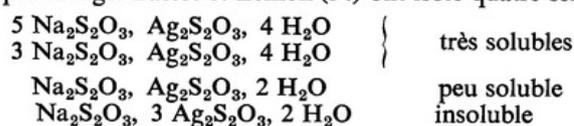
Un éclairage donné après un certain temps d'immersion provoque une inversion des parties claires de l'image (52).

Dans tous les cas, il est bon de rappeler qu'un monobain de formule précise n'est valable que pour une émulsion donnée : il doit être réajusté pour toute autre émulsion. Il abaisse, par exemple, les faibles densités et la granularité et augmente la définition d'un film Tri X avec 50 g de thiosulfate, tandis qu'il augmente la granularité d'un film Microfile avec 20 g par litre, et que la netteté est accrue par un effet de bord induit par solubilisation et transfert d'ions Ag^+ . Mais la granularité est très variable, donc plus difficile à expliquer. En général, les monobains sont plus avantageux pour les films rapides (53). Des machines à développer par monobain ont été conçues.

179. Stabilisation des images par fixage. — 1. La stabilisation des images par simple fixage, non suivi de lavage, est due à la transformation des halogénures résiduels en composés complexes argentiques incolores et insensibles à la lumière. La stabilisation permet d'obtenir très rapidement des clichés ou des épreuves photographiques, dans tous les cas où un gain de temps est chose précieuse.

Déjà en 1893, Bogish avait stabilisé des images à l'aide de thiourée. Mais on peut utiliser aussi bien les sulfocyanures, les thiosulfates et des composés organiques R.SH tels que l'acide thiosalicylique.

Stabilisation par les hyposulfites, de sodium ou de magnésium. Ceux d'ammonium et d'amines donnent des couches moins stables. Les hyposulfites ont l'avantage sur les autres stabilisateurs, de pouvoir s'éliminer par lavage. Basset et Lemon (54) ont isolé quatre sels complexes stables :



La stabilisation dépend de nombreux facteurs : concentration du bain, nature de l'émulsion, température, agitation.

Pour les films (55), le meilleur stabilisateur est une solution d'hyposulfite de sodium cristallisé à 30% additionnée de 5% de bisulfite. Et en principe on ne doit pas laver. On a cependant constaté

(50) R. G. Clarke, C. E. Milner et J. Gomez-Ibanez : *Phot. Sci. Engng.*, vol. 4, 1953, p. 231.

(51) J. C. Barnes : *Phot. Sci. Engng.*, juillet 1961, p. 204-210 ; *Sci. et Ind. Phot.*, décembre 1961, p. 435-436.

(52) E. Eggenschwiller et W. Jaenicke : *Phot. Korresp.*, novembre 1959, p. 165-171 ; *Sci. et Ind. Phot.*, février 1960, p. 65-68.

(53) J. C. Barnes et al. : *Phot. Sci. Engng.*, novembre 1964, p. 310-318.

(54) *Sci. et Ind. Phot.*, t. 5 [2], p. 52.

(55) H. D. Russel, C. Yackel et J. S. Bruce : *J. Phot. Soc. Amer.*, août 1950, p. 59-62 et *Sci. Ind. Phot.*, décembre 1950, p. 456.

qu'en rinçant 3 à 10 s à l'eau pure, ou mieux, dans une solution de métaborate de sodium, on évite les cristallisations superficielles. Pour stabiliser rapidement, opérer à température élevée, 38° par exemple. Essorer finalement puis sécher.

Pour les papiers, développer 4 à 10 s dans du D.72 dilué, à 38°, arrêter le développement par 2 s d'immersion dans l'acide acétique à 5% et stabiliser 4 à 10 s à 38° dans une solution d'hyposulfite à 30% (ou moins) additionnée de 1,5 de sulfite anhydre et 4,5% de bisulfite. Essorer entre deux papiers buvards (56).

Un excès de stabilisation produit un affaiblissement ultérieur. Un défaut de stabilisation produit au contraire du noircissement. Un court rinçage améliore la conservation. Les épreuves finissent toujours par se colorer, bien qu'elles restent lisibles plusieurs années.

2. *Stabilisation à la thiourée*. — La stabilisation à la thiourée se fait en milieu neutre, car en milieu alcalin il se forme du sulfure d'argent. Suivant le mode opératoire établi par Levinos et Burner (57), la couche sensible exposée est développée dans un révélateur au diaminophénol à pH 7, stabilisé par 0,1% de carboxyméthylcellulose contre l'oxydation (ou encore, pour les papiers : amidol 7,2, sulfite d'ammonium 63, bromure 4,2 g par litre). Bain d'arrêt de 3 mn à l'alun de chrome à 3%, pour les films, et au bisulfite à 3% pour les papiers. Stabilisation de 2 à 3 mn dans une solution à 3% de thiourée et 2% de glycérine (films). Pour les papiers réduire de moitié la quantité de thiourée et au tiers ou au quart la glycérine. Bien essorer mais s'abstenir de tout lavage (à moins de refixer et laver à fond). Le révélateur au diaminophénol étant de mauvaise conservation et souvent difficile à se procurer, l'armée américaine (58) a utilisé avec succès la série de traitement pour papiers suivants : révélateur type D.72 donc alcalin, bain d'arrêt à l'acide acétique, stabilisateur à la thiourée, le tout à 38°. Il faut seulement éviter toute contamination du papier par la thiourée avant développement sous peine d'avoir des taches. Inversement, il ne faut pas que le révélateur contamine le stabilisateur qui, alcalinisé, provoquera du voile et des taches sur les épreuves : inconvenients qui n'ont pas lieu avec le diaminophénol travaillant en bain neutre.

Les images stabilisées à la thiourée, conservées en atmosphère chaude et humide, se teintent dans les blancs, par décomposition du complexe. Elles blanchissent si le bain est trop concentré. Séparer les feuilles empilées par de la cellophane. Un litre de bain peut servir pour 1,25 m² de surface sensible.

L'éthylène-thiourée, proposée par Bruenner (59) est plus stable et présente moins de risques de sulfuration que la thiourée.

D'autres composés ont été essayés avec plus ou moins de succès : allylthiourée, thiosemicarbazide, acides thioglycolique et thiosalicylique, monothiohydroquinone et autres thiophénols, etc.

Sulfocyanure d'ammonium. — C'est le produit le plus utilisé pour la stabilisation des papiers documents. On lui reproche de blanchir l'image à la conservation, de ramollir la gélatine et de favoriser le jaunissement par son hygroscopicité. On peut toutefois réduire l'excès de sulfocyanure en l'absorbant dans le support sec de l'épreuve et aussi en ajoutant au bain certains sels formant des complexes (Ni, Co, Cr) (60), ou du chlorure d'or (61), ou de l'acide ascorbique (62), ou des sélénosulfates (59).

180. Le lavage. — Toute image photographique, normalement développée et fixée, doit être lavée. Le lavage est quelquefois précédé d'un durcissement préalable au formol (cf. § 167). Et en ce qui concerne les films, si, après lavage, il subsiste une coloration de l'enduit dorsal, il est possible de l'enlever par trempage dans une solution contenant 50 g de carbonate de sodium anhydre et 50 g de sulfite par litre, suivi, s'il y a lieu, d'un bain d'ammoniaque à 10%. Pour les papiers, certains fabricants recommandent de les immerger, après fixation et avant lavage, dans un bain de carbonate de sodium à 1% pendant une minute, afin de détruire les produits ayant pénétré dans les fibres du support, sauf si le fixateur contient de l'alun.

A moins que l'on ne stabilise l'image développée, comme il est dit dans le paragraphe précédent, et encore sous réserve d'une conservation de courte durée, les complexes d'argent qui restent dans la couche gélatinée risquent de se décomposer en sulfure d'argent jaune-brun et acide

(56) Machines pour la stabilisation des papiers. Voir : *Sci. et Ind. Phot.*, 1949, p. 216 et octobre 1952, p. 398 (*Phot. Eng.*, mars 1951, p. 136-147).

(57) S. Levinos et W. C. Burner : *Phot. Eng.*, septembre 1951, p. 148-160 et *Sci. et Ind. Phot.*, 1953, p. 65.

(58) C. Lucas et H. Hodes : *Phot. Sci. Engng.*, septembre 1962, p. 294-297.

(59) R. S. Bruenner : *Phot. Sci. Engng.*, 1960, p. 186-195.

(60) G. Bonjour : *Br. franç.*, 1 233 010. — *Bauchet et C°* : *Br. franç.* 1 206 359.

(61) Schwiembacher et Pfister : *Br. franç.* 1 200 878.

(62) J. W. Glassett et F. S. Sutton : *Br. angl.* 875 878.

sulfurique. L'hyposulfite libre, après s'être transformé en hydrogène sulfuré, soufre et gaz sulfureux, attaque l'image argentique en la sulfurant lentement. C'est pourquoi il faut éliminer soigneusement le fixateur par *lavage* suffisamment prolongé, bien qu'il soit pratiquement impossible d'enlever toute trace adsorbée.

Une parfaite conservation n'est donc assurée que par un *lavage complet*. Dans cette opération, l'élimination des sels solubles du fixateur se fait par *osmose* à travers la couche gélatinée, la pression osmotique étant de l'ordre de 15 kg/cm^2 . Le lavage sera donc d'autant plus efficace et rapide qu'un plus grand nombre de fractions d'eau pure seront mises en contact avec la surface lavée, la différence de concentrations étant ainsi toujours maximale (agitation mécanique ou barbotage d'air). Des séries de cuves ou de tubes disposés en cascade assurent un lavage très efficace. Une étude sur la vitesse d'eau nécessaire a été faite par Goldwasser (62 bis). Cependant on considère que le lavage a été efficace quand la concentration initiale en thiosulfate dans l'eau de départ a été réduite au 1/100 de cette valeur (pour les négatifs). La durée de lavage dépend de l'épaisseur de la couche et de la manière dont il est conduit ; habituellement elle est de 15 à 30 mn pour les films cinématographiques et de 30 mn à 2 h pour les couches photographiques. Dans le lavage par quantités d'eau limitées et renouvelées, il faut, chaque fois, au moins 20 l/m^2 (pendant 5 mn) en changeant le bain 6 fois. Ce procédé est économique.

Le lavage est d'autant plus rapide que la température est élevée (2,3 fois plus, tous les 10°), mais d'autant plus difficile que le fixateur est plus usé, c'est-à-dire chargé de complexes argentiques.

Il est aussi d'autant plus rapide que le pH est plus élevé. Le *lavage à l'eau ammoniacale* (pH alcalin), élimine mieux les thiosulfates et argenti-thiosulfates retenus par la gélatine, que le lavage à l'eau pure. Il y a peut-être rupture du complexe de coordination qui se forme entre la gélatine et l'ion argenti-thiosulfate $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$. Dose d'ammoniaque : 70 ml/l.

La facilité de lavage dépend aussi de la composition du fixateur et de son pH. Ainsi, avec un fixateur à l'alun ordinaire, l'élimination n'est complète que si le pH de ce fixateur est égal ou supérieur à 4,9. Dans tous les cas, la durée augmente avec la quantité de durcisseur. Le lavage est plus efficace toutefois si la courbe est tannée avant fixage.

Eaton et Crabtree ont étudié le *lavage à l'eau de mer* (63) : l'expulsion de l'hyposulfite de la gélatine est plus rapide, car celle-ci tend à se déshydrater au lieu de gonfler. Cinq minutes de lavage à l'eau de mer suffisent, mais on doit terminer l'opération par un lavage à l'eau douce.

Certaines émulsions pour la couleur (Eastman Color Internegative, Ektachrome, Kodachrome), ne tolèrent pas le lavage à l'eau de mer, tandis que d'autres (Eastman Color Negative) le tolèrent.

1. *Lavage en circuit fermé, avec échangeurs d'ions*. — Gregor et Sherman (64) ont mis au point un mode de lavage avec une faible quantité d'eau, régénérée, en circuit fermé, à l'aide d'échangeurs d'ions. Pour les cations, ils emploient une résine phénol-formol. Convient à cet effet, le Dowex 50 (Dow Chem Co) pour les cations et l'Ionac A 300 (Amer. Cyanamid Co) pour les anions. Une couche de 45 cm de haut et de 2,5 cm de diamètre débite 5 à 10 ml/mn. L'échangeur de cations est amené à l'état acide par HCl. L'acide thiosulfurique libéré se dédouble en SO_2 et S qui produit Ag_2S ; l'excès est fixé par l'échangeur d'anions. On évite la production d'une eau pure, par addition d'urée non absorbée par les résines.

2. *Influence des sels dissous*. — L'eau désionisée ou distillée convient quand les émulsions sont tannées. Si elles ne le sont pas, on ajoute habituellement à l'eau 1 g de sulfate de sodium par litre (calculé en Na_2SO_4 anhydre).

Mais on peut utiliser d'autres sels. En fait, le pourcentage et la nature des sels dissous dans l'eau ont une influence considérable sur l'efficacité du lavage, et par conséquent de la quantité résiduelle de fixateur. L'eau pure expulse celui-ci de la couche de gélatine 20 fois moins vite que ne le fait l'eau ordinaire que contient jusqu'à 250 mg de chlorures, sulfates et bicarbonates. Et entre les différentes eaux de ville, il peut y avoir des différences notables.

On augmente donc la vitesse de lavage de l'eau désionisée par addition de faibles quantités — 0,25 à 0,50 g/l — d'un sel. Si l'efficacité du témoin est arbitrairement fixée à la valeur 1, on observe pour les différents sels (65) les valeurs du tableau page 187.

Les produits les plus efficaces sont le sulfite de sodium et le bicarbonate. On remarque, par ailleurs, sur les courbes de la figure 77 que, pour avoir une efficacité égale à celle d'une eau de ville moyenne,

(62 bis) S. R. Goldwasser : *J. Mot. Pict. Eng.*, mai 1955, p. 248. — *Sci. and Ind. Phot.*, septembre 1955, p. 370.

(63) Eaton et Crabtree : *J. of Mot. Pict. Engrs.*, juin 1943, p. 380.

(64) H. P. Gregor et N. N. Sherman : *J. of Mot. Pict. Eng.*, août 1949, p. 183-192 et *Sci. et Ind. Phot.*, décembre 1949, p. 461.

(65) G. I. P. Levenson : *J. Phot. Sci.*, 1967, p. 215-219.

Fig. 77. — Action de divers sels sur l'élimination du fixateur par 4 mn de lavage (d'après G. I. P. Levenson : *Jl Phot. Sci.*, 1967, p. 218).

	Efficacité de lavage	pH
Acide chlorhydrique	0,6	2,45
Eau déminéralisée (témoin)	1	6
Chlorure de sodium	1,5	6,1
Métabisulfite de sodium	2,8	4,1
Sulfate de sodium	14	6,4
Bicarbonate de sodium	49	8,4
Sulfite de sodium	87	9,2
Soude caustique	89	11,6

Il faut, par litre d'eau:

- 1,4 g (M/100) de sulfate de sodium (anhydre).
 - 0,71 g (M/200) de sulfite + 0,42 g (M/200) de bicarbonate de sodium.
 - 0,21 g (M/400) de bicarbonate de sodium
 - 0,25 g (M/500) de sulfite de sodium.
- Le plus avantageux est donc le bicarbonate de sodium.

3. *Agents mouillants.* — Les produits mouillants ajoutés à la dernière eau de lavage, permettent d'éviter la formation de grosses gouttes au séchage, et d'améliorer le glaçage. Ils favorisent par contre la formation de mousses, qui s'accroissent par l'emploi d'eau calcaire. Les produits mouillants du commerce sont vendus en solution concentrée. Pour les utiliser, préparer d'abord une solution à 10%. Il faut 5 ml de solution étendue, par litre. La durée d'immersion doit être de 2 mn environ (voir § 412).

Les agents mouillants facilitent l'essorage et évitent l'occlusion de bulles d'air lors de l'application des épreuves sur les plaques des glaceuses.

4. *Dépôt de matières organiques dans les cuves de lavage.* — L'eau courante amène dans les cuves de lavage, des matières organiques qui s'accrochent aux parois. On les élimine par brossages périodiques suivis de rinçage. Sans cette précaution, des particules peuvent se détacher et se coller à la surface des films. On peut laver les cuves profondes avec de l'eau de javel étendue de 6 fois son volume d'eau.

En même temps que le dépôt organique, il se forme des boues calcaires et siliceuses qui souillent très souvent la surface des couches de gélatine. Il faut les enlever avec un tampon de coton humide.

Il est donc conseillé de filtrer les eaux douteuses avant de les envoyer aux cuves de lavage. Il existe, à cet effet, de nombreux modèles de petits filtres adaptables aux conduites d'arrivée (fig. 78), constitués par un collecteur transparent et une cartouche filtrante ou un empilement de rondelles annulaires en nylon (micronyl). Certains sont constitués par un filet protecteur en polypropylène et d'une membrane résistante au chlorure de polyvinyle-acrylonitrile renforcée et d'un préfiltre en cellulose.

5. *Gonflement de la gélatine en cours de traitement.* — Entre le développement et le lavage, la couche de gélatine subit des variations d'épaisseur dont l'allure est donnée par la figure 79. Le changement le plus notable se produit au cours du rinçage qui suit le développement. Il faut ajouter que le gonflement initial est d'autant plus prononcé que le révélateur est dilué.

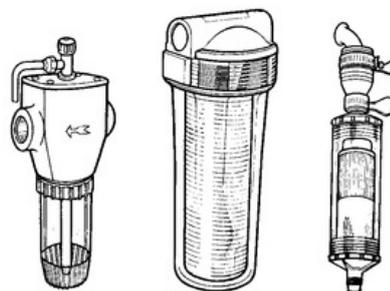
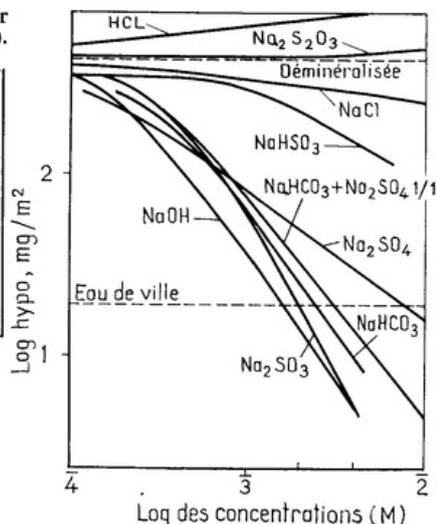


Fig. 78. — Filtres. De gauche à droite: Technochim TE-5; Philippe EP 21; Micronyl.

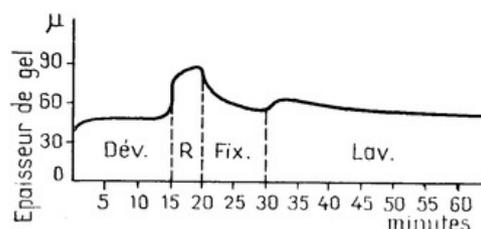


Fig. 79. — Gonflement de la gélatine.

Un instrument destiné à la mesure du gonflement des couches de gélatine constitué par un plateau fixe et un plateau annulaire palpeur, a été construit par Flynn et Levine (65 bis) sur un modèle antérieur dû à Jopling (65 ter).

181. Contrôle de l'eau de lavage. — Le contrôle de l'eau de lavage consiste généralement dans la recherche de la présence d'hyposulfite, soit dans l'eau des cuves soit dans les égouttures provenant des surfaces traitées.

Contrôle électrométrique. — Il est basé sur la différence de conductivité entre l'eau pure et l'eau chargée de sels (66). Pour éviter la polarisation des électrodes, il faut utiliser du courant alternatif. Une lampe au néon peut servir de signal.

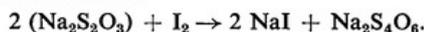
Contrôle chimique de l'élimination de l'hyposulfite :

a) *Essai au permanganate.* — Quelques gouttes fournies par le phototype lavé sont additionnées d'une goutte de réactif formé de :

Eau	1 000 ml
Carbonate de sodium	10 g
Permanganate de potassium	1 g

La coloration rose doit persister. Si le liquide devient verdâtre, il y a de l'hyposulfite dans l'eau de lavage. Le permanganate est réduit en manganate et l'hyposulfite oxydé en tétrathionate.

b) *Essai à l'iode.* — L'empois d'amidon, bleui par une goutte d'eau iodée, se décolore en présence de quelques gouttes d'eau contenant de l'hyposulfite : l'iode est réduit en iodure de sodium, tandis que l'hyposulfite se transforme en tétrathionate.



En employant des solutions titrées, il est possible de doser l'hyposulfite dans les eaux de lavage ; la comparaison s'effectue avec des solutions étalons d'hyposulfite.

Les méthodes suivantes sont d'une sensibilité supérieure :

c) *Décoloration de l'empois bleui par l'eau iodée*, en présence de *nitrure de sodium*, suivant Jelley et Clark (67).

d) *Dosage colorimétrique au nitrate d'argent*, utilisé par Lumière et Seyewetz, puis par Hackl (voir § suivant).

e) *Essai au chlorure mercurique*, indiqué par Crabtree et Ross (68) : il se forme un chlorosulfure de mercure HgCl_2 , 2HgS qui permet de déceler 0,5 mg d'hyposulfite par litre, soit une quantité 20 fois plus faible que par le permanganate.

La méthode au nitrate d'argent est sensible au mg/l et celle au nitrate sensible à 6 mg/l.

182. Contrôle des images lavées. — Le fait que l'eau de lavage ne contient plus de trace d'hyposulfite ne signifie pas que l'image soit stable, mais seulement qu'il n'y a plus intérêt à prolonger le lavage. Il peut être donc nécessaire de vérifier s'il reste du fixateur dans la couche photographique lavée. Dans ce cas, c'est l'échantillon même qui est traité par le réactif, par l'une des méthodes ci-après. Il faut toutefois faire des réserves : King et Henn avaient cru constater que les zones denses retiennent plus de thiosulfate que les zones claires. En réalité les différences sont dues aux valeurs de décomposition variables du thiosulfate dans les épreuves plus ou moins anciennes. Le thiosulfate se décompose en effet en trithionate puis tétrathionate sulfurants, d'où les erreurs (69).

a) *Essai à l'iode* (70). — Une solution 0,1 N d'iode est préparée avec 12,7 g d'iode et 30 g d'iodure de potassium dans Q.S. 1 000 ml d'eau ; 25 ml de cette solution sont ensuite amenés à 1 000 ml. Puis on en dépose 5 gouttes aux quatre coins et au dos d'une épreuve de 15 cm. Le lavage est insuffisant si la coloration des taches s'atténue rapidement. Cette décoloration correspond à 0,4 mg d'hyposulfite par décimètre carré.

b) *Essai au chlorure mercurique* (71). — Le réactif utilisé se compose d'une solution contenant 8,5 % de bromure de potassium et 2,5 % de chlorure mercurique (toxique). Un morceau de film de 25 × 25 mm, plié en deux, est introduit dans un tube à essai de 18 mm de diamètre. On y verse 10 ml de réactif, ainsi que dans sept autres tubes témoins contenant des quantités croissantes d'hyposulfite : 0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,04, 0,1 et 0,2 mg, calculé anhydre (solution de 1/20 000 à 1/1 000). Après repos de 15 mn, on observe la turbidité due au précipité de chlorosulfure mercurique, et qui indique la présence d'hyposulfite.

(65 bis) Flynn et Levine : *Phot. Sci. Engng.*, septembre 1964, p. 275-281.

(65 ter) Jopling : *Sci. et Ind. Phot.*, t. 23, p. 253.

(66) Hickman et Spencer : *Sci. et Ind. Phot.* (1), t. 3 R, p. 109 et t. 5 R, p. 5.

(67) Jelley et Clark : *Sci. et Ind. Phot.*, t. 1 (2), p. 57 et 253.

(68) Crabtree et Ross : *Sci. et Ind. Phot.*, t. 1 (2), p. 215.

(69) Przybylowicz, Zuehlke et Ballard : *Phot. Sci. Engng.*, octobre 1958, p. 148-153 ; *Sci. et Ind. Phot.*, février 1959, p. 63-65.

(70) E. Cary et H. H. Wheeler (U.S. Dept. of Agriculture) : *Amer. Phot.*, février 1942, p. 16-18.

(71) Cette méthode préconisée par Crabtree et Ross (1930), puis par Gibson et Weber (*Sci. et Ind. Phot.*, t. 10 (2), p. 120) a été adoptée par la norme ASA PH. 4-8, 1953 (*Sci. et Ind. Phot.*, novembre 1954, p. 441).

Cette méthode a été modifiée en quelques points par Pope (72) : élution du thiosulfate de l'échantillon par une solution de bromure avant addition de l'agent de précipitation, et ajout de gélatine pour minimiser les différences entre les particules et la couleur de la suspension (emploi d'un néphélomètre).

c) *Essai au nitrate d'argent* applicable aux papiers ayant un support de poids \geq à 100 g (73). — On immerge pendant 3 mn l'échantillon dans une solution contenant 1% de nitrate d'argent, 0,5% d'acide sulfurique (en volume) ou 3% d'acide acétique, puis 3 mn dans une solution à 5% de chlorure de sodium, et finalement dans une solution fixatrice à 5% d'hyposulfite et 2% de sulfite ; après quoi on lave et on sèche. La mesure de la densité de sulfure d'argent formé renseigne sur le degré d'élimination de l'hyposulfite. Pour les papiers épais, l'immersion doit durer 30 mn (74). Pour le pouvoir couvrant de Ag_2S , dépendant de la constitution du papier, un étalonnage particulier est chaque fois nécessaire, pour des mesures précises.

Pour les films, la méthode a été modifiée de la manière suivante (75) : une goutte d'une solution contenant 0,75% de nitrate d'argent et 3,5% d'acide acétique, est déposée sur la face image du film. Après 2 mn on absorbe l'excès de liquide et compare la tache formée avec une échelle de quatre teintes imprimée sur une feuille d'acétate de cellulose. La tache témoin la plus pâle correspond au traitement des films destinés aux archives. La méthode au nitrate d'argent connue sous le nom de CD-Index (Chemical-Densimetric Index) est celle indiquée par la norme ASA Z 38.825-1950. Elle est simple, à condition de disposer d'une aire de densité uniforme d'au moins 2 cm^2 . Elle est utilisable avec les émulsions pour la couleur.

Mattey et Henn (76) ont modifié le mode opératoire comme suit : essai à la touche 2,30 mn, épongeage 30 s ; chlorure de sodium à 4,5%, 2,30 mn, épongeage, 30 s ; hyposulfite à 4,5% avec sulfite 1,5%, 2,30 mn, épongeage 30 s ; lavage de la tache, 5 mn à 26°, séchage 5 mn (avec une lampe à haute intensité, s'il y a du colorant sensibilisateur à décolorer). Mesurer la densité avec un filtre bleu Status A.31. Une simplification consiste à faire suivre l'action du nitrate d'argent par celle d'une solution d'ammoniaque à 1% contenant 5 g/l de chlorure de sodium, pendant 2 mn, puis de sécher avant de passer au densitomètre (77).

Une autre méthode dite SID (Silver Ion Demand) consiste à traiter le phototype à 50° et pendant 30 mn par un excès de nitrate d'argent. Il se forme du sulfure d'argent. Le restant d'ions Ag^+ est titré par de l'iode de potassium à l'aide d'un potentiomètre.

Une technique d'emploi général et plus complète, mais beaucoup plus complexe, a été indiquée par Pouradier et Chateau (78). Un échantillon mesuré de 12 cm^2 et découpé en fragments est placé dans un flacon laveur. On y introduit deux fois 30 ml d'acide bromhydrique saturé d'hydroquinone, cela sous courant d'azote pur ; H_2S formé est entraîné ainsi pendant 2 h, dans deux flacons laveurs successifs contenant le premier 20 ml de nitrate d'argent M/2 000 + 5 ml d'ammoniaque 4 M + 10 ml d'eau bidistillée et le second 35 ml d'eau bidistillée. Les deux liquides sont transvasés dans un flacon à trois tubulures, l'une tenant une burette et une autre un tube plongeur pour l'azote. Au centre on place une électrode au sulfure d'argent et un pont rempli de nitrate de potassium saturé qui relie le liquide sulfhydrique à une électrode au calomel. Un potentiomètre sensible au millivolt mesure la force électromotrice. On ajoute donc au liquide de la thiourée en solution M/4 000 (préparée par dilution au moment de l'emploi) en suivant les variations de potentiel. Au point d'équivalence l'équilibre est très long à s'établir.

On détermine ainsi la quantité de sulfure formé durant la conservation. Pour le dosage du thiosulfate résiduel on recommence l'opération avec un échantillon découpé, 5 ml de solution de nitrate d'argent M/100. Le courant d'azote est envoyé pendant 10 mn. Le sulfure d'argent qui s'est ainsi formé est dosé alors comme précédemment. Dans le choix de l'échantillon, tenir compte de la densité.

Pour obtenir l'électrode au sulfure d'argent, plonger une électrode d'argent, pendant 30 mn dans du sulfure d'ammonium 2 M. Quant à la purification de l'azote, elle se fait à l'aide de trois flacons laveurs contenant respectivement du nitrate d'argent M/100, du pyrogallol à 50 g dans la potasse 3 M et NaOH, N contenant 1 g d'hydroquinone par litre.

Le rôle de l'hydroquinone dans l'acide bromhydrique est de détruire les traces de brome.

d) *Essai par les composés du sélénium*. — Henn et Crabtree ont aussi préconisé l'emploi de composés du sélénium (79), déjà connus pour l'analyse des bains de fixation (§ 184). Ils ont l'avantage de ne pas réagir avec le barytage, et de produire des taches bien visibles. Pour préparer le réactif, faire une pâte avec 10 g de sélénium noir et 100 g de sulfite dans un peu d'eau à 90°. Ajouter 125 ml d'eau puis diluer au 1/20. La solution de sélénosulfate obtenue contient 0,2% de Se. On peut la remplacer par un mélange d'hyposulfite et de sélénite (bain de virage au sélénium).

(72) C. I. Pope : *J. Res. Nat. Bureau of Standards*, juillet 1963, n° 3.

(73) J. I. Crabtree, G. T. Eaton et L. E. Muehler : *J. Franklin Inst.*, avril 1943, p. 351-360.

(74) A. M. Hodot-Maillet, J. Pouradier et J. Rigolo : *Sci. et Ind. Phot.*, août 1967.

(75) R. W. Henn et J. I. Crabtree : *Phot. Sc. Techn.*, août 1954, p. 83-84 et *Sci. et Ind. Phot.*, novembre 1954, p. 441.

(76) D. A. Mattey et R. W. Henn : *Phot. Sci. Engng.*, juillet 1966, p. 202-208.

(77) C. I. Pope : *Phot. Sci. Engng.*, septembre 1969, p. 278-279.

(78) J. Pouradier et H. Chateau : *Sci. et Ind. Phot.*, mai 1961, p. 159-160.

(79) R. W. Henn et J. I. Crabtree : *Phot. Sci. Techn.*, août 1955, t. 2, p. 111-113 et *Sci. et Ind. Phot.*, novembre 1955, t. 26, p. 447-448.

e) *Elution par l'iodure de potassium et le sulfite* (80). — L'iodure déplace le thiosulfate adsorbé. Les tétra- et autres polythionates réagissent avec le sulfite pour former du thiosulfate. L'excès de sulfite est bloqué par le formol. On ajuste le pH et on ajoute de l'empois d'amidon bleui spécialement préparé. Pour la détermination du thiosulfate seul, on omet le sulfite. Le trithionate, qui se forme surtout par vieillissement, n'est pas dosé. La méthode ne convient donc pas aux films conservés. Pour le mode opératoire détaillé qui est assez complexe et laborieux, se reporter à l'étude originale.

f) *Essai par réduction en sulfure* par la méthode de Warburton et Przybylowicz (81). — C'est une méthode colorimétrique par laquelle on réduit le thiosulfate par le borohydrure de sodium. Les ions sulfure formés sont ensuite décelés, par formation de bleu de méthylène. Durée totale de l'opération : 20 mn comprenant 3 à 4 mn de manipulation. Les tri- et tétrathionates n'interviennent pas, mais avec certaines précautions, on peut les détecter, le trithionate en présence de bichromate et le tétrathionate en présence de chlorure stanneux qui induisent la réaction dans chaque cas.

On place un échantillon de film de 15 cm² au plus, plié en W, dans une fiole contenant 5 ml d'éluant (iodure de potassium 1 g + phosphate monopotassique 1 g, par litre). On secoue par intermittence durant 10 mn, on sort l'échantillon et on l'égoutte. On ajoute alors 5 gouttes de réactif (1,5 g de borohydrure de sodium NaBH₄ dans 100 ml de soude caustique pure 0,2 N très récemment préparée), et on agite la fiole. On ajoute encore 10 gouttes d'acétone, on agite et on attend 15 s, exactement. On introduit à ce moment 5 gouttes de réactif ferrique (sulfate ferrique (SO₄)₃Fe₂, 10 H₂O) 3 g dans 100 ml d'acide sulfurique à 15% en volume), puis 5 gouttes de réactif à la p-diméthylaminoaniline (1 g dans 10 ml d'acide sulfurique à 15% en volume + 0,5 g d'aérosil pour l'absorption des impuretés colorées, seul le liquide surnageant étant prélevé). La fiole étant bouchée, on agite 30 s, on ouvre pour laisser échapper les gaz et on rebouche, on secoue vigoureusement et on ventile encore une fois. On attend 3 à 5 mn pour que disparaisse la coloration rouge du sel de Wurster qui s'est formé. On mesure alors la densité optique à 665 nm de la solution placée dans une cuve de 1 cm, à l'aide d'un spectrophotomètre étalonné avec du thiosulfate traité comme précédemment, et en quantités échelonnées de 3 µg en 3 µg sur un intervalle de 1 à 20 µg.

Pour le trithionate, on met 8 gouttes de la solution de borohydrure et 1 goutte de solution de bichromate à 4%. Pour le tétrathionate : une goutte de solution de chlorure stanneux à 0,4% récemment préparée, avant la solution de borohydrure.

183. Elimination de l'hyposulfite par oxydation. — Le meilleur procédé pour éliminer l'hyposulfite résiduel, dans une couche sensible, est le traitement à l'eau oxygénée, en milieu alcalin. Après lavage, immerger 6 mn à 18° dans le bain, préparé au moment de l'emploi :

HE. 1	{	Eau	500 ml
		Eau oxygénée à 10 volumes	125 ml
		Ammoniaque à 22 °B	14,5 ml
		Eau	85,5 ml
		Eau	1 000 ml

Ce bain qui ne se conserve pas, ne doit pas être placé en flacon bouché, car le dégagement gazeux risquerait de le briser.

Rinçage : 10 mn. Surface traitée : 50 dm²/l.

Avec 300 ml d'eau oxygénée à 10 volumes, on peut traiter 80 dm² (bain HE. 2).

L'éliminateur à l'eau oxygénée peut produire soit un léger changement de ton de l'image, soit un léger jaunissement, soit le ramollissement de la gélatine, soit le collage du papier à la glaceuse. Pour éviter le changement de ton, on ajoute 1 g de bromure, mais ce qu'il faut, c'est détruire les restes de peroxyde lui-même. Le jaunissement est évité ou enlevé par deux minutes de rinçage dans de l'acide acétique à 1% ou, plus simplement, dans du sulfite à 2% suivi d'un lavage. Même traitement pour raffermir la gélatine ramollie. Dans le cas de collage à la glaceuse, passer dans de l'alcool à 50%.

L'hyposulfite peut être également détruit par oxydation à l'aide de persulfate de potassium ou d'ammonium à 1% en présence d'un tampon de citrate trisodique. Il se forme malheureusement des thionates qui sont susceptibles de sulfurer rapidement l'image argentique.

184. Analyse des bains de fixage.

Argent. — Pour doser l'argent contenu dans le bain fixateur, on utilise la *précipitation* sous forme de sulfure : une prise d'essai de 50 ml et étendue à 100 ml est chauffée à 50°. On ajoute 30 ml de sulfure de sodium à 20%. Après une demi-heure à 70-80°, le précipité se rassemble ; on filtre et on le dissout dans 25 ml d'acide nitrique concentré bouillant. La solution diluée est précipitée par l'acide chlorhydrique : le chrome d'argent formé est filtré, lavé, séché et pesé.

Il est également possible de *titrer* l'argent de la solution nitrique par le sulfocyanure d'ammonium, en présence de sulfate ferrique.

(80) C. D. Anselman et A. S. Nicosia : *Phot. Sci. Engng.*, janvier 1966, p. 53-59.

(81) C. D. Warburton et E. P. Przybylowicz : *Phot. Sci. Engng.*, 1966, p. 86.

Une autre méthode de dosage de l'argent, due à M. Atribat (82), consiste à traiter le fixateur usagé par du sélénosulfate ou du sélénotrithionate de sodium en présence de gélatine : il se forme une suspension colloïdale du sel d'argent correspondant, que l'on dose par *colorimétrie* dans un tube à essai calibré, la densité étant proportionnelle à la concentration en argent. 10 ml de réactif à 0,15 % contenant 0,4 % de gélatine sont additionnés de 0,5 ml de fixateur et de deux gouttes de lessive de soude, puis on compare avec un étalon.

On peut aussi doser l'argent, dans les bains de fixage par le diéthylthiocarbamate de Na, au moyen d'un potentiomètre, selon Kennula et Hulanicki (83). On emploie une solution de réactif à 0,01 M, une électrode Ag-AgCl et une électrode au calomel. On peut encore opérer avec la thioacétamide selon la technique de Bush, Zuehlke et Ballard (voir analyse des émulsions), en présence d'éthylènediamine tétracétique (séquestrant) : on prélève une quantité de fixateur supposée contenir au moins 5 mg d'argent, on ajoute 5 ml de solution de gélatine à 4 g/l, 25 ml de EDTA à 4 g/l contenant 80 g de NaOH et on titre avec de la thioacétamide à 0,01 N. Le potentiomètre a une électrode au sulfure d'argent obtenue par immersion d'une électrode d'argent dans du sulfure de sodium à 20 %, pendant 3 mn. Electrode de référence au calomel saturée. Hutchins (84) a, sur le même principe, établi un mode opératoire colorimétrique, par lequel 5 ml d'une solution de thioacétamide à 0,00926 N par litre correspondent à 1 g d'argent par litre.

Dosage polarographique selon Shaner et Spark (85) : 1 ml de fixateur est additionné de 3 gouttes de solution de gélatine à 6 % et de 10 ml de solution 0,1 N d'hyposulfite, le tout étant ajusté à 20 ml. On exécute le polarogramme ainsi que ceux de solution étalon contenant des quantités connues de nitrate d'argent avec un léger excès de bromure de potassium, avant dissolution. La vague polarographique étant abrupte, il faut déconnecter l'électrode pour obtenir le circuit zéro ouvert comme départ de l'onde.

Thiosulfate. — Il faut d'abord transformer le sulfite présent, en un composé sans action sur l'iode. On traite, à cet effet, 2 ml de fixateur par 2 ml de formol dans 200 ml d'eau glacée. On acidifie ensuite par un peu d'acide acétique et on titre par l'iode décimormal en présence d'empois d'amidon. On répète l'opération sans traitement au formol et on obtient le total hyposulfite plus sulfite. Par différence, on a la *teneur en sulfite* (Atkinson et Shaner). Un mode particulier de dosage de l'hyposulfite consiste à profiter de sa propriété de ralentir la formation de violet de Lauth par oxydation de paraphénylènediamine par le chlorure ferrique en présence d'un sulfure. On peut ainsi doser chronométriquement 1 mg d'hyposulfite (86). On peut enfin microdoser le thiosulfate par impulsion de courant selon une technique de Davanathan, Fernando et Peries (87).

Pour d'autres méthodes, voir Creyf et Roosens : *Phot. Korr.*, décembre 1970 et janvier 1971.

Sulfite. — On le dose par polarographie (85) : 1 ml de fixateur (s'il y a moins de 10 g/l de sulfite) est additionné de 10 ml de solution tampon à pH 4 (27,48 g de phosphate disodique cristallisé et 5,9 g d'acide citrique par litre) et de 3 gouttes de solution de gélatine à 6 %, puis ajusté à 20 ml, avant l'exécution du polarogramme, comparativement avec des solutions connues.

Aluns (d'aluminium ou de chrome). — Ils se dosent par précipitation à l'ammoniaque, filtration de l'hydroxyde, lavage par une solution chaude de nitrate d'ammonium, et calcination à l'état de Al_2O_3 ou Cr_2O_3 .

Pour le dosage polarographique, voir (85) et (88). L'alun doit être d'abord séparé par précipitation à l'ammoniaque.

Sulfates. — Après précipitation de l'alun par l'ammoniaque, et neutralisation, les sulfates, le sulfite et l'hyposulfite sont précipités par un sel de plomb. Connaissant les quantités de sulfite et l'hyposulfite, on trouve celle de sulfate.

Sels ammoniacaux. — Le fixateur, alcalinisé à la soude, est distillé et les vapeurs recueillies dans une solution d'acide borique. Le borate formé est ensuite tiré par HCl en présence d'héliantine.

Acétate de sodium. — 50 ml de fixateur sont précipités par le chlorure mercurique ; on s'assure par l'iode et l'amidon de l'absence de sulfite, 15 ml d'acide phosphorique sont ajoutés à la solution qui est distillée. L'acide acétique est titré dans le distillat à la soude en présence de phtaléine (Atkinson et Shaner, *loc. cit.*, § 142, réf. (3)).

L'acide borique peut être dosé après précipitation de l'alun par l'ammoniaque et de l'hyposulfite et du sulfite par le chlorure mercurique. La solution est filtrée et soumise à l'ébullition pour chasser l'acide

(82) Br. franç. 825 306 (1936).

(83) Kennula et Hulanicki : *Chem. Anal. Warsaw*, 1961, p. 705-710 (en anglais).

(84) B. A. Hutchins : *J. Soc. Mot. Pict. Tel. Engrs.*, 1966, p. 12-14.

(85) V. C. Shaner et M. R. Sparks : *J. Soc. Mot. Pict. Engrs.*, 1945, p. 20 et *Sci. et Ind. Phot.*, 1945, n°s 9-10.

(86) J. B. Risk et D. H. Strickland : *Analyt. Chem.*, mars 1957, p. 434-437.

(87) Davanathan, Fernando et Peries : *Anal. Chim. Acta*, 1957, p. 292-293.

(88) G. Russel : *Chemical Analysis in Photography* (Focal Press, London, 1965).

acétique. On ajoute un excès d'acide sulfurique, on neutralise au vert de bromocrésol et finalement on titre par la soude après addition de glycérine.

Bromure. — Le fixateur traité par l'ammoniaque pour éliminer l'alun est bouilli, filtré et précipité par le nitrate mercurique ou de plomb. Après nouvelle ébullition suivie de filtration on acidifie par l'acide nitrique, on ajoute une quantité connue de nitrate d'argent et on titre l'excès au sulfocyanure d'ammonium en présence d'un sel ferrique.

185. Récupération de l'argent des bains d'hyposulfite. — Il y a plusieurs méthodes pour récupérer l'argent contenu par les bains de fixation usés (de l'ordre de 5 g/l). Cependant, un fixateur, évaporé au quart, laisse déposer, par cristallisation, de l'hyposulfite presque pur. Tout l'argentithiosulfate reste dans les eaux-mères. Celles-ci peuvent alors passer à la récupération du métal.

1) *Précipitation par le zinc.* — Le zinc déplace l'argent de ses sels : il se forme le sel de zinc correspondant et de l'argent métallique qui précipite lentement. La solution de fixation, abandonnée à l'évaporation dans un bac peu profond, est ensuite traitée par du zinc en feuille (2 dm²/l de fixateur). Un dépôt abondant noir se dépose sur le zinc, et du soufre précipite. Le dépôt métallique est détaché à l'aide d'une brosse toutes les 24 h. Au bout d'une dizaine de jours, l'opération est terminée (89). On peut encore neutraliser le vieux bain, le réacidifier avec 2,5 ml de H₂SO₄ par litre et précipiter l'argent par 200 g de zinc en grenailles (par litre) placé dans un sac de toile.

Le précipité, formé d'argent et de soufre, est recueilli, lavé et séché. On peut le fondre, en présence de carbonate de sodium, ou dissoudre l'argent dans l'acide nitrique.

2) *Précipitation par les dérivés de la guanidine* (90). — L'argent du fixateur est précipité par l'éthylxanthate de guanidine ou l'antranilate du même composé. Le bain ainsi traité peut être mélangé à du bain neuf et utilisé à nouveau après addition d'alcali pour ramener le pH à 10. Il faut plusieurs grammes de sel de guanidine par litre de fixateur usé.

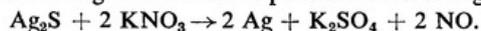
La *guanidine* est une base énergétique dérivée de l'urée CO : (NH₂)₂ dans laquelle O a été remplacé par le groupe NH, soit C(NH) : (NH₂)₂. Elle se forme par décomposition, à 180°, du sulfocyanate d'ammonium SCN(NH₄).

Le *chlorhydrate d'hydroxylamine* précipite de même l'argent, en solution caustique et à chaud.

3) *Précipitation par le sulfure de sodium.* — C'est la méthode la plus couramment employée. Le bain de fixation est d'abord neutralisé par le carbonate de sodium : l'alun, s'il existe, précipite.

On ajoute ensuite une solution à 20 % de sulfure de sodium Na₂S, jusqu'à cessation du précipité. Comme il faut éviter d'ajouter un excès de réactif, on opère par additions successives après essai préliminaire sur la solution surnageant le précipité de *sulfure d'argent*. Le sulfure de sodium, peut être avantageusement remplacé, selon Koizumi, par du polysulfure d'ammonium en excès (Rt 96 %). Après décantation et filtration, le précipité est séché. Il contient 750 à 800 g d'argent par kilogramme.

Pour extraire le métal (91), on mélange le sulfure d'argent de son poids de nitrate de potassium KNO₃. Le mélange, introduit dans un récipient en fonte est chauffé à 200°, puis enflammé. La masse devient incandescente. Le sulfure est réduit en argent et sulfate de potassium et il se dégage du monoxyde d'azote :



Avant qu'elle refroidisse, la masse est jetée dans l'eau où elle se dissout. Le dépôt est lavé par décantation : il est formé d'argent impur. Par fusion du métal impur avec une petite quantité de borax, on obtient de l'argent à 97-99 %. Une autre méthode consiste à griller le sulfure à l'air puis à chauffer le produit obtenu, au rouge blanc, avec du carbonate de sodium et de potassium.

4) *Précipitation par l'acide nitrique.* — Le bain de fixation est concentré au 1/2 ou au 1/3, puis additionné d'acide nitrique à 8 % (en volume). On fait bouillir ce qui précipite l'argent sous forme de sulfure. Le précipité est redissous dans l'acide nitrique bouillant et transformé en chlorure d'argent par l'acide chlorhydrique. On réduit finalement ce dernier par le zinc en milieu chlorhydrique (92).

5) *Précipitation par l'hydrosulfite de sodium.* — Le fixateur, amené à pH 8, par neutralisation au carbonate, est additionné d'hydrosulfite : il se produit un dépôt jaunâtre, complet en 12 h. Un fil de cuivre trempé ne doit ni s'argenter (défaut de réactif), ni noircir (excès de réactif). 100 l de fixateur contenant 5,54 g Ag/l à pH 6,1, sont complètement précipités en 2 h 30, par 3 kg d'hydrosulfite ou 2 kg d'hydrosulfite plus 1 kg de carbonate de sodium (S. Raszejowa).

La précipitation de l'argent d'un bain de fixation, additionné d'un réducteur et d'un alcali, est fortement accélérée par les rayons ultra-violets (Vassiliev) (93).

6) *Récupération électrolytique.* — La récupération de l'argent des bains fixateurs usés, par électrolyse, permet de remettre ceux-ci en circulation. Elle nécessite un matériel volumineux et un contrôle constant

(89) Sedlaczek a préconisé l'emploi de poudres métalliques en présence de dérivés de l'acide sulfocarbonique (Br. all. 713 056).

(90) Br. amér. 2 221 163.

(91) Stratter : *Chem. e Industrie* (Milan), 1941, t. 23, n° 6, p. 213.

(92) Miscov, Marinescu et Condurache : *Farmacia*, 1959, p. 167-169 (en roumain).

(93) Vassiliev : *J. Prikl. Khim.*, mars 1954, p. 258-264.

des opérations. On trouve cependant, actuellement dans le commerce, des dispositifs complets que l'on peut raccorder en permanence (94).

Le bain récupéré doit être complété et réacidifié avant de servir à nouveau, et ne pas être utilisé pour le fixage des papiers, qui risqueraient de jaunir.

Un mode opératoire consiste à faire passer un courant électrique dans un bac rempli de la solution à régénérer, préalablement filtrée. Une série de cathodes en acier inox et une série d'anodes en graphite plongent dans le bain agité. L'argent se dépose, bien entendu, sur les cathodes. Tension du courant : 0,3 à 0,5 V. L'agitation est nécessaire car elle évite l'abaissement de la concentration en ions Ag^+ au voisinage de la cathode. On a préconisé l'emploi d'un bac de 80 l comportant deux cathodes cylindriques tournant le long d'une anode annulaire extérieure en graphite. Les cathodes sont constituées par des bandes d'argent de 100 mm de largeur distantes de 1,5 mm. Ce dispositif, qui évite la formation de sulfure aux basses densités, permet d'abaisser la teneur en argent du fixateur à 1 g/l, pour un débit continu horaire de 60 l (95).

Pour les installations importantes, on utilise généralement de fortes densités de courant (96). Pour les installations de faible importance, on a de meilleurs résultats en ne travaillant qu'à 1-2 mA/dm². Dans le procédé « Purhypo », élaboré par Doffin (97), la cathode est un gril en acier inox et l'anode une baguette de charbon (98). *L'avantage des faibles densités de courant est qu'elles rendent l'agitation inutile*, mais la vitesse du dépôt est sensiblement réduite, d'où nécessité de grandes surfaces.

Rasch et Crabtree (99) opèrent à densité de courant moyenne, sans agitation. Avec un bain à l'hyposulfite de sodium acide contenant 8 g de sulfite et 0,5 g d'argent par litre, la densité de courant est 0,01 à 0,02 A/dm². Avec l'hyposulfite d'ammonium 0,02 à 0,04 A. Le sulfite empêche les réactions en chaîne et la formation de sulfure. La faible quantité de gélatine qui se dépose à la cathode, prévient également la sulfuration.

Le bain de fixage peut se colorer pendant sa régénération. Cette coloration, qui prend naissance à l'anode, est due à la présence de substances développatrices. Elle est négligeable quand la densité de courant est faible et quand le bain contient du bisulfite (100).

La régénération électrolytique nécessite, outre l'addition de produits d'appoints, le contrôle de tous les éléments constitutifs, du pH, de la température et de l'agitation, contrôle d'autant plus rigoureux que la densité est élevée. Par ailleurs, pour éviter la précipitation de sulfure d'argent, le potentiel de la cathode ne doit pas devenir trop négatif. Un régulateur d'arrêt peut être prévu à cet effet (101). Pour une revue de diverses méthodes utilisées, voir aussi (102).

On trouve dans le commerce, des appareils de récupération électrolytique et de régénération, notamment chez Cintel Corp., autrefois Westwood Division de Houston Fearless Corp. Ces appareils, type « Agtec » sont automatiques, le courant étant proportionnel à la teneur en argent de l'hyposulfite.

7) *Electrolyse sans source de courant extérieure*. — On peut se dispenser d'une source de courant extérieure si on utilise une électrode en acier inox et une électrode de zinc reliées par un circuit extérieur comportant un rhéostat et un milliampèremètre (103). L'électrode de zinc est enveloppée d'un tissu ou d'une pâte de cellulose. Pour une dimension de 16 × 22 cm, immergés, elle peut débiter 0,5 A pendant 48 h, mais il suffit de 12 mA/dm². Il faut 22 g de Zn pour 10 g d'Ag. La majeure partie de l'argent se dépose sur la cathode en inox ; on l'en sépare en imprimant de légères flexions.

8) *Récupération par échange d'ions*. — Les résines contenant des groupes ammonium quaternaire type Dowex I, absorbent les argentsulfates sans les décomposer. Une élution par une solution de chlorure de sodium à 6% permet de les récupérer. Si la basicité de la résine est trop forte, il y a 50% de perte par décomposition du complexe (Lindeman et Robek (104)).

9) *Récupération par échange avec du fer*. — Cette méthode n'est valable qu'en cas de non-réutilisation du fixateur. Elle est appliquée dans les machines X-Omat. Une cuve cylindrique de 75 cm de haut et 34 cm de diamètre contient un empilement de disques de laine d'acier, à travers lesquels passe la solution. Le fer est échangé contre de l'argent métallique. Il suffit d'envoyer ensuite le cylindre au constructeur de l'appareil pour la récupération définitive.

10) *Récupération de l'iodure* par précipitation par le sulfate thalleux (105) sous forme d'iodure thalleux. — Le bromure précipite après l'iodure. Cette opération ne présente pas d'intérêt pratique.

(94) Par exemple P.M. Services Ltd (G.B.) et Motion Picture Enterprises Inc., Tarrytown, New York 10591.

(95) Spielhagen et Schnöegge : *Bild. u. Ton*, mars 1959, p. 82-84.

(96) Hickman : *Sci. et Ind. Phot.*, t. 2 (2), p. 462-470.

(97) H. G. Doffin : *Br. franç.* 476 985 (1937) ; *Sci. et Ind. Phot.*, t. 10 (2), p. 182. — C. J. Sharpe : *Sci. et Ind. Phot.*, mai 1952, p. 185.

(98) *Br. franç.* 813 483.

(99) A. Rasch et J. I. Crabtree : *Phot. Sci. Techn.*, février 1955, p. 15-33 et *Sci. et Ind. Phot.*, avril 1955, p. 137-142.

(100) C. J. Sharpe : *Brit. J. Phot.*, mars 1954, p. 140.

(101) H. Aisenbrey et U. Fritze : *Röntgenpraxis*, novembre 1966, p. 284-294.

(102) D. C. Britton : *Brit. Kinema*, juillet 1964, p. 4-14.

(103) K. Heiberg : *Acta Radiol.*, septembre 1950, p. 215-224 et *Sci. et Ind. Phot.*, avril 1951, p. 133.

(104) J. Lindeman et T. Rabek : *Chem. Techn.* (Berlin), 1959, p. 147-149, et *Br. angl.* 626 081 (1945).

(105) K. Kieser : *Phot. Ind.*, t. 38, février 1940, p. 96. — L. G. Welliver : *Sci. et Ind. Phot.*, avril 1956, t. 27, p. 144-145.

186. Séchage. — Après essorage, mécanique ou pneumatique, l'élément photographique, développé, fixé et lavé, est séché dans un courant d'air filtré. La quantité d'eau retenue par la gélatine est de 0,5 à 2 g/dm² suivant l'épaisseur de la couche et la nature de la gélatine. En général, 1 000 m de film négatif absorbant 3 000 g d'eau ; les films positifs à couche mince, moitié moins. Pour les papiers photographiques, il faut compter, en plus, l'eau absorbée par le support, ce qui retarde de beaucoup le séchage.

La température de séchage est comprise entre 21° et 28°. On arrête l'opération quand la gélatine contient encore 15% d'eau ; autrement elle deviendrait cassante. Dans le séchage sur machine, on redonne au film une certaine humidité.

Pour un degré hygrométrique de 60 à 75%, le séchage des films de cinéma nécessite 15 à 40 mn pour les films négatifs et 8 à 20 mn pour les films positifs. Le séchage doit, bien entendu, être précédé d'un essorage soit pneumatique (soufflage ou aspiration, soit mécanique, avec un tampon de coton). Un film ciné négatif essoré contient encore 375 g d'eau par 100 m et un film positif 150 g/100 m. La vitesse du séchage dépend de l'épaisseur de la couche de gélatine (donc du tannage) et de la vitesse de renouvellement de l'air et de son humidité relative. Un séchage trop rapide peut amener une frisure des bords et des marques de gouttes d'eau.

En cas de nécessité, il est possible de procéder au séchage rapide d'une plaque en plongeant celle-ci dans l'alcool à 80%, pendant 3 mn, l'égouttant et l'exposant à un courant d'air chaud. Pour éviter les dangers d'incendie, il a été proposé d'ajouter à de l'alcool à 90%, 2,5 fois son poids d'un fréon à haut point d'ébullition. On évite ainsi, de plus, la formation de taches au séchage.

Un autre expédient consiste à plonger le cliché dans une solution concentrée de *carbonate de potassium* à 1 000 g/l ; après essorage, on essuie et polit la surface gélatinée. Le phototype ainsi traité ne se conserve pas indéfiniment ; à la première occasion, il faut le laver et sécher normalement.

Déformations. — L'image photographique séchée peut présenter deux sortes de *déformations* : les unes sont dues à la distension et contraction du support souple, les autres résultent du *travail interne de la gélatine* pendant le séchage de l'émulsion vierge et de l'élément développé. Les tensions exercées sont d'autant plus importantes que la couche est plus épaisse.

Un séchage trop rapide, la présence de gouttes d'eau, déterminent des irrégularités très nettes. Le tannage atténue les déformations, car la gélatine se gonfle moins ; par contre, s'il y a quand même déformation, elle est irréversible, alors qu'avec une couche non durcie on a la possibilité de faire revenir la gélatine à son état normal, par immersion dans l'eau puis dans l'alcool.

Ces distorsions sont gênantes en *photogrammétrie*. Pour les éviter, dans une certaine mesure, on plonge la plaque vierge dans l'eau, pendant une demi-heure, puis on la sèche après l'avoir lavée à l'alcool. Le séchage doit être lent et dans l'air humide.

Les erreurs dues aux déformations de la gélatine sont de l'ordre de 1 à 4 μ .

Le retrait dû au support des films cinématographiques est de 0,06 à 0,2%.

Influence du séchage sur la densité. — Pinoir a montré (106) que la température et le degré hydrométrique de l'air de séchage influent considérablement sur la densité, par modification de l'état physique de la gélatine. Les résultats dépendent aussi du degré de pouvoir tannant du fixateur (fig. 80).

Une élévation de température et celle du degré hydrométrique augmentent la densité finale, alors que ces deux facteurs agissent en sens contraire, l'un vis-à-vis de l'autre, en ce qui concerne la vitesse de séchage. Par exemple, une densité de 3,08 obtenue à 30° et 75% d'humidité tombe à 2,35 à 22° et 35% d'humidité, soit une différence de 0,73.

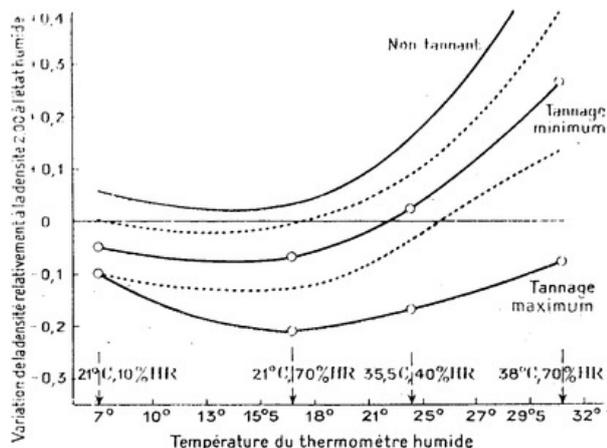
Une émulsion gonflée (par exemple juste après étendage et figeage) n'oppose qu'une faible résistance à l'expansion des filaments d'argent développés, mais par séchage la contraction est d'autant plus marquée (107). L'effet est maximum sur les gros grains. Il est moins prononcé sur les couches tannées. Il impose de toute façon le contrôle rigoureux du séchage des sensitogrammes et même des films (zones).

L'action du séchage sur la densité s'explique soit par l'hypothèse de la rotation des grains, de Silberstein, soit par l'hypothèse de la compression des grains qui, on le sait, ont une structure spongieuse. La cause de la diminution de pouvoir couvrant au cours du séchage semble être bien

(106) R. Pinoir : *Sci. et Ind. Phot.*, novembre 1943, p. 241.

(107) H. Zwicky : *Zeits. Wiss. Phot.*, décembre 1955, p. 415-424.

Fig. 80. — Influence de l'humidité de l'air au séchage sur les variations de densité γ , pour différents fixateurs, tannants et non tannants (R. Alfraya: *Tech. Ass. Graphic Arts*, 1958, p. 110-115).



due, suivant Blake et Meerkamper (108) à la compression irréversible des grains d'argent, par suite de la formation de liaisons hydrogène dans les molécules de gélatine. Quand un film est mouillé, il y a une rotation des grains tabulaires qui augmente le pouvoir couvrant, mais la compression prédomine dans son effet, sur la rotation, au séchage.

Séchage rapide. — Le séchage rapide des films et des papiers, qui a fait de grands progrès ces dernières années, est dû à la nécessité de projeter, immédiatement après la prise de vue, des images de radar et des films de télévision, sans parler de nombreuses autres applications. Le traitement ultra-rapide s'applique surtout aux films spéciaux à couche tannée très mince.

Nous avons déjà vu que le développement et le fixage à température élevée (50 à 60°) permettent le traitement des couches sensibles, en quelques secondes (109). Ainsi, Tuttle et Brown (110) ont pu opérer le cycle complet en 4 s (développement 0,8 s, fixage 1,7 s, lavage 0,3 s, séchage 1,2 s). A la température de 60°, avec des liquides ruisselant à raison de 50 ml/s, et en supprimant le fixage, ils arrivent même à une durée totale de 0,34 s. Un film ainsi traité peut se conserver, s'il est bobiné serré, pendant une semaine. Après il faut le laver à fond.

Pour la photo sur film radiographique de 70 mm, le traitement total peut, sans inconvénient, durer 1 mn, en accordant 15 s à chaque opération. Température 50°.

Le séchage rapide peut se faire au moyen de trois méthodes différentes :

a) *Par tambour chauffant* : 2 s pour un film se déplaçant à la vitesse de 1,5 m/mn (Ives et Kunz). Inconvénient : mauvaise conductibilité du support cellulosique.

b) *Par jet d'air chaud turbulent* à 20 m/s et à une température pouvant aller de 50 à 90°. Miller (111) a construit à cet effet, une chambre soufflante comprenant 256 orifices dirigés sur la face frontale du film et 128 sur la face dorsale et dont le débit total est de 2,5 m³ à la minute. A 20 m/s, il faut pour sécher le film négatif, jusqu'à 10% d'humidité, 8 s à 93°, 12 s à 65° et 18 s à 52°. A chaque température correspond une vitesse d'air optimale.

Dans la sècheuse Kodak X-Omat les films transportés par des rouleaux sont séchés entre des jets d'air chaud à 49°. Cela permet de sécher un film radio en 78 s.

Les propriétés physiques d'un film séché de cette manière sont excellentes.

La lenteur du séchage naturel est due à la présence d'une couche d'air saturé stagnante, entre la gélatine et l'atmosphère. On arrive à chasser cette couche isolante, par formation de *tourbillons* violents — qu'il ne faut pas confondre avec une simple agitation — à l'aide d'un dispositif analogue à celui de Miller.

Katz (112) a imaginé un autre système de séchage turbulent dans lequel le film est tendu sur un tambour de 35 cm de diamètre, chauffé intérieurement à 3 kW pour compenser le refroidissement

(108) K. Blake et B. Meerkamper : *J. Phot. Sci.*, janvier 1961, p. 14-25.

(109) J. I. Crabtree : *J. Phot. Soc. Amer.*, février 1949, p. 130-136 et *Sci. et Ind. Phot.*, 1949, p. 216. — Ives et Kunz : *J. Sc. Instrum.*, 1951, p. 318-319 et *Sci. et Ind. Phot.*, janvier 1952, p. 21.

(110) C. M. Tuttle et F. M. Brown : *J. of Mot. Pict. Eng.*, février, p. 144-160 et *Sci. Ind. Phot.*, juin 1950, p. 223 ; *Phot. Eng.*, juin 1952, p. 65-77.

(111) F. D. Miller : *J. of Mot. Pict. Eng.*, février 1953, p. 85-104 et *Sci. et Ind. Phot.*, juillet 1953, p. 288.

(112) L. Katz : *J. of Mot. Pict. Eng.*, mars 1951, p. 264-279 et *Sci. et Ind. Phot.*, août 1951, p. 309.

produit par l'évaporation intense. Un ventilateur de 3 CV projette sur le film en mouvement, 0,425 m³ d'air par minute, sous une pression de 0,35 kg/cm². 5 kg d'eau sont ainsi évaporés par heure, à 48°.

c) *Séchage par solvant organique* : cette intéressante méthode, due à Davies et Soper (113) permet de sécher rapidement — une minute au plus — un film de surface limitée, par exemple une radiographie.

Le film essoré est plongé dans un mélange à 25% de *diacétone-alcool* dans l'éther de pétrole (liquide inflammable), et agité doucement. La diacétone enlève l'eau retenue par la gélatine gonflée, et descend au fond du récipient en une couche non miscible à l'éther de pétrole.

187. Réticulation. — La réticulation est un gaufrage superficiel de la couche gélatinée, produit par un changement brusque de température au passage d'un bain à un autre, par exemple fixateur tiède après eau froide. Ce phénomène est dû à ce que la gélatine gonflée étant soumise à des tensions parallèles au support, on empêche la couche superficielle de se dilater (114). On peut produire artificiellement la réticulation par immersion dans un acide dilué ou dans une solution concentrée de bromure ou d'iodure de potassium. Smethurst (115) a utilisé le tannage superficiel avec une solution acétonique d'acide chromique à 5%, le gonflement dans l'acide phosphorique ou, mieux, une solution alcoolique de formol gazeux.

Les tensions internes ne se produisent pas si on sèche à une température supérieure au point de fusion de la gélatine, c'est-à-dire, sans faire prendre la couche en gelée.

188. Glaçage et séchage des épreuves. — Les épreuves positives sur papier peuvent acquérir un aspect brillant, par contact, pendant le séchage, avec une surface polie. Celle-ci peut être une plaque de verre, un cylindre de métal chromé ou une tôle chromée à profil convexe. La brillance de la surface gélatinée dépend de celle de la surface glaceuse.

Glaçage à froid. — L'épreuve lavée est appliquée humide, sur une glace très propre préalablement frottée d'un *agent mouillant* (§ 412) ou d'un sulfocinate. Le papier sec doit se détacher de lui-même. Ce procédé qui est lent, donne cependant les plus beaux résultats.

Glaçage humide à chaud. — Il se fait sur des glaces spécialement construites : plans convexes ou rotatives, chauffées à 75°. Les épreuves sont maintenues en contact parfait à l'aide d'une toile tendue qu'il faut périodiquement enlever et laver. La gélatine doit être bien tannée sinon elle fond et colle sur le métal. Un excès de tannage, dû à une fabrication trop ancienne, ou à un excès d'agent tannant lors de la préparation de l'émulsion, provoque par contre l'apparition de picots sur l'image. La gélatine d'un papier photographique récemment fabriqué (moins de 2 semaines) risque de fondre sur l'appareil. Il est conseillé d'humecter les épreuves lavées avec un produit mouillant, avant de les étaler sur la plaque chauffante, pour favoriser une adhérence uniforme.

Un défaut de barytage du papier peut provoquer des cloques lors du glaçage.

Glaçage à sec. — Le glaçage à sec et à chaud des épreuves photographiques est beaucoup plus rapide que le glaçage humide. Bien que donnant un brillant moins parfait, il est utilisé pour les travaux industriels comme le tirage des cartes postales.

Le glaçage à sec n'est possible que si la gélatine contient 10 à 15% d'humidité, et si la température est supérieure à 80°. Les meilleurs résultats sont obtenus entre 110 et 120°.

La température critique optimum dépend de la nature de la gélatine et de son degré d'humidité. Trop humide, la gélatine colle ; trop sèche elle n'acquiert aucun brillant. Si le cylindre est trop chaud, elle jaunit. De nombreux autres facteurs inconnus interviennent sans doute, car le glaçage à sec est généralement une source d'ennuis inexplicables. Les dépôts calcaires peuvent eux aussi, atténuer la brillance. Par ailleurs, un cylindre trop propre fait coller les épreuves, contrairement à ce que l'on croit généralement. Toute application d'agents mouillants, savons ou solvants organiques sur la face gélatinée avant glaçage a une action néfaste.

Séchage sur glaceuse. — Une épreuve photographique placée sur une glaceuse, gélatine contre la toile, sèche sans devenir brillante. On peut ainsi traiter les papiers artistiques à surface mate et les papiers pour documents. Une gélatine trop tendre ou récemment coulée colle sur la toile, ce qui oblige à arracher le papier. Si la pâte même du papier n'a pas une structure isotrope, l'épreuve sèche, se roule ou se gaufré d'une façon irrégulière.

(113) I. Davies et A. K. Soper : *Brit. J. Phot.*, mai 1950, p. 268 et *Sci. et Ind. Phot.*, août 1950, p. 295.

(114) Voir étude par Sheppard et Elliot : *Ind. Eng. Chem.*, 1918, p. 727.

(115) P. C. Smethurst : *Brit. J. Phot.*, août 1949, p. 371-374 et *Procédé*, février 1950, p. 1-5.

Séchage des papiers imperméabilisés pour la couleur. — Il se fait de préférence par air chaud, mais on peut aussi appliquer la face dorsale sur un tambour chauffant, en ayant soin de la décoller après une demi révolution pour la réhumidifier. Les papiers imperméabilisés ne se glacent pas.

189. Examen analytique des dépôts formés sur les images. — R. W. Henn (116) a établi un mode opératoire pour l'identification de la nature des taches et dépôts, accidentellement présents sur les images photographiques. L'essai est fait par touche sur un morceau de rebut. On dépose deux gouttes de solvant sur la tache. Après dissolution, une goutte du réactif est transférée sur une plaque de verre ou de porcelaine, pour être soumise au réactif d'identification.

Calcium. — Solvant : acide acétique à 40%. Neutraliser par AmOH. Précipiter par oxalate de sodium à 4%. Ou encore, dissoudre la tache dans HCl chaud. Verser deux gouttes de AmOH à 10%, puis une goutte d'alizarine S à 0,1%. Il se produit, avec Ca, une coloration bleue et des cristaux visibles au microscope.

Aluminium. — Solvant : acide acétique à 40% ou (soude + sulfate de sodium) à 10%. Ajouter une goutte de solution alcoolique de Morin (puis une goutte d'acide acétique si le solvant est de la soude) : coloration brun à jaune-verdâtre. La laque obtenue est fluorescente en lumière UV ou à la lumière du soleil filtrée par un filtre Wratten 35.

Chrome. — Solvant : HCl dilué, ajouter une goutte d'eau de brome. L'ion chromique formé est neutralisé par la soude, l'excès de brome par du phénol et on ajoute de la diphénylcarbazine en solution alcoolique à 1% ainsi que H₂SO₄ 2 N : il se forme une coloration bleu violacé.

Fer. — Taches jaunes, solubles dans l'oxalate de potassium à 5% additionné de 5% de HCl. Taches bleues, décolorées par la soude.

La solution chlorhydrique précipite en bleu par le ferrocyanure de potassium.

Argent. — Taches jaunes ou brunes souvent dichroïques, solubles dans le ferricyanure plus hyposulfite. La solution nitrique des taches précipite par l'acide chlorhydrique. Egalement, réaction à la diméthylbenzalrhodanine.

190. Conservation des films. — La conservation permanente de documents photographiques sur films (microfilm) destinés aux archives est une condition primordiale de leur raison d'être. Or, la formation de taches de toutes sortes sur des films traités de façon apparemment convenable, est l'objet d'une constatation fréquente, bien que la détection nécessite parfois l'emploi d'un faisceau d'électrons de haute énergie ou l'excitation par des rayons X (117).

La cause généralement soupçonnée de la détérioration est la *sulfuration*, et un facteur d'aggravation est la non-uniformité de la répartition de l'argent. On sait aussi que la pollution atmosphérique croissante par les gaz d'échappement, les produits de combustion du mazout et les fumées des usines, c'est-à-dire par des produits sulfurants, oxydants, acides et autres, apporte de multiples causes de détérioration. Pour prévenir la formation de taches deux méthodes ont été préconisées :

a) *Addition d'iodure de potassium au fixateur* (118) à la dose de 0,2 g par litre. Sur 57 films ainsi fixés, deux taches isolées furent seulement découvertes après 4 ans de magasinage, alors que, sur 80 films normalement fixés, 77 portaient des taches sur l'amorce voilée. Au lieu d'avoir une adsorption du thiosulfate dismuté en Ag₂S, l'iodure est adsorbé avant et protège la surface des films, comme l'on montré les traceurs radioactifs.

b) *Virage à l'or des images* (119) : l'or confère une grande résistance à l'oxydation atmosphérique, aux peroxydes et à la combinaison sulfures-peroxydes. Seule la résistance mécanique de la gélatine est affaiblie, auquel cas on la rétablit par passage dans un bain de formol.

La combinaison des deux traitements a et b assure une plus grande résistance aux moisissures, mais les efficacités sur les autres points ne sont pas additives.

Formule de virage à l'or Kodak GP.2 (voir aussi § 221).

	<i>Solution de virage</i>	<i>Solution d'appoint</i>
Eau	750 ml	750 ml
Chlorure d'or à 50% Au	0,5 g	2 g
Acide tartrique	1 g	1,2 g
Thiourée	5 g	10 g
Sulfite de sodium anhydre	15 g	18 g
Eau	1 000 ml	1 000 ml
	Q.S.	

Il faut 2,2 ml de solution d'appoint par dm² de film.

On durcit dans le bain au formol SH.1 (voir page 173).

(116) R. W. Henn : *J. Phot. Soc. Amer.*, cité par *Sci. et Ind. Phot.*, août 1951, p. 299.

(117) D. R. White et N. E. Weston : *Phot. Sci. Engng.*, mars 1967, p. 107-114.

(118) R. W. Henn et B. D. Mack : *Phot. Sci. Engng.*, septembre 1969, p. 276-277 et novembre 1965, p. 378-384.

(119) R. W. Henn et D. G. Wiest : *Phot. Sci. Engng.*, février 1966, p. 15-22.