Zeitschrift: Revue suisse de photographie

Herausgeber: Société des photographes suisses

Band: 11 (1899)

Heft: 9-10

Artikel: Sur l'emploi de l'iodure mereurique comme renforçateur

Autor: Lumière, A. / Lumière, L. / Seyewetz

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-524948

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: 26.11.2025

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

LEXTENT OF LOX LEXTENT OF LEXTENT

Sur l'emploi de l'iodure mereurique comme renforçateur.

'EMPLOI de l'iodure mercurique, comme renforçateur direct des phototypes aux sels d'argent, a été signalé pour la première fois par Edwards qui a indiqué l'emploi d'une solution d'iodure mercurique dans l'hyposulfite de soude.

Plus tard, Vogel² modifia quelque peu la composition du renforçateur indiqué par Edwards, qui, peu de temps après, confirma les résultats de Vogel³.

D'après ces auteurs, on prépare le bain renforçateur en précipitant 4 gr. de bichlorure de mercure dissous dans 200 c. c. d'eau par 10 gr. d'iodure de potassium dans 65 c. c. d'eau, puis on ajoute au mélange 8 gr. d'hyposulfite de soude dissous dans 65 c. c. d'eau.

Ces proportions de réactifs correspondent sensiblement à l'emploi d'une molécule d'iodure mercurique pour deux d'hyposulfite de soude avec excès d'iodure de potassium.

On ne peut pas, dans cette formule, augmenter la proportion d'hyposulfite de soude, car, comme nous le verrons plus loin, l'image renforcée disparaît partiellement dans l'hyposulfite de soude, aussi le renforcement n'a-t-il plus lieu dès qu'on opère en présence d'un excès de ce réactif.

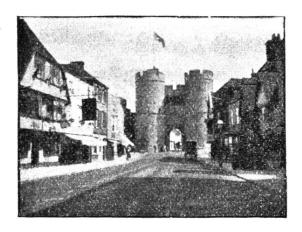
¹ Phot. News, 1879, t. 23, p. 514. — Phot. Almanach, for 1880, p. 57.

² Sitzungberichte des Akademie der Wissenschaften zu Wien, 1882.

[—] Phot. Mitt., t. 16, p. 240.

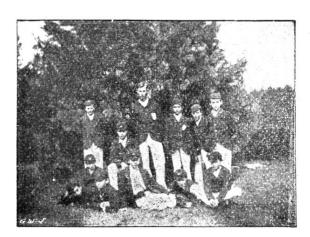
³ Brit. Journ. of Phot., 1879, t. 26, p. 561.

L'intensification des clichés par l'iodure mercurique dissous dans l'hyposulfite de soude a non seulement lieu avec une grande énergie et peut-être à volonté modérée par l'addition d'eau, mais on peut suivre directement le



Epreuve obtenue avec Pocket-Kodak.

renforcement de l'image en l'examinant par transparence, ce qui n'est pas le cas dans l'emploi du renforçateur ordinaire au chlorure de mercure, qui nécessite un deuxième



Epreuve obtenue avec Pocket-Kodak.

bain d'ammoniaque pour ramener l'image à sa couleur et à son intensité finales.

Cette méthode de renforcement, très séduisante par la commodité de son emploi et la facile surveillance des progrès de l'intensification, n'a cependant pas pu se généraliser jusqu'ici.

Elle présente, en effet, un inconvénient capital : les images renforcées manquent de stabilité, elles jaunissent à la longue et diminuent peu à peu d'intensité i sans qu'on ait pu jusqu'ici préciser la cause de cette altération.

Afin de chercher les moyens d'y remédier, nous avons d'abord essayé d'établir la théorie de l'opération du renforcement.

HYPOTHÈSES SUR LES RÉACTIONS DU RENFORCEMENT A L'IODURE MERCURIQUE ET A L'HYPOSULFITE DE SOUDE

On peut admettre que la dissolution d'iodure mercurique dans l'hyposulfite de soude a lieu par suite de la formation d'un sel double répondant à la formule : Hg I² + 2 (Na² S² O³) qui correspondrait du reste aux proportions respectives des réactifs entrant dans la composition du renforçateur.

On pourrait admettre également qu'il y a double décomposition et formation d'iodure de sodium et d'hyposulfite double de mercure et de sodium, d'après l'équation :

$$Hg I^2 + 2 (Na^2 S^2 O^3) = 2 Na I + Hg (Na S^2 O^3)^2$$

mais la facilité avec laquelle on régénère l'iodure mercurique de la solution confirme plutôt la première hypothèse, en faveur de laquelle militent différents arguments.

Si nous admettons donc que l'iodure mercurique se trouve simplement dissous dans l'hyposulfite de soude, on peut supposer que, sous l'influence de l'argent du

¹ Prümm. Phot. Mitth., 1880, t. 17, p. 7. — Debenham-Phot. Wochenbl., 1881, p. 372, et Phot. News, 1882.

cliché, il est réduit à l'état d'iodure mercureux, d'après l'équation:

$$_{2}$$
 Hg I^{2} + Ag 2 = Hg 2 I^{2} + $_{2}$ Ag I

Dans une deuxième phase, l'iodure mercureux serait décomposé par l'hyposulfite de soude, avec formation de mercure métallique et d'iodure mercurique, qui se redissoudrait dans l'hyposulfite de soude comme au début. L'iodure mercurique ainsi régénéré serait de nouveau réduit à l'état de sel mercureux par l'argent du cliché, puis celui-ci réagirait de nouveau sur l'hyposulfite comme au début et ainsi de suite, sans que l'hyposulfite entre autrement en réaction que grâce à sa propriété dissolvante pour l'iodure mercurique 1.

L'équation de la réaction serait la suivante :

$$Hg^2 I^2 + 2 (S^2 O^3 Na^2) = Hg + [Hg I^2, (S^2 O^3 Na^2)^2]$$

L'équation totale peut donc s'écrire:

L'intensification du cliché serait donc due, comme on le voit, au mélange de mercure et d'iodure d'argent qui prennent naissance dans la réaction.

On peut confirmer, dans une certaine mesure, cette hypothèse en constatant que l'image ainsi obtenue peut être facilement affaiblie en la traitant par une solution

¹ On pourrait également croire que, dans l'action de l'hyposulfite de soude sur l'iodure mercurique, celui-ci cède son iode et transforme l'hyposulfite en tétrathionate, d'après l'équation:

$$Hg^2 I^2 + 2 (S^2 O^3 Na^2) = S^4 O^6 Na^2 + 2 Na I + Hg^2$$

mais d'une part la facilité avec laquelle on peut isoler de l'iodure mercurique et, d'autre part, la comparaison de cette réaction avec celles que l'on obtient avec d'autres dissolvants de l'iodure mercurique tend à faire rejeter cette hypothèse. d'hyposulfite de soude qui dissout l'iodure d'argent. Si l'on ne dissout qu'une partie de l'iodure d'argent, l'affaiblissement n'est que partiel, mais on peut revenir à l'intensité de l'image initiale par dissolution complète de l'iodure d'argent. Il n'y a que la couleur de l'image qui est modifiée, elle est devenue un peu plus brune.

PRODUCTION RAPIDE DE L'ALTÉRATION DE L'IMAGE

Nous avons remarqué que l'on peut produire en une dizaine d'heures environ le phénomène de l'altération de l'image que l'on observe en laissant à l'air plusieurs mois



Epreuve obtenue avec Folding-Pocket-Kodak.

les clichés renforcés à l'iodure mercurique et que l'on avait attribuée à tort jusqu'ici à l'action de la lumière et de l'air. Il suffit pour cela de laisser les clichés renforcés en contact avec l'eau. Nous nous sommes assurés que les sels contenus dans l'eau étaient étrangers à cette altération, qui peut être produite aussi bien par l'eau distillée.

Dans ces conditions, on constate que l'image, qui est primitivement brun-noir, jaunit peu à peu, et que le jaunissement s'accentue au fur et à mesure que le contact avec l'eau se prolonge.

L'altération ainsi produite nous a paru être identique à celle constatée jusqu'ici par une longue exposition à l'air et à la lumière et elle peut avoir lieu dans l'obscurité.

NATURE DE L'ALTÉRATION

Nour avons cherché à déterminer la nature du corps qui prend ainsi naissance. Nous avons supposé primitivement que ce changement de couleur était dù à la formation lente d'iodure mercureux par réaction de l'iodure d'argent sur le mercure, ou peut-ètre même de l'iodure mercurique, mais les réactions suivantes prouvent que cette hypothèse est fausse :

- 1° Le composé ne noircit pas par des corps susceptibles de transformer l'iodure mercureux en mercure et iodure mercurique, tels que le sulfite de soude, l'iodure de potassium.
- 2º Sous l'action de l'hyposulfite de soude, l'image s'affaiblit et le corps jaune qui donne l'image se dissout, ce qui n'aurait pas lieu pour l'iodure mercureux; celui-ci noircirait par l'hyposulfite de soude.
- 3º Les dissolvants de l'iodure mercurique, autres que l'hyposulfite de soude, n'ont aucune action sur le cliché.
- 4º Il blanchit peu à peu par l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique étendu.
 - 5º L'ammoniaque étendu est sans action sur lui.
- 6° Le composé est réduit lentement par les réductions de l'iodure d'argent et l'image noircit sans que l'intensité initiale paraisse sensiblement diminuée.

On peut supposer que, sous l'influence de l'humidité et de l'oxygène dissous dans l'eau, le mercure d'argent forme



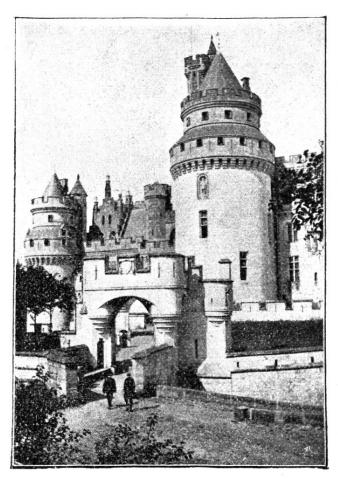
Concours Suter.

Roger Galichon, Paris.

avec l'iodure d'argent une combinaison Hg O, Ag I d'une couleur jaune. Un tel composé répondait parfaitement aux propriétés que nous avons signalées plus haut.

INALTÉRABILITÉ DE L'IMAGE APRÈS TRAITEMENT PAR UN RÉVÉLATEUR

Nous avons reconnu que, lorsqu'on plonge le cliché dans un des reducteurs de l'iodure d'argent, après un lavage sommaire succédant au renforcement, on peut obtenir la



Epreuve obtenue avec Folding-Pocket-Kodak.

transformation intégrale de l'iodure d'argent en argent métallique, ce qui empêche toute altération ultérieure et formation de la combinaison d'oxyde de mercure et d'iodure d'argent.

Cette opération ne modifie pas sensiblement l'intensité de l'image par transparence et ce n'est que par réfiexion que l'on peut juger de la réduction de l'iodure d'argent, car la couche ne montre plus par réhexion une légère opalescence qu'elle présentait primitivement.

Ce traitement ultérieur par un révélateur est donc avantageux, car il assure la conservation de l'image renforcée sans en changer l'intensité et permet de bénéficier de tous les autres avantages du renforcement a l'iodure mercurique et à l'hyposulfite de soude, sans en subir les inconvénients.

EMPLOI DU SULFITE DE SOUDE COMME DISSOLLANT DE L'IODURE MERCURIQUE

Ayant déterminé la cause probable de l'altération des clichés renforcés avec la solution d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium, nous avons examiné si en utilisant un dissolvant de l'iodure mercurique doué des propriétés réductrices et susceptible d'être employé en grand excès par rapport à l'iodure mercurique, il ne serait pas possible d'éviter cette altération.

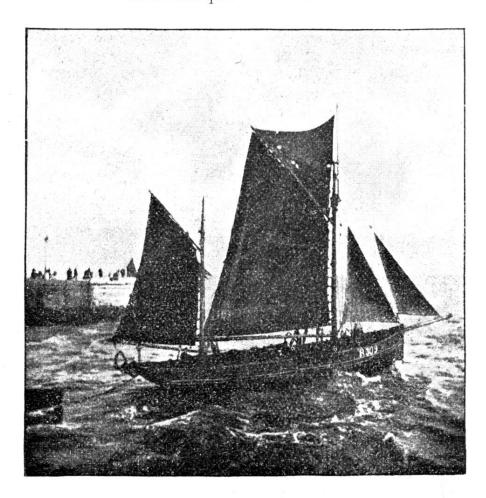
Nous avons constaté une nouvelle propriété de l'iodure mercurique non encore signalée jusqu'ici, c'est sa grande solubilité dans la solution aqueuse de sulfite de soude et l'énergique propriété renforçatrice que possède cette solution. Contrairement à l'hyposulfite, le sulfite de soude peut être employé en quantité quelconque par rapport à l'iodure sans que le mélange perde ses propriétés renforçatrices. C'est qu'en effet, le sulfite de soude n'exerce pas sur l'image renforcée l'action dissolvante de l'hyposulfite de soude. Le sulfite de soude remplissant comme dissolvant les qualités que nous signalons plus haut, nous avons examiné les propriétés renforçatrices de la solution d'io-

dure mercurique dans le sulfite de soude et essayé si la conservation des images était plus longue qu'avec l'hyposulfite de soude.

FORMULE DU RENFORÇATEUR AU SULFITE DE SOUDE ET A L'IODURE MERCURIQUE

Nous avons reconnu que l'on obtient les meilleurs résultats en employant les quantités suivantes :

Eau		·							100	gr.
Sulfi	te	de	sot	ıde	anl	ıyc	lre		ΙO))
Iodu	re	me	rci	ıriq	ue				I))



Epreuve obtenue avec Bull's Eye Kodak.

L'image s'intensifie graduellement en prenant une teinte brun foncé. On peut suivre pas à pas les progrès du renforcement et l'arrèter au point voulu. L'opération peut avoir lieu directement après le fixage du cliché, un lavage sommaire étant suffisant. En diluant cette solution, ou bien en prenant, pour la même teneur en sulfite, des quantités de plus en plus faibles d'iodure mercurique, on obtiendra un renforcement de plus en plus lent, mais l'intensification sera toujours d'autant plus grande qu'on prolongera plus l'opération. D'autre part, on pourra obtenir une action de plus en plus rapide en augmentant peu à peu le teneur en iodure mercurique sans dépasser cependant la quantité maxima de 2 gr. pour 100 gr. d'eau et 20 gr. de sulfite anhydre.

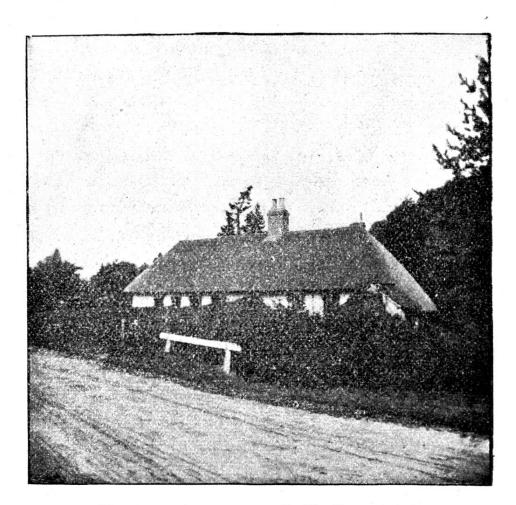
ALTÉRATION DE L'IMAGE RENFORCÉE A L'IODURE MERCURIQUE ET AU SULFITE DE SOUDE. MOYENS DE L'ÉVITER

Nous avons constaté que, lorsqu'on laisse digérer dans l'eau, pendant une dizaine d'heures environ, un cliché renforcé comme nous venons de l'indiquer, il prend peu à peu une coloration jaune verdàtre identique à celle qui prend naissance dans le cas du renforçateur à l'hyposulfite et qui est due vraisemblablement aux mèmes causes. Cette propriété semble prouver que l'image est altérable dans des conditions analogues à celles indiquées pour les images renforcées en utilisant l'iodure mercurique et l'hyposulfite de soude. Si, au sortir du renforçateur, on lave l'épreuve dans les conditions normales, une demi-heure à troisquarts d'heure environ, on obtient une image qui devient peu à peu jaunâtre dans une atmosphère sèche, cette altération ne se manifeste que très lentement et ne devient nettement visible qu'après plusieurs mois.

On peut augmenter la durée de la conservation en plongeant l'épreuve, au sortir du renforçateur, dans une solution de sulfite de soude à 10 %, puis en lavant ensuite le cliché dans les conditions ordinaires.

DÉVELOPPEMENT DE L'IMAGE RENFORCÉE

Enfin on arrivera à éviter complètement l'altération de l'image en la plongeant, au sortir du renforçateur, après un lavage sommaire, dans un des réducteurs de l'iodure



Epreuve obtenue avec Bull's Eye Kodak.

d'argent (Développateurs au paramidophénol, au diamidophénol, à l'hydramine, à l'acide pyrogallique, à l'hydroquinone, etc...).

Dans ces conditions, on arrive à transformer intégralement l'iodure d'argent en argent métallique et il ne reste plus d'iode dans l'image. On peut alors laisser séjourner l'épreuve dans l'eau un temps quelconque sans qu'aucun jaunissement de l'image se produise. Si l'on a négligé d'assurer la conservation de l'image renforcée par un traitement avec un bain développateur, on sera toujours à temps de la faire, même lorsque l'altération sera déjà avancée, la combinaison jaune (que nous avons supposée être une combinaison d'iodure d'argent et d'oxyde de mercure) restant toujours susceptible d'être réduite par le développateur, en prolongeant l'action de ce dernier pendant un temps suffisant.

AFFAIBLISSEMENT DE L'IMAGE RENFORCÉE

L'image renforcée avec la solution d'iodure mercurique dans le sulfite de soude peut être affaiblie au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude, probablement par simple dissolution de l'iodure d'argent et l'image ramenée par un traitement suffisamment prolongé à son intensité primitive, la couleur seule de l'image ayant changée.

Cet affaiblissement ne peut évidemment être obtenu que dans le cas où l'on n'a pas fait usage du développement final, car après ce développement, l'hyposulfite de soude n'exerçant aucune action, on devra appliquer, si l'on désire diminuer l'intensité, un des réducteurs habituellement employés.

CONSERVATION DES SOLUTIONS

Les solutions d'iodure mercurique, aussi bien dans le sulfite que dans l'hyposulfite de soude, se conservent quand on les maintient à l'abri de la lumière. Sans cette précaution, il se dépose de l'iodure mercureux, puis du mercure et le liquide perd lentement ses propriétés renforçatrices. Cette propriété a été pour nous le point de départ d'une étude que nous poursuivons actuellement relative à l'action de la lumière sur les solutions d'iodure mercurique dans le sulfite et l'hyposulfite de soude étendues sur un support quelconque.

THÉORIE DU RENFORCEMENT A L'IODURE MERCURIQUE ET AU SULFITE DE SOUDE

La théorie de cette opération est fort probablement très voisine de celle que nous avons indiquée pour l'hyposulfite de soude. On peut supposer, par exemple, que la dissolution de l'iodure mercurique a lieu grâce à la formation d'un sel double rentermant à la fois du sulfite de soude et de l'iodure mercurique.

Par analogie avec la combinaison obtenue à l'aide de l'hyposulfite de soude, on peut supposer que cette combinaison répond à la formule : (Na² SO³)² + Hg I² ou bien on peut admettre que l'iodure mescurique donne, avec le sulfite de soude, de l'iodure de sodium NaI avec le sulfite double de sodium et de mercure Hg (Na SO³)², d'après une équation analogue à celle que nous avons indiquée pour l'hyposulfite de soude.

Dans l'action du renforçateur sur l'argent du cliché, il est probable que la réaction a lieu en deux phases : Dans la première, l'iodure mercurique serait réduit à l'état d'iodure mercureux, avec formation d'iodure d'argent.

Dans la deuxième, l'iodure mercureux serait dédoublé en mercure et iodure mercurique, qui se dissoudrait dans le sulfite de soude d'après les équations :

$$_{2}$$
 Hgl² + $_{2}$ Ag = Hg² I² + $_{2}$ Ag I
Hg²I² + $_{2}$ (SO³ Na²) = Hg + HgI², (SO³ Na²)²

Au lieu d'admettre l'hypothèse précédente, on pourrait également supposer, comme nous l'avons signalé d'une

façon analogue, à propos de l'hyposulfite de soude, que l'iodure mercurique provenant du dédoublement de l'iodure mercureux, au lieu de former simplement une combinaison directe avec le sulfite de soude, donne avec ce corps par double décomposition, de l'iodure de sodium. Il est du reste très difficile de vérifier analytiquement la prédominance de l'une ou l'autre des réactions. Pourtant la facilité avec laquelle on peut isoler de l'iodure mercurique de la solution paraît limiter en faveur de notre première hypothèse. On peut alors représenter la réaction complète par l'équation :

$$2 Hg I^{2} + 2 Ag + SO^{3} Na^{2} = 2 Ag I + Hg I^{2}, 2 (SO^{3}Na^{2}) + Hg$$

On pourrait enfin croire que le sulfite de soude agit sur l'iode et l'iodure mercureux et se transforme en sulfate de soude, avec production de bisulfite de soude et mise en liberté d'après l'équation :

$$Hg^{2} I^{2} + 3 (SO^{3} Na^{2}) + H^{2} O = SO^{4} Na^{2} + (SO^{3} Na H)^{2} + Na I + Hg^{2}$$

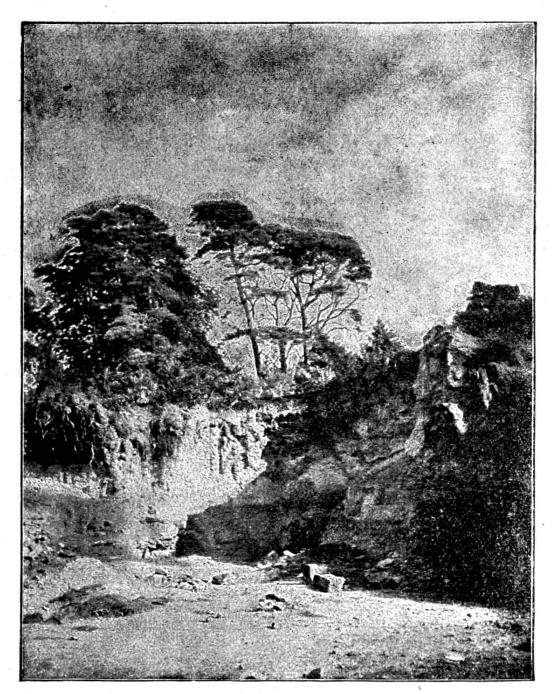
mais nous avons reconnu ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, qu'on peut facilement isoler de l'iodure mercurique de la liqueur et qu'en outre non seulement la quantité de sulfate n'augmente pas mais le liquide ne devient pas acide, comme l'impliquerait la formation du bisulfite de soude.

EMPLOI DE DISSOLVANTS DIVERS POUR CONSTITUER DES RENFORÇATEURS AVEC L'IODURE MERCURIQUE

Nous avons essayé de constituer des renforçateurs en dissolvant l'iodure mercurique dans les substances suivantes : iodure de potassium, chlorure d'ammonium, chlorure de sodium et de potassium.

Ces dissolvants, bien que donnant une intensification au

cliché aussi grande que celle obtenue avec l'hyposulfite ou le sulfite de soude (en exceptant toutefois le chlorure de potassium et de sodium, dans lesquels l'iodure mercurique



Epreuve obtenue avec Kodak Cartouche nº 4.

est peu soluble), présentent l'inconvénient, si on les soumet à un lavage abondant mais rapide au sortir du bain renforçateur, de former dans la couche un précipité jaune plus ou moins rougeatre, que nous supposons être un mélange d'iodure mercurique et mercureux. La formation de ce précipité est due, sans doute, au peu de stabilité des sels doubles formés par l'iodure mercurique et l'iodure de potassium ou les chlorures alcalins, et qui imprègnent la couche au moment du lavage. Nous avons constaté en effet que, dans l'emploi de ces dissolvants, pour constituer le renforçateur à l'iodure mercurique, on observe des réactions absolument analogues à celles que nous avons signalées dans l'emploi de l'hyposulfite de soude et du sulfite de soude.

Dans la première phase, nous supposons toujours qu'il se forme de l'iodure mercureux et de l'iodure d'argent. Dans la deuxième, il est également probable que l'iodure de potassium ou les chlorures alcalins décomposent l'iodure mercureux, en libérant du mercure métallique et un sel double soluble formé soit d'iodure mercurique et d'iodure de potassium, soit d'iodure mercurique et de chlorure alcalin.

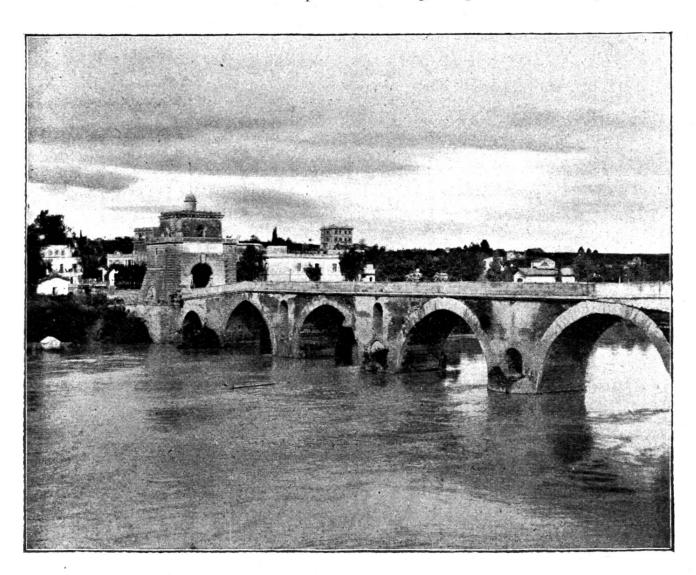
Les équations doivent être analogues à celles que nous avons indiquées plus haut pour l'hyposulfite de soude et le sulfite de soude. Nous avons confirmé, dans les réactions précédentes, la formation de l'iodure mercurique donnant naissance au sel double soluble, en faisant agir directement les dissolvants employés pour composer ces divers renforçateurs sur l'iodure mercureux. Dans tous les cas, il a été possible d'isoler et de caractériser nettement l'iodure mercurique, ce qui paraît devoir confirmer notre hypothèse.

Signalons que, dans aucun cas, il n'est possible d'employer pour le renforcement un grand excès de ces dissolvants par rapport à l'iodure mercurique car, dès qu'on dépasse une teneur en iodure ou chlorure alcalin de 6 % environ, la gélatine est altérée: en outre, le précipité jaune

rougeatre se produit invariablement au moment du lavage.

CONCLUSIONS

En résumé, il résulte de ce qui précède que c'est la solution d'iodure mercurique dans le sulfite de soude qui donne les meilleurs résultats et présente les plus grands avantages



Epreuve obtenue avec Kodak-Cartouche nº 4.

parmi les renforçateurs à base d'iodure mercurique permettant d'obtenir un renforçement direct et de suivre l'intensification progressive du cliché. Bien que les images ainsi renforcées, surtout après traitement par un bain de sulfite de soude, possèdent une stabilité relative, il est indispensable, comme nous l'avons vu, pour obtenir une image ne jaunissant pas à la longue sous l'influence de l'air humide, de traiter le cliché au sortir du bain de renforcement par un révélateur approprié.

Grâce aux qualités spéciales que possède ce renforçateur et à sa grande élasticité, il pourra, croyons-nous, recevoir de nombreuses applications.

A. et L. Lumière frères et Seyewetz.

