**Zeitschrift:** Revue suisse de photographie

Herausgeber: Société des photographes suisses

**Band:** 2 (1890)

**Heft:** 10

**Artikel:** Sur le renversement de l'image photographique négative par les thio-

carbamides

Autor: Waterhouse

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-525236

## Nutzungsbedingungen

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

## **Conditions d'utilisation**

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

## Terms of use

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

**Download PDF:** 30.11.2025

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

photographie serait de nature à affirmer son caractère de science exacte et viendrait grandement en aide à tous ceux qui en recherchent l'avancement.

E. Demole.

## Sur le renversement de l'image photographique négative par les thio-carbamides.

par le Colonel Waterhouse.

En cherchant une substance propre à préserver la solution d'iconogène, j'ai découvert que la phényle-thio-carbamide ajoutée en faible quantité à l'iconogène a la propriété singulière de transformer complètement l'image négative en positive sans que les conditions générales de pose et de développement soient modifiées.

Des expériences postérieures m'ont prouvé que l'allylethio-carbamide possédait la même propriété, peut-être même à un degré supérieur et renversait les images développées avec les pyrogallates et l'iconogène, Il en est de même de la thio-carbamide que l'on ajoute à l'iconogène, mais le renversement est plus faible.

J'ai également trouvé que les phényle et allyle-thio-carbamides ajoutées au chlorure ou au bromure d'argent, comme aussi mises en présence d'une plaque sensible n'avaient aucune action visible, mais que l'addition d'un alcali amènerait un noircissement immédiat et qu'une puissante réduction se produisait, sans que la lumière ait préalablement intervenu.

Avec l'iodure d'argent l'action est moindre. La thiocarbamide additionnée d'un alcali perd de l'ammoniaque et noircit en les réduisant les sels haloïdes d'argent; une solution très concentrée est même capable de noircir une plaque sensible dans l'obscurité et sans alcali, tandis que l'urée (thio-carbamide) placée en présence des mêmes corps et dans les mêmes circonstances n'a pas la même propriété.

Cette étrange réaction du renversement de l'image négative n'avait pas encore été observée à ce que je crois.

Les thio-carbamides de la série alcoolique se forment par l'action de l'ammoniaque sur les essences de moutarde ou thio-carbamides.

La *phényle-thio-carbamide* formée par l'action de l'ammoniaque sur l'essence de moutarde phénylée a la formule

$$C = S_{NH^2}^{NH C^6 H^5}$$

C'est une substance cristalline, très peu soluble à froid, plus aisément à chaud, dans l'eau et l'alcool. Watts a observé que traitée à chaud par le nitrate d'argent elle échange son soufre contre de l'oxygène et devient ainsi de la phényle-carbamide.

$$C\!\!=\!\!O_{NH^2}^{NH\ C^6\ H^5}$$

J'ai dit que l'addition de ce corps à une plaque sensible bromo-iodurée sans alcali ne produit aucun effet et paraît même faire l'office de retardateur, tandis que la moindre addition d'un alcali provoque un noircissement immédiat et profond. Une fois fixée, les parties sombres de la plaque sont d'une teinte jaune-olive foncée et paraissent plus dures et moins perméables à l'eau. L'action noircissante est la même sur une plaque au gélatino-chlorure d'argent, mais je n'ai pas réussi à obtenir le renversement de l'image avec de telles plaques et de l'iconogène.

Les solutions faibles de phényle-thio-carbamide sont plus efficaces pour renverser l'image que les solutions concentrées, et avec l'iconogène la meilleure proportion semble être d'environ 20 à 25 parties d'une solution aqueuse saturée pour 100 parties du révélateur. Le coefficient de solubilité étant faible à la température ordinaire, il en résulte que la quantité du corps qui se trouve en solution est fort restreinte. La formule à l'iconogène dont je me suis servi est celle donnée par le D<sup>r</sup> Nicol:

À.	Iconogène		5 parties
	Sulfite de soude	•	1() »
	Eau		100 "
В.	Carbonate de soude		8
	Eau		100 »

Je n'ai pas remarqué que la présence de ce sel nuisait au renversement mais en tous cas, elle n'est pas indispensable.

L'addition d'une petite quantité de bromure de potassium (de 0,5 à 1 partie d'une solution à 10 % pour 100 parties du révélateur), semble aider au renversement. Dans quelques cas une trace d'ammoniaque semble aussi avantageuse. J'ai observé que la phényle-thio-carbamide n'avait pas la même propriété de renversement lorsqu'au lieu de l'employer avec l'iconogène on l'ajoutait au développement au fer, ou au pyrogallate ou à l'hydroquinone. Avec le développement au fer j'ai obtenu des traces de renversement. Ajouté à divers degrès de concentration au pyrogallate (formule anglaise), il agit comme un puissant retardateur, et pareillement s'il accompagne le bain pyrogallique ordinaire (pyrogallate d'ammoniaque et bromure). Avec l'hydroquinone son action m'a paru diamétralement différente, et il m'est apparu comme un puissant accélérateur. Aucun signe de renversement avec ce révelateur, mais il est probable que des recherches subséquentes rendront ce renversement possible au même degré qu'il se produit avec l'allyle-thio-carbamide.

Les plaques qui m'ont donné le meilleur phénomène de renversement sont les plaques de Wratten « ordinaires » et « instantannées ». Je dois faire à ce propos une observation, c'est qu'à présent que l'usage des plaques sèches est généralisé dans le monde entier, il serait à désirer que MM. les fabricants indicassent sur chaque boîte la proportion de sels halloïdes ajoutée à la gélatine.

L'allyle-thio-carbamide, ou thio-cinnamine a d'après Wats la formule :

$$C = S_{NH^2}^{NH C^5 H^5}$$

et se prépare en traitant l'essence de moutarde noire par l'ammoniaque. Elle est plus soluble dans l'eau que la phényle-thio-carbamide et elle se dissout ainsi dans l'alcool.

J'ai parfois usé d'une solution presque saturée de thiocarbamide, formée par l'addition de 4 parties d'ammoniaque et 1 partie d'essence de moutarde ordinaire, prise chez le droguiste. Aussitôt que l'ammoniaque a dissout l'essence, la solution doit être décantée souvent et évaporée. Une partie de cette solution dans 100 parties de développement à l'iconogène sont suffisantes pour opérer le renversement.

L'action renversante de la thio-cinnamine paraît être plus forte que celle de la phénile-thio-carbamide, et les blancs sont plus clairs.

La formule suivante donne de bons résultats :

Hydro	qui	noi	ne		•		•		•	1	partie
Sulfite	de	so	ude	Э.	8.	•	•		94 90 <b>4</b> 9	2	))
Carbor	nate	e de	e se	ou(	de (	cri	st.)	,	•	<b>1</b> 0	))
Eau.										70	))

Avec l'iconogène et le sulfite, la thio-cinnamine donne un bon renversement. Ajouté à un précipité frais de bromure d'argent dans l'obscurité, la thio-cinnamine ne le fait pas noircir, mais entre en combinaison avec lui, formant une masse pâteuse; si elle est en quantité suffisante, elle se dissout. Le carbonate de soude noircit un peu la masse, tandis que l'acide chlorydrique dilué donne souvent un peu d'hydrogène sulfuré. L'acide nitrique fait lentement revenir la couleur.

Avec un mélange d'acide chlorhydrique et nitrique on obtient du chlorure d'argent. Le développement à l'iconogène additionné du précipité noir, après le traitement à la soude, le rend tout à fait blanc. L'acide nitrique colore légèrement le précipité.

Les combinaisons de la thio-cinnamine avec les sels haloïdes d'argent sont fort curieuses et méritent d'être étudiées de près.

La thio-carbamide ou sulfurée

$$C = S < \frac{N}{N} \frac{H^2}{H^2}$$

peut être préparée en chauffant le sulphocyanate d'ammoniaque au bain d'huile pendant deux heures, à la température de 170°. Ce sont de longs cristaux très solubles dans l'eau. Avec le bromure d'argent il forme une masse pâteuse qui ne se décolore pas.

Le carbonate de soude additionné largement d'ammoniaque, noircit cette pâte. L'acide chlorhydrique avec de l'acide nitrique précipite du chlorure d'argent. Le développement à l'iconogène noircit dans l'obscurité le bromure, la masse pâteuse additionnée de soude. Le précipité noir est seulement partiellement soluble dans l'acide nitrique, et la solution claire donne du chlorure avec l'acide chlorhydrique. Avec le chlorure d'argent il se forme aussi une pâte, et la même action noircissante avec la soude.

Avec l'iodure d'argent, la thio-carbamide forme également une pâte qui n'est pas même noire. L'addition en petite quantité de thio-carbamide au développement à l'iconogène opère le renversement, mais en plus grande quantité l'entrave. Son action paraît en général plus irrégulière que celle des autres thio-carbamides.

Urée ou carbamide.

$$C = (N_{N}^{N})^{H^{2}}$$

Une solution à 10 % d'urée ne produit pas d'effet visible sur le bromure d'argent dans l'obscurité.

L'urée, avec le développement à l'iconogène, ne paraît pas avoir la propriété du renversement, qu'on en mette peu ou beaucoup.

Pour faire un bon renversement, il faut éviter une surexposition, car elle l'empêcherait; les meilleurs résultats sont obtenus quelquefois lorsqu'il y a un manque de pose. Les vues avec ciel brillant et nuages noirs et autres sujets avec forts contrastes de lumière et d'ombres sont plus difficiles à obtenir entièrement renversées. Avec la phényle et allyle thio-carbamide, l'image apparaît souvent pendant le développement d'une façon tout à fait normale, puis elle change graduellement, les ombres sont noires et les lumières pâles, comme le serait l'image déjà fixée. Dans d'autres cas, spécialement si une forte proportion de thiocarbamide est employée, l'image apparaît uniforme et le renversement se produit seulement au fixage.

De tous les essais entrepris, il est certain que les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'allyle-thio-carbamide et l'on peut fort bien travailler avec l'hydroquinone. Les images obtenues ainsi sont d'une bonne densité et ont beaucoup de détails. Eder a remarqué qu'un excès d'hyposulfite de soude dans l'oxalate ferreux cause parfois le renversement.

Les seuls cas de renversement comparables à ceux dont je viens de parler ont été indiqués par Carey Lea, lors de l'action de l'hypophosphite de soude sur le bromure d'argent émulsionné. J'ai essayé l'hypophosphite dans de variables conditions sur des plaques sèches ordinaires avec des solutions de différentes forces, ensuite, j'en ai développé d'autres avec une addition de sel dans des proportions différentes, mais jamais avec l'iconogène ni avec l'oxalate ferreux je n'ai obtenu de signe de renversement, et l'addition de glucose, seul ou avec l'ammoniaque ou la soude, ne provoque pas la moindre trace de renversement.

Le phénomène du renversement se produit parfois, comme on sait, par le seul fait de la surexposition d'une plaque, mais, dans le cas des thio-carbamides, la cause du renversement est évidemment autre et doit être une cause chimique.

Avec une exposition et un développement normaux, une plaque sèche au gélatino-bromure d'argent donne une image négative, mais si l'exposition a été prolongée ou si la pellicule a auparavant été oxydée par divers procédés, il y a plus ou moins tendance au renversement, l'action primitive de la lumière qui doit être de produire une image négative est imparfaite et une image positive est produite. Dans le cas présent, nous avons dans le développement une substance capable de produire cet effet sans l'action de la lumière, et apparemment d'oxyder et de noircir la plaque. Ainsi la plaque, bien qu'elle ait reçu seulement une exposition normale, est réellement dans les mêmes conditions que si elle avait reçu une surexposition. Les halogènes paraissent avoir attaqué les parties réduites par l'action normale du développement, quoique le développement à la thio-carbamide alcaline complète la réduction des parties non exposées. Pendant l'opération, la thio-carbamide s'oxyde probablement et perd le soufre qui alors se combine avec l'argent, c'est ce qui sans doute produit l'effet de renversement. Des expériences qui ont été faites, il résulte que, avec ou sans la thio-cinnamine, un sulfite soluble est formé par l'addition de l'alcali. Dans le cas de la thio-carbamide ou sulfurée, l'ammoniaque est aussi chassée par l'alcali et ce peut être la cause de l'irrégularité dans les résultats obtenus avec elle. Le fait du renversement obtenu plus régulièrement avec l'iconogène prouverait que celui-ci également exercerait une influence chimique sur le résultat.

Pour obtenir une bonne copie d'un sujet où se voient bien les lumières et les ombres, il est préférable, avant de développer à l'iconogène et à la phényle-thio-carbamide, de plonger la plaque dans un bain préalable d'acide nitrique dilué à 5 %, ou de bichromate de potasse à 3 ou 4 %, la plaque étant souvent lavée vivement. Par ce traitement une très grande réussite est obtenue, et les effets d'ombre et de clarté sont beaucoup mieux rendus.

Une grande clarté dans les images peut aussi être obtenue en traitant la plaque, avant le fixage, par une solution de bromure de cuivre à 2 à 3 %, mais la densité de l'image peut en souffrir. Le même traitement paraît fort bien convenir pour les demi-tons, mais la difficulté est de bien exposer.

Travaillant avec la thio-cinnamine et l'iconogène, de bons renversements ont été obtenus pour les demi-tons avec un développement contenant quelque peu de bichromate de potasse à 10 %.

Des plaques servant à l'héliogravure ont été ainsi prises directement dans la chambre noire, ce qui annulait une opération. Tout fait donc espérer que pour cette branche là aussi la découverte du renversement par le développateur sera très précieuse.

(Traduit du Journal of the photographic Society of India. Août 1890).