



HAL
open science

Les aristotypes ou les papiers à noircissement direct à émulsion

Bertrand Lavédrine

► **To cite this version:**

Bertrand Lavédrine. Les aristotypes ou les papiers à noircissement direct à émulsion. Les documents graphiques et photographiques. Analyse et conservation. Travaux du Centre de Recherches sur la conservation des documents graphiques 1988-1990, 1991. hal-02944678

HAL Id: hal-02944678

<https://hal.science/hal-02944678v1>

Submitted on 24 Sep 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LES ARISTOTYPES

ou les papiers à noircissement direct à émulsion

par

Bertrand LAVÉDRINE

Dans l'évolution des techniques photographiques, les aristotypes sont les derniers procédés à noircissement direct qui ont été utilisés à grande échelle. Ils prennent le relais des papiers salés (1840-1860) et albuminés (1850-1890) et constituent la charnière entre les procédés du XIX^e siècle et les papiers modernes. Très en vogue entre 1890 et 1930, les aristotypes marquent la fin d'une ère photographique, celle des procédés à noircissement direct, et leur fabrication industrielle en fait les précurseurs des papiers photographiques modernes. Expression du développement prodigieux de la photographie au début du XX^e siècle, ils constituent une partie importante de notre patrimoine.

Les papiers salés et albuminés ont fait l'objet d'études approfondies : l'historique, la fabrication et les dégradations liées aux conditions de conservation sont relativement bien connus. Malheureusement ce n'est pas le cas des aristotypes. Annoncés, au XIX^e siècle, comme des procédés permanents, ils se sont parfois révélés fragiles.

Sous le terme aristotype sont regroupés plusieurs procédés comme les papiers au gélatino-chlorure d'argent et les papiers au collodio-chlorure d'argent qui, s'ils sont similaires, n'en présentent pas moins des caractéristiques physiques et chimiques très différentes. Dans un premier temps, une étude bibliographique nous a permis d'établir un historique de l'invention et de la fabrication de ces divers procédés. De nombreuses formules ont été relevées dans les ouvrages du XIX^e siècle. Dans un

deuxième temps nous avons entrepris une étude expérimentale dans le but de mieux comprendre la structure et les mécanismes d'altération de ces images. Des échantillons ont été analysés au microscope électronique à transmission, avant et après vieillissement à la chaleur humide. Cette méthode nous a permis de suivre l'évolution de la microstructure de l'image.

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction.

Différentes dénominations des papiers aristotypiques.

Le qualificatif d'aristotypique a été employé indifféremment pour deux types de papier photographique à émulsion. Leur structure est semblable; seul le liant, c'est-à-dire la substance assurant la cohésion des sels d'argent, change. Les plus utilisés furent la gélatine et le collodion. D'autres liants comme l'amidon, la caséine connurent une application plus restreinte. Chronologiquement, il conviendrait d'appeler aristotypique le procédé à base de collodion. En effet, c'est sous ce nom que E. Liesegang commercialise en 1884 un papier au collodio-chlorure d'argent. Un an plus tard, le procédé au gélatino-chlorure d'argent fait son apparition. Ces papiers étant très semblables, la confusion se crée. En 1897, dans un souci de clarification, V. Legros (71) propose de distinguer l'émulsion aristotypique (procédé au collodion) du papier aristotypique (procédé à la gélatine). Il semble que cette nuance ait été trop subtile pour être retenue. Par la suite diverses dénominations furent employées.

Procédé au collodion	Procédé à la gélatine
Papier au collodio-chlorure d'argent Papier aristotypique au collodion Papier au pyroxychlorure d'argent Papier à la celloïdine	Papier au gélatino-chlorure d'argent Papier aristotypique à la gélatine Papier citrate

Au début du XX^e siècle, les termes les plus usités sont «aristotype» puis «papier citrate» pour désigner le papier au gélatino-chlorure d'argent et «celloïdine» pour celui au collodio-chlorure d'argent.

Le noircissement direct (30).

Pendant tout le XIX^e siècle, les épreuves photographiques sont réalisées sur des papiers à noircissement direct. Au XX^e siècle, ils disparaissent peu à peu, remplacés par des papiers à développement.

Pour tirer une photographie sur un papier sensible à noircissement direct, on expose au soleil le papier sensible sous un négatif. L'ensemble est maintenu en contact à l'aide d'un châssis-presse. L'image se dessine progressivement et le photographe arrête l'insolation lorsque la photographie lui semble suffisamment contrastée. Contrairement aux procédés actuels, on ne développe pas l'image dans un bain de révélateur.

Les sels d'argent qui n'ont pas noirci sont alors éliminés par fixage afin d'éviter que, pendant une observation ultérieure, les parties claires ne s'assombrissent.

Notions générales théoriques sur les aristotypes.

La grande innovation des aristotypes réside d'abord dans l'emploi d'une émulsion.

*Préparation de l'émulsion*¹.

D'une façon générale, pour fabriquer une émulsion photographique, on précipite un halogénure d'argent. Les aristotypes à la gélatine se préparent en versant rapidement du nitrate d'argent dans une solution tiède de gélatine contenant du chlorure de sodium. Il se produit alors une double décomposition et le chlorure d'argent, insoluble, précipite :



Dans une émulsion, la taille des cristaux de chlorure d'argent formés est généralement régie par deux phénomènes : la maturation d'Ostwald, pendant laquelle les petits cristaux, dont la solubilité est plus importante, se dissolvent et se redéposent sur les cristaux de taille moyenne; la coalescence, stade où les cristaux s'assemblent entre eux. Cela se traduit par une disparition des cristaux de taille moyenne, il ne reste alors dans l'émulsion que des cristaux fins ou gros. Selon les conditions de préparation : concentration, vitesse d'addition du nitrate d'argent, pH..., on peut agir sur ces phénomènes et favoriser la production de cristaux de diverses tailles. C'est le cas lors de la préparation d'un aristotype : l'addition rapide de nitrate d'argent, toujours

1. Le terme d'émulsion, qui désigne en physico-chimie une suspension d'une solution dans une autre, est improprement employé ici. Néanmoins, par convention, on a adopté cette expression pour désigner la suspension de sels d'argent dans la gélatine ou le collodion.

en excès par rapport aux autres réactifs, n'autorise que peu la maturation d'Ostwald et la coalescence. Ces émulsions sont donc principalement constituées de cristaux de petite taille. En augmentant la taille des cristaux, on augmente la sensibilité à la lumière du papier. Dybvig et Thompson (37) ont ainsi préparé une émulsion huit fois plus sensible en modifiant le mode de préparation.

Structure des cristaux de chlorure d'argent.

Lorsqu'on verse la solution de nitrate d'argent dans la gélatine ou le collodion chloruré, on observe un précipité blanchâtre correspondant à la désolvation des ions en solution : les atomes d'argent et de chlore s'agencent en une structure organisée (réseau cristallin de type Na Cl), l'argent sous forme de cation Ag^+ et le chlore d'anion Cl^- . Les forces qui unissent les atomes de cet édifice cristallin sont de type ionique; elles peuvent néanmoins avoir un certain caractère covalent.

Chaque charge est compensée à l'intérieur du cristal par un environnement de charges de signe opposé.

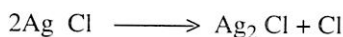
À l'extérieur de l'édifice cristallin, pour compenser les charges en surface, des composés viennent s'adsorber, en particulier le nitrate et le citrate d'argent. L'argent se fixe près des ions chlorure du cristal sur des sites préférentiels (crêtes, sommets). Pour garder à l'ensemble une charge neutre, on admet la présence, autour du cristal, d'une couche d'ions diffuse.

Ces sels d'argent, présents en périphérie du cristal, interviendront de façon déterminante lors de la formation de l'image à la lumière car ce sont eux qui déposeront l'argent métallique constituant la photographie.

Formation de l'image photolytique.

Vers 1900, Lüppo Cramer (7) écrit qu'il est plus simple d'inventer un procédé commercial que d'expliquer scientifiquement comment il s'opère. En photographie il fallut attendre longtemps avant que soit proposée une théorie satisfaisante pour la formation de l'image.

En 1849, E. Becquerel (14) imagine un mécanisme qui trouve un large écho dans le milieu scientifique et est repris par différents auteurs pendant plus de cinquante ans. D'après cette théorie, il se forme à la lumière une espèce chimique appelée sous-chlorure d'argent ($\text{Ag}_2 \text{Cl}$), selon le processus suivant :



Lors du fixation, le sous-chlorure d'argent serait décomposé en argent métallique et en chlorure d'argent qui est dissous dans le fixateur. Cependant, malgré de nom-

breuses tentatives, personne ne parvint à isoler ce sel. En 1887, lorsque Güntz (61) met en évidence l'existence d'un sous-fluorure d'argent (Ag_2F), la théorie du sous-chlorure d'argent trouve dans ces travaux une certaine légitimité et Carey-Lea (104) s'en fait l'ardent défenseur.

D'autres scientifiques, dont Davanne et Girard dès 1855, puis Lumière et Lüppo Cramer (104) rejettent cette théorie et pensent qu'il se forme non pas un sous-chlorure d'argent mais un complexe argent colloïdal ¹ -chlorure d'argent $[\text{Ag}-\text{AgCl}]$.

Une communication, faite en 1910, montre qu'à cette époque les deux théories coexistaient encore et les arguments en faveur de chacune d'elles sont présentés (83). Le développement de nouvelles méthodes d'analyse comme la diffraction de rayons X mettra fin, vers 1930, à la théorie du sous-chlorure en révélant que l'action de la lumière provoque la formation d'argent colloïdal.

En 1938, Gurney et Mott (104) proposent une théorie confirmée par plusieurs expériences. Complétée par d'autres travaux, comme ceux de Mitchell, elle est aujourd'hui admise aussi bien pour les procédés à noircissement direct que pour la formation de l'image latente. La photosensibilité est due à la présence d'impuretés et à des défauts dans la structure cristalline. Un cristal de chlorure d'argent parfait n'est pas sensible. La lumière agit dans un premier temps sur l'halogène en libérant un électron (effet photoélectrique interne).



L'élément photosensible n'est donc pas l'argent, mais le chlore. Cet électron va migrer à l'intérieur du cristal et être piégé sur une impureté ou un défaut de structure. Dans un deuxième temps, il y a déplacement d'un ion Ag^+ qui va se combiner avec l'électron pour former de l'argent métallique. Le mécanisme global est un transfert d'électron de la couche 3P du chlore à la couche 5S de l'argent, sous l'effet de la lumière :



La quantité d'argent ainsi formée est proportionnelle au nombre de quanta absorbés. Il faut bien entendu que le chlore libéré soit capturé sinon la réaction inverse se produit et le chlore se recombine à l'argent. Cette équivalence entre la lumière absorbée et l'argent formé est une illustration de la loi d'équivalence qu'Einstein formula en 1912.

Le rendement quantique a été évalué expérimentalement par de nombreux chercheurs et les valeurs obtenues sont très diverses (86, 107).

1. L'argent colloïdal est un état dans lequel l'argent se trouve finement divisé en particules de taille inférieure au micron.

Zemp (116) a montré qu'il était possible, à 100 °C, d'obtenir un rendement quantique égal à 1. A 20 °C, il tombe à 0,6, ce qui signifie que 60% de la lumière absorbée rentre en jeu dans la formation de l'image.

Influence des constituants.

• *Le nitrate d'argent.*

Les constituants chimiques entrant dans la composition des papiers à noircissement direct leur confèrent la propriété de noircir rapidement sous l'action de la lumière. Le chlorure d'argent est l'élément photosensible de base, mais sa seule action est insuffisante. Fox Talbot avait remarqué, en 1839, qu'en y ajoutant du nitrate d'argent en excès on obtenait des images plus intenses. Pour Vogel, la raison est simple : non seulement le nitrate d'argent en excès absorbe le chlore dégagé par la décomposition du chlorure d'argent à la lumière, mais il se transforme à son tour en chlorure d'argent photosensible (7).

• *L'acide organique.*

L'acide citrique ou tartrique est rajouté lors de la préparation. Fergg (44) a montré qu'il agit sur la taille des cristaux de chlorure d'argent en produisant des cristaux plus fins. Ceci est sans doute dû au changement de pH de la solution par introduction d'acide. Les particules d'argent que l'on obtiendra seront plus fines et la couleur finale de l'image plus chaude.

La présence d'un acide organique a également pour conséquence d'augmenter la sensibilité de l'émulsion, ce qui peut sembler paradoxal car si les cristaux sont plus petits la sensibilité devrait décroître. Ce gain de sensibilité peut s'expliquer par la présence d'un nouveau composé photosensible, formé par réaction entre le nitrate d'argent et l'acide citrique : le citrate d'argent. Valenta et Meidinger (86) estiment en effet à seulement 30% la proportion de chlorure d'argent et à 70% celle du mélange nitrate d'argent et citrate (ou tartrate) d'argent. Ces résultats sont proches de ceux de Weigert (106) qui évalue le rapport entre sels solubles ¹ d'argent et sels insolubles à 2,6 (soit environ 73% de sels solubles). La majeure partie de l'argent présent dans un aristotype se trouve donc sous forme de sels solubles.

Le citrate d'argent est cependant peu sensible à la lumière; il faut admettre qu'il intervient alors comme un sensibilisateur spectral. C'est ce que révèlent les travaux publiés par Abney en 1882 (1, 2). Les courbes de sensibilité spectrale qu'il enregistre indiquent que le citrate (ou tartrate) d'argent permet d'étendre la sensibilité des pa-

1. On désigne par sels solubles le nitrate et le citrate d'argent en opposition aux sels insolubles de chlorure d'argent.

piers aristotypiques à la lumière visible. Le chlorure d'argent, seul, est sensible aux rayons ultraviolets.

Une nouvelle explication du gain de sensibilité dû à l'acide organique a été proposée par Dybvig et Thomson en 1954 (37). Le citrate d'argent agirait comme une sorte de révélateur physique. Le processus serait le suivant : pendant l'exposition à la lumière, il se forme à l'intérieur du cristal, sur certains sites privilégiés (défauts de structure) et en surface, de l'argent métallique (101). Ces agrégats d'argent photolytique jouent le rôle de catalyseur lorsqu'ils atteignent une taille critique (106). Le citrate d'argent vient alors se décomposer sur ces germes en déposant une grande quantité d'argent. L'argent qui formera l'image est donc produit principalement par les sels solubles qui sont autour du cristal et peuvent diffuser. C'est aussi l'opinion de Weigert (107) et Fergg (44). Ce dernier évalue leur mobilité à 3.10^{-7} cm²/s.

Ce développement physique interne peut être amplifié par la chaleur ou en exposant l'image formée à un rayonnement de grandes longueurs d'onde qui sont habituellement inactiniques. L'argent photolytique formé joue le rôle d'un sensibilisateur chromatique en abaissant le niveau d'énergie de la bande de conduction. Sous l'action d'un rayonnement moins énergétique (vert ou jaune), une transition électronique, jusqu'alors impossible, se produit (44). Un électron migre vers un autre site du cristal où il réagira avec un ion Ag⁺. Là, pourra à nouveau avoir lieu un développement physique avec le citrate d'argent. Cette post-exposition, utilisée pour des applications particulières, permet de multiplier par 50 la sensibilité de l'émulsion (37).

Couleur de l'image photolytique.

Les papiers à noircissement direct produisent des tirages qui ont des colorations chaudes, de brun à pourpre. Cette gamme de colorations est due à la finesse des particules d'argent. Les particules les plus petites absorbent dans les faibles longueurs d'onde; plus la taille augmente, plus l'absorption s'élargit et se déplace dans le sens des longueurs d'onde croissantes.

J. Chapman (25), en 1914, a établi une corrélation entre la dimension du grain d'argent et sa couleur. Les plus petites particules produisent une coloration jaune et les plus grosses gris-pourpre. Schaum et Lang (98) ont fait des constatations similaires. Leurs travaux révèlent que des particules en solution bleu-vert ont un diamètre trois fois plus important que celles qui constituent des dispersions jaune-orangé. Les solutions colloïdales d'argent suivent la théorie de Mie (88) : si on assimile les grains d'argent à des particules sphériques, on peut calculer, à partir des constantes physiques du milieu dispersif et du métal dispersé, les bandes d'absorption de la solution colloïdale. Cependant, la dimension des grains n'est pas le seul élément déterminant; d'autres facteurs interviennent sur l'absorption spectrale, no-

tamment la forme des particules, la disparité dans leurs tailles, ainsi que l'adsorption du liant en surface du grain.

Le support des aristrotypes.

Le papier.

Le choix des papiers photographiques a toujours fait l'objet d'attentions particulières. Leur qualité était essentielle pour les premiers papiers photographiques à noircissement direct (papier salé, papier albuminé) car l'argent était en contact avec les fibres du papier et de nombreux défauts étaient dus à la présence d'impuretés dans le support. La composition fibreuse du papier photographique dépend du type de l'émulsion qu'il devra supporter. Il est recommandé d'employer du papier blanc, chimiquement pur et exempt de particules métalliques, comme le papier Rive de Saxe ou Steinbach (71, 113, 115).

Le papier peut être éventuellement chargé avec du talc ou du sulfate de baryum. L'emploi de papier couché à la céruse est proscrit (71).

En France, la société Arjomari (11) produit, à partir de 1891, des papiers barytés destinés à l'industrie photographique. Ils sont composés de 100% de pâte de chiffons, leur grammage va de 90 à 180 g/m². L'encollage est à base de fécule mais la gélatine est également employée dès 1897. En 1914, les papiers celloïdines peuvent être teintés de façon variée, en vert, bleu, orange. Le papier est conditionné par rouleaux de 800 à 1 000 m ayant une largeur de 68 à 102 cm.

Le barytage.

Avant de recevoir l'émulsion photosensible, le support papier fait l'objet d'une préparation : le barytage. Cette méthode, proposée dans un brevet en 1881 par Hutinet et Lamy (67) et destinée, à l'origine, à produire une épreuve photographique d'aspect brillant, consiste à enduire le papier d'une couche de sulfate de baryum (parfois d'oxyde de zinc) en suspension dans une solution de gélatine, de gomme arabique ou d'albumine. La gélatine est le liant le plus fréquemment utilisé.

Le barytage marque un pas important dans l'évolution des techniques de fabrication et présente beaucoup d'avantages qui ont perpétué son utilisation jusqu'à nos jours :

– il permet une meilleure adhésion entre le support et l'émulsion et confère au papier une surface lisse qui donne une grande finesse aux détails de la photographie. C'est une surface minérale qui fait barrière entre les fibres du papier et l'émulsion, limitant ainsi les contaminations entre le support et la surface sensible;

– selon la préparation, on peut obtenir un papier d'aspect mat ou brillant, ou coloré (mauve, rose, lilas).

Les premiers papiers barytés étaient parfois appelés papiers stuqués ou papiers porcelaine. Simple à l'origine, la formulation du barytage s'est peu à peu compliquée pour répondre aux contraintes de la fabrication industrielle. Il fallait adapter la préparation à l'aspect de surface désiré (brillant, semi-mat) mais aussi au type d'émulsion (15). Le couchage devait être uniforme et résistant tout en restant flexible. Le sulfate de baryum sélectionné a des qualités particulières au niveau optique, chimique et physique (blancheur, neutralité, pureté, granularité).

• *Préparation (15).*

Pour un papier mat, on prend 100 parties de sulfate de baryum pour 10 de gélatine. Pour un papier brillant, 100 parties de sulfate de baryum finement broyé et 8 parties de gélatine. Si la concentration en gélatine est insuffisante, il se forme des cloques et la couche se détache; si elle est trop élevée, le papier est rigide et cassant. La gélatine utilisée est un mélange de gélatine mi-dure et dure (2 à 3 pour 1). La couche de baryte est rendue plus résistante par un tannage. Le formol est déconseillé, on lui préfère l'alun de chrome. Cependant cette opération doit être suivie avec attention car si le tannage est trop poussé l'émulsion adhère mal; dans le cas contraire l'émulsion pénètre trop dans le support. L'alcool facilite la gélification et le séchage de l'émulsion, le lait bouilli sert d'agent anti-mousse (100). On introduit parfois de l'acide citrique ou tartrique qui sont tous les deux destinés à piéger l'excès de nitrate d'argent qui pourrait migrer de l'émulsion vers le support. Enfin la glycérine est ajoutée pour empêcher un dessèchement trop important. La suspension de sulfate de baryum était couchée mécaniquement sur le papier (à une température de 40 °C) avec une machine à cylindre. Afin que la couche de baryte puisse durcir suffisamment, on conseillait d'attendre plusieurs jours avant de la recouvrir de l'émulsion photosensible.

• *Coloration.*

Trumm (102) cite les différents colorants utilisés pour teinter les couches de sulfate de baryum :

- rouge : rhodamine extra, diamina B, carmin;
- bleu : bleu acide véritable, bleu d'indenthène, bleu pur diamine, alizarine, bleu de Prusse (73);
- jaune : jaune véritable, thioflavine T, auramine, jaune d'indenthène.

Les aristotypes au collodio-chlorure d'argent.

Historique.

L'utilisation d'une émulsion au collodio-chlorure d'argent pour préparer des papiers photographiques a été proposée pour la première fois en mars 1865 par M. Wharton Simpson (112). Constatant que le chlorure d'argent reste en suspension dans le collodion, il recouvre une feuille de papier de cette préparation et réalise des tirages positifs. Il note que leur aspect peut être modifié en fonction de la quantité de sels d'argent initialement introduite. L'un des avantages de ce papier est qu'il se conserve beaucoup mieux que le papier albuminé et peut donc être préparé longtemps à l'avance, ce qui en autorise la fabrication industrielle (32).

Des papiers à noircissement direct à émulsion sont mis en vente en 1866 à Paris (papier Leptographique) et en 1867 par J.B. Obernetter à Munich; mais ils ne connaissent qu'un succès relativement modeste (62, 110). En effet, le collodion, adhérent de façon précaire au support papier, a tendance à se décoller et se fendille au cours du traitement. Geymet (58) met à profit la mauvaise adhésion entre le support et le collodion pour préparer une image que l'on peut transférer sur une plaque de verre afin de produire une diapositive.

L'emploi de papier baryté permettra, ultérieurement, de limiter ces inconvénients.

Si les qualités des aristotypes se révèlent bien supérieures à celles des papiers albuminés, l'usage de ces derniers est trop bien implanté dans les ateliers et les habitudes des photographes ne sont pas faciles à changer. La préparation d'un papier à l'albumine peut nous paraître maintenant complexe mais elle était, à l'époque, parfaitement maîtrisée. L'opérateur contrôlait alors toutes les étapes de la réalisation d'une photographie, du négatif au collodion sur plaque de verre au tirage sur papier albuminé. Il était probablement très rare qu'un photographe utilisât un papier qu'il n'avait pas fabriqué; or la préparation d'un papier aristotypique était une opération plus délicate. La méthode de sensibilisation par flottaison employée avec le papier albuminé était certainement plus simple à employer pour les papiers de grand format que celle qui consistait à coucher, de façon homogène et régulière, une émulsion visqueuse sur une feuille de papier.

Après 1880, la situation évolue. Des négatifs gélatino-argentiques sur plaque de verre sont fabriqués industriellement et livrés prêts à l'emploi (4). Des amateurs s'adonnent à la photographie et trouvent dans les aristotypes un moyen facile de faire des tirages positifs. Les sociétés Liesegang (Dusseldorf) et E. Obernetter (Munich) commercialisent avec succès les papiers aristotypiques en 1884. En France, la diffusion est beaucoup plus tardive. L'exposition universelle de 1889 révèle aux Français ces nouvelles émulsions et quelques années plus tard leur usage se généralise (71).

Les avantages offerts par les aristotypes sont incontestables : une plus grande sensibilité (deux fois plus élevée que le papier albuminé) (3, 57, 62), un suivi de la qualité de fabrication, une simplification du traitement (virage-fixage en un seul bain), un aspect brillant, une finesse remarquable de l'épreuve. Enfin, comparés au papier albuminé qui se dégrade en moins de dix ans, les aristotypes apparaissent comme inaltérables (73).

Vers 1893, pour répondre aux exigences esthétiques de l'époque, de nouveaux papiers au collodion, d'aspect mat, font leur apparition. Par l'intermédiaire d'un virage, on peut reproduire les tonalités douces des platinotypes que le prix du platine rend de plus en plus onéreux.

Vers 1900, les papiers auto-vireurs au collodion connaissent un important succès. Après 1914, les aristotypes disparaîtront progressivement du marché, remplacés par les papiers «gaslight» et les papiers à développement.

Préparation des aristotypes au collodion (voir annexe 4, F1).

• Matière première.

Le collodion est une solution contenant du nitrate de cellulose dissous dans un mélange d'alcool et d'éther. Généralement on utilise des concentrations de 4 à 6% dans un mélange à part égale d'alcool et d'éther. Il existe plusieurs types de nitrate de cellulose (fibres courtes, fibres longues). Le mélange de différentes qualités, à diverses concentrations, permet d'obtenir une viscosité adéquate pour la préparation de la surface sensible. Une émulsion doit contenir suffisamment de collodion pour que les sels de chlorure d'argent restent en suspension, mais un excès provoque l'enroulement du papier et l'apparition de craquelures.

Les chlorures employés doivent être solubles dans le collodion. Le chlorure de sodium, jusqu'alors traditionnellement utilisé pour les papiers sensibles (papier salé, papier albuminé) est remplacé par du chlorure de lithium, strontium, calcium ou parfois magnésium, baryum, plomb, zinc ou cuivre. Le choix du chlorure influe sur la tonalité finale de l'épreuve.

Le nitrate d'argent est introduit en excès lors de la préparation (de 5 à 8 fois plus que la quantité nécessaire pour réagir avec les chlorures). Il réagit avec le chlorure mais également avec un acide organique. Ce dernier est nécessaire pour accroître la sensibilité des papiers, fournir des images contrastées avec des blancs purs et stabiliser les sels photosensibles (102). Différents acides ont été testés comme l'acide aminoacétique, acétique, succinique, adipique ou oxalique. Les acides citrique et tartrique donnent les meilleurs résultats et sont les plus courants dans les formulations. Valenta prépare un papier plus sensible à base d'acide phosphorique

(6, 109). Enfin sont ajoutées la glycérine, produit très hygroscopique, pour limiter l'enroulement du papier dans les bains de traitement, et l'huile de ricin pour rendre la couche moins cassante. D'autres additifs ont été proposés : le sucre pour renforcer l'adhérence avec le support ou le carbonate d'éthyle pour éviter l'enroulement (27). Un colorant (violet de méthyle) était parfois introduit pour masquer un éventuel jaunissement du collodion.

• *Couchage de l'émulsion.*

Les premiers aristotypes étaient couchés à la main, l'émulsion étant versée sur une feuille de papier préalablement sertie dans un cadre ou fixée par trois angles sur une planchette. Le premier couchage industriel est réalisé par A. Kurtz, en 1889, sur des machines à cylindres (110). Le papier est entraîné à la surface d'un bac contenant l'émulsion, puis il est amené en position horizontale et est alors séché par passage dans un tunnel où circule de l'air chaud. Les solvants s'évaporent et il ne reste sur le support que le nitrate de cellulose renfermant les sels sensibles.

Cette mécanisation, qui n'a jamais pu être envisagée pour des papiers albuminés, va permettre une production à grande échelle (85). Les premières machines étaient à l'origine de conception assez simple et ne demandaient sans doute qu'un faible investissement, d'où l'extraordinaire essor, au début du siècle, de petites compagnies fabriquant des papiers aristotypiques (42).

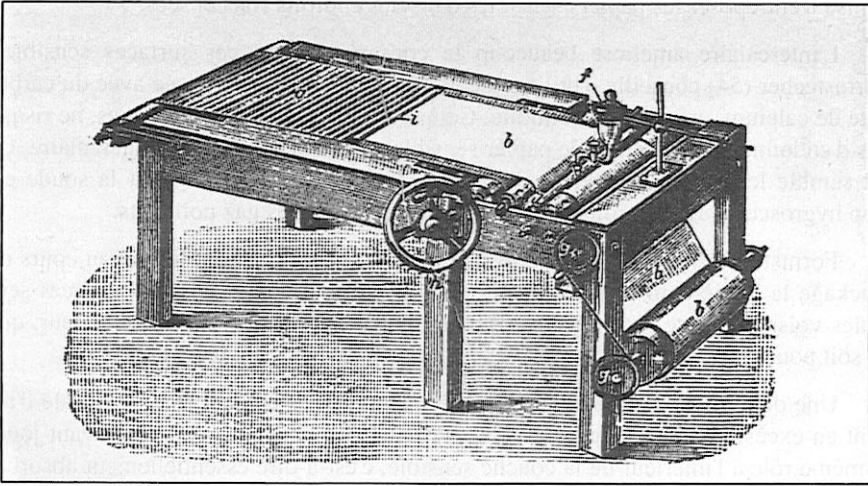
**Actien-Gesellschaft f. Maschinenbau u. Eisengiesserei
Offenbach a. Main**



baut als Spezialität:

Celloidinpapier-
Chlorsilber-
und Bromsilber-Gelatinepapier-
Plattengiess- und Glaswasch-

Maschinen.



• *Emballage et conservation du papier sensible.*

Les rouleaux de papier sensibilisé étaient découpés aux formats des négatifs (6,5 x 9, 9 x 12, 13 x 18, 18 x 24, 24 x 30 cm). Les feuilles étaient assemblées face contre face mais séparées par une feuille de papier paille (pâte à papier faite par cuisson de paille de blé avec de la chaux). Ces émulsions gardaient leurs propriétés photosensibles pendant plusieurs mois. Aujourd'hui ce délai peut paraître modeste mais c'était, à l'époque, un réel progrès par rapport au papier albuminé qui devait être utilisé dans les jours suivant sa fabrication.

En 1898, la Société française de photographie lance un concours (concours Davanne) pour la fabrication d'un papier se conservant au moins un an. Ce concours est remporté en 1906 par la Compagnie Française des Papiers Photographiques Tambour.

Soumises à des conditions climatiques aléatoires, ces surfaces sensibles perdent peu à peu leurs qualités premières, blancheur et contraste. La surface et le dos des papiers prennent une couleur jaune-brun provenant de la décomposition de sels solubles argentiques. Pour Formstecher, on assiste à la formation de différents composés, mono-citrate d'argent, di-citrate d'argent, tri-citrate d'argent, avec dégagement d'acide nitrique qui attaque le support papier et provoque son jaunissement (45, 55).

L'humidité, la chaleur et la pollution accélèrent ces phénomènes. Aussi était-il préconisé d'entreposer les papiers sensibles dans des endroits frais et secs.

L'intercalaire améliore beaucoup la conservation de ces surfaces sensibles. Formstecher (54) conseille d'utiliser à cet effet une feuille alcalinisée avec du carbonate de calcium, qui régule l'humidité. Celui-ci, bien absorbé par les fibres, ne risque pas d'endommager la feuille de papier sensible placée au contact de l'intercalaire. Ce sel semble le plus approprié; le chlorure de calcium dessèche trop et la soude est trop hygroscopique. Par ailleurs l'intercalaire neutralise les gaz polluants.

Formstecher (54) signale que le support des aristotypes peut libérer au cours du stockage la lumière absorbée pendant sa fabrication et voiler ainsi les surfaces sensibles voisines. Cette surprenante constatation n'a été vérifiée par aucun auteur, que ce soit pour les aristotypes ou pour les papiers modernes à développement.

Une des causes de la mauvaise conservation de ces papiers étant le nitrate d'argent en excès, on a tenté de le remplacer par un composé plus stable pouvant jouer le même rôle à l'intérieur de la couche sensible, c'est-à-dire essentiellement absorber le chlore dégagé par la photolyse. Une première tentative est faite en 1905 par les frères Lumière en introduisant de la résorcine (papier Actinos (81)). Par la suite, de nombreux composés ont été expérimentés comme la thio-urée, l'acétone semi-carbazone, la cystine, le nitrite de sodium (9, 59, 70, 111).

Les aristotypes à la gélatine.

Historique.

La préparation de ces papiers a été mise au point par Abney vers 1882. Leur fabrication industrielle débute en Allemagne, en 1884, avec E. Obernetter (fils de J.B. Obernetter) suivi, en 1886, par Liesegang (39). Elle suit de près celle des papiers au collodio-chlorure d'argent et doit pallier deux inconvénients : l'enroulement du papier dans les bains de traitements (virage-fixage) et les décollements ou rayures, au cours des manipulations, de la couche de collodion.

Un brevet français décrit, en 1884, la réalisation d'une émulsion au gélatino-chlorure d'argent (68). Il faut attendre quelques années avant que l'industrie française ne produise ses propres émulsions.

Les usines Lumière fabriquent, à partir de 1892, des papiers au gélatino-chlorure d'argent sous le nom de papier citrate ou papier Aristo. Leur production annuelle est de 2100 km en 1905 (4).

En Angleterre, la société Ilford produit des aristotypes à partir de 1891. Elle choisit le sigle POP (Printing-out-paper), qui a été conservé pour désigner dans les

pays anglo-saxons les papiers à noircissement direct en opposition au D.O.P. (Developing-out-paper) (26). Découpés aux différents formats, ils sont proposés en mat, satiné ou brillant, en blanc, rose, mauve, lilas ou pensée. La structure de ces papiers est similaire à celle des papiers au collodion, seule la nature du liant change. Il est d'ailleurs très difficile de les différencier à l'œil nu. Par contre, les aristotypes à la gélatine n'ont pas le même comportement en milieu aqueux que ceux au collodion. La gélatine, absorbant l'eau, suit les variations dimensionnelles du support papier au cours du traitement, le papier reste plan, tandis que les aristotypes au collodion s'enroulent.

Les papiers aristotypiques au gélatino-chlorure d'argent seront d'un usage courant jusque dans les années 1940. En 1987 Kodak en produisait encore sous le nom de Studio Proof Paper (n° cat. 143 31 68), cette fabrication est arrêtée puis reprise, en 1988, par la société Guilleminot.

Préparation des aristotypes à la gélatine (voir annexe 4, F2).

• *Matière première.*

La composition des aristotypes à la gélatine est proche de celle des papiers collodion. La préparation s'effectue en solution aqueuse; les chlorures les plus fréquemment utilisés sont les chlorures de sodium, de calcium ou d'ammonium.

Pour éviter que la gélatine ne réagisse avec le nitrate d'argent en excès, on ajoute du citrate d'ammonium ou de sodium d'où l'appellation de papier citrate.

L'effet mat était obtenu par ajout d'amidon, de kieselghür (silice) ou de kaolin porphyrisé (76, 85, 100).

A. Blanc (16) a étudié empiriquement l'influence des différents constituants : l'alcool facilite l'étendage en réduisant la viscosité de l'émulsion, le chlorure d'argent est le principal agent sensible, le tartrate d'argent donne de la vigueur, le citrate d'argent est un modérateur, le nitrate d'argent libre donne de la profondeur à l'image...

• *Couchage de l'émulsion.*

Le couchage industriel est conduit sur le même type de machine que celui employé pour les émulsions au collodio-chlorure, contrairement à la préparation des papiers au collodion, il est nécessaire d'utiliser des solutions chaudes pour rendre le mélange suffisamment fluide. La solution est maintenue à environ 40 °C et répandue sur le support en papier baryté. L'ensemble est entraîné, pour le séchage, dans un tunnel où circule de l'air froid de façon à gélifier rapidement l'émulsion, ceci afin d'éviter qu'elle ne pénètre trop profondément dans le support. Le tannage à l'alun de chrome ou au formol améliore la résistance mécanique de la gélatine lors du traitement.

Photographie E
Pochette de papier citrate fabriqué par les usines Lumière pendant la première moitié du XX^e siècle



Procédés dérivés.

Aristotype auto-vireur (40, 82, 97).

Inventés vers 1885, ces papiers ont la même structure que ceux décrits précédemment mais ils contiennent en plus les sels nécessaires à leur virage, généralement des sels d'or ou de platine. L'opération de virage s'effectue d'elle-même dans un simple bain de fixage. Ces papiers étaient fabriqués avec du collodion ou de la gélatine.

Papier au chromate d'argent.

En 1898 Ferdinand Hrdlicka, de Vienne (Autriche), dépose un brevet pour un nouveau papier, adapté aux négatifs faiblement contrastés. Cette nouvelle émulsion au collodion contient du chromate d'argent et est vendue sous le nom de papier Rembrandt (40, 110).

Aristotype à l'amidon ou à la gomme arabique.

La gélatine (ou le collodion) est remplacée par un mélange amidon-dextrine. La société Marion fabrique ces papiers à la fin du XIX^e siècle. Ils sont barytés, d'aspect lisse ou granuleux, et mats (43). Une communication, faite en 1904 à la Société française de photographie, préconise la gomme arabique comme liant pour remplacer l'amidon (95). Il ne semble pas que cette invention ait eu des répercussions industrielles.

Papier caséine (voir annexe 4, F3).

C'est une émulsion à base de caséine inventée par Otto Buss en Suisse (1903) et fabriquée par O. Wilde à Goerlitz (Allemagne), puis par Gevaert à Anvers (Belgique) en 1905 (110).

Papier au protalbine.

Inventé par Jolles et Lilienfeld en 1897 à Vienne (Autriche), ce papier est commercialisé avant 1900 par la Wiener Chemische Werke et par Protalbin Werke (Dresden). Le liant est préparé à partir d'une solution alcoolique de protides extraits de graines de céréales et peut être mélangé avec de l'albumine, du collodion ou de la gélatine (brevet DRP Nr 99652, Dr Jolles, Lilienfeld & Co, Wien) (40, 110).

Aristotype sans couche de sulfate de baryum.

A la fin du XIX^e siècle, plusieurs sociétés (Lamy, Marion, Lumière) fabriquent ces aristotypes. L'émulsion, à base de gélatine, est couchée sur du papier qui n'a pas subi l'opération de barytage.

Traitement des aristotypes.

Tirage.

• *Exposition.*

Le papier, placé sous le négatif, est maintenu en contact avec ce dernier pendant l'insolation, qui peut durer de quelques minutes à plusieurs heures selon la densité du négatif et l'intensité de la lumière du jour. Les parties exposées à la lumière noircissent, l'image apparaît de plus en plus intense avec une tonalité chaude (sépia). L'utilisation d'un châssis-presse permet de suivre cette évolution.

L'intensité s'atténuant au cours du fixage, il faut surexposer l'image. Une exposition trop prolongée peut faire apparaître une métallisation dans les zones sombres. Ce miroitage, provoqué par une saturation superficielle en argent colloïdal, disparaît généralement lors du traitement; dans le cas contraire, il convient d'utiliser un bain de virage-fixage acide (47).

Il était recommandé d'isoler le papier du cliché en recouvrant ce dernier d'un vernis (gomme laque par exemple) afin d'éviter que des sels solubles ne migrent et ne viennent tacher irrémédiablement le négatif, en particulier par temps humide.

• *Influence de la composition spectrale.*

Plusieurs auteurs avaient noté, dès la fin du XIX^e siècle, qu'une exposition à l'ombre produisait des tirages plus contrastés qu'une exposition directe au soleil (60).

L'utilisation d'un filtre coloré pendant l'insolation a été étudiée (53). Pour le tirage des négatifs sous-exposés, il est conseillé d'interposer un filtre vert (50).

• *Influence de l'humidité.*

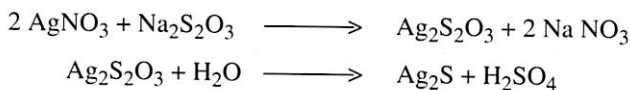
D'après Formstecher (51), l'humidité accélère la décomposition du citrate d'argent à la lumière. Un papier humide lors de l'insolation fournira des tonalités rouges dues à la décomposition du citrate alors qu'un papier sec aura une tonalité plus bleue.

Les opérations de virage, fixage et lavage doivent ensuite être menées avec le plus grand soin; elles conditionnent non seulement la tonalité finale de l'épreuve mais aussi sa permanence. Les opérations de virage et de fixage peuvent être effectuées séparément ou simultanément.

Virage et fixage.

• *Pré-lavage.*

Il est tout d'abord conseillé de passer l'épreuve dans un bain d'eau pour éliminer les sels solubles (84, 99). On évite ainsi de polluer les bains de traitement. Cette opération préalable est particulièrement recommandée lorsque le photographe choisit un bain de virage-fixage combinés. Sans cette précaution, il pourrait se produire une réaction de sulfuration qui se résume en deux étapes : réaction du thiosulfate de sodium avec le nitrate d'argent puis, en milieu acide, décomposition du complexe formé pour donner du sulfure d'argent :

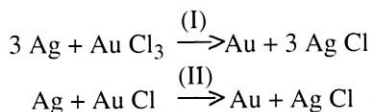


Formstecher préconise de rincer les papiers auto-vireurs avec une solution de chlorure de sodium à 5%. Celui-ci réagit avec le nitrate d'argent résiduel dans la couche, il s'y forme du chlorure d'argent insoluble qui éviterait la diffusion des sels d'or incorporés lors de la fabrication (86).

• *Virage.*

Le photographe peut ensuite pratiquer l'opération de virage qui avait initialement un but esthétique. Il existe de nombreuses formules donnant les teintes les plus variées. Les bains de virage à l'or et au platine étaient les plus couramment employés (52).

Virage à l'or (voir annexe 4, F4). Dans un virage à l'or, on fait agir du chlorure d'or sur l'image; une partie de l'argent passe alors en solution sous forme de chlorure d'argent suivant le processus :



En remplaçant trois atomes d'argent par un atome d'or –réaction (I)– on provoque un affaiblissement de l'image. Pour éviter ce phénomène, on se place en milieu faiblement basique; il se produit alors la décomposition du chlorure aurique en chlorure aureux et la réaction (II) prend place. Un atome d'or remplace alors un seul atome d'argent.

Le recours à un métal précieux améliore la permanence des images dont la résistance à l'oxydation croît avec la quantité de métal déposée. Namias a expérimenté plusieurs formules dont une au borax, une à l'acétate de sodium et une au sulfocyanate acidifié (89). Cette dernière est la plus efficace car la quantité d'or déposée est importante. Il semble même possible, avec le papier mat au collodion, de substituer tout l'argent par de l'or.

L'action du bain au sulfocyanate est si prononcée que l'on peut observer plusieurs teintes (doubles tons) sur l'image : les parties claires contenant moins d'argent sont virées beaucoup plus vite que les zones sombres (84).

L'or déposé modifie les caractéristiques chimiques et physiques des grains d'argent dont la taille et la forme évoluent. La couleur de l'épreuve variera selon la formule, la dilution, le temps d'immersion, la température, etc.

Les travaux de Lumière et de Namias indiquent qu'un virage à l'or après le fixage donne également de bons résultats (89).

Virage au platine (voir annexe 4, F5). Le virage au platine permet d'obtenir des tonalités plus neutres. A. et L. Lumière ont montré que 74,5% de l'argent pouvait être substitué par du platine (78). Cependant, pour Namias, la quantité de métal précieux introduite est toujours plus faible qu'avec un virage à l'or (91).

Les réactions sont les suivantes :



Il y a une diminution de la quantité d'argent puisque, pour chaque atome de platine introduit, on perd 2 ou 4 atomes d'argent. On observe donc un affaiblissement de l'image. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un bain acide (voir annexe 4, F5).

Les bains de virage contenant à la fois de l'or et du platine étaient réputés fournir de belles images aux tonalités brun-noir. Cependant plusieurs auteurs considèrent qu'il est préférable, pour la permanence des épreuves, de virer séparément d'abord à l'or, puis au platine.

Après 1914, le prix de ces métaux précieux n'a cessé d'augmenter et les photographes ont cherché à les remplacer par des composés moins onéreux et capables de produire des colorations satisfaisantes. Les sels de plomb procurent des tons violets très acceptables, mais la permanence de l'épreuve est réduite. Le plomb est donc à proscrire pour les bains de virage sauf s'il est utilisé avec des sels d'or (79). D'autres métaux comme l'uranium, le cuivre, le mercure, l'osmium, le fer, sont susceptibles d'être utilisés pour virer les aristotypes et donner des tonalités variées (23). Cependant seul le virage au sélénium permet d'allier des tonalités agréables et un prix abordable, tout en garantissant une conservation à long terme (80).

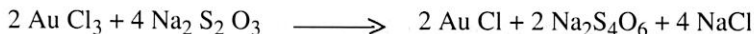
- *Fixage.*

Le bain de fixage élimine les sels d'argent sensibles non utilisés. Lors de l'immersion de l'épreuve, on constate un affaiblissement et un changement de la tonalité. Ces deux phénomènes, qui ne se produisent pas avec les papiers à développement, ont plusieurs origines physiques et chimiques.

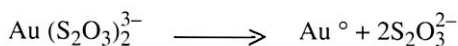
Le changement de coloration résulte de la transformation du complexe argent colloïdal-chlorure d'argent en argent colloïdal-gélatine (ou collodion) dont le maximum d'absorption se situe à une longueur d'onde plus courte. Cette dissolution du chlorure d'argent laisse dans la couche un espace où les particules d'argent peuvent se réarranger et coaguler, ce qui modifie leurs propriétés optiques (48, 75, 86). Le pH du bain de fixage a une grande importance. Lorsqu'on fixe le papier, l'acide citrique encore présent dans l'émulsion acidifie la solution. En milieu acide, le thiosulfate de sodium se décompose en libérant des sulfures qui réagissent avec l'argent. L'image est ainsi soumise à un virage au soufre qui modifie sa couleur. De surcroît, le thiosulfate acidifié est un solvant de l'argent et cette attaque est particulièrement visible dans les zones de faible densité.

Les analyses de Shöller ont montré que ces phénomènes ne se produisent pas lorsque le pH est basique (86). Ceci a été confirmé par Formstecher (49) qui a étudié les courbes sensitométriques : la perte de densité est moindre en utilisant un fixateur alcalin (obtenu par ajout de sulfite de sodium, de carbonate de sodium ou des deux mélangés) (voir annexe 4, F6).

Bain de virage-fixage combinés (voir annexe 4, F7). Un bain de virage-fixage permet de réaliser simultanément les deux opérations. La solution de fixateur contient des sels d'or complexés avec le thiosulfate suivant le mécanisme :



Lors du fixage on obtient :



Le virage-fixage est accéléré en milieu acide, mais il y a alors un risque de sulfuration de l'image.

• *Lavage.*

Si un bain unique simplifie les manipulations, certains auteurs le suspectent d'être la cause d'altérations (18, 13, 34). Lumière et Seyewetz ont montré qu'il n'en était rien (77, 79). Leurs travaux révèlent que le facteur principal de la dégradation des images est la présence de thiosulfate non éliminé lors du lavage. Plusieurs techniques ont été décrites au début du siècle pour contrôler le lavage : le test à l'iodure d'amidon et le test du «lavage à outrance» (71). Ce dernier s'appliquait uniquement au papier celloïdine. Il consistait à passer une épreuve témoin dans une série de cuvettes remplies d'eau dont la température s'élevait progressivement jusqu'à ébullition. Si l'épreuve jaunissait avant le dernier bain, cela signifiait qu'elle contenait des sels résiduels. Il existe aujourd'hui des analyses chimiques normalisées pour doser la quantité de sels résiduels (Norme ISO 417-1977).

Pour E. Woodbury, l'élimination totale du thiosulfate a des effets néfastes. Liesegang a montré qu'un lavage trop poussé est non seulement à l'origine de la disparition des détails de l'épreuve, mais surtout la prédispose à jaunir au cours d'une exposition prolongée à la lumière. Cette constatation surprenante a été renouvelée récemment par L. Drago (36) sur des épreuves modernes. Ses travaux montrent aussi qu'un faible taux de thiosulfate protège l'épreuve de la pollution atmosphérique. Il est néanmoins difficile de contrôler la quantité de produit résiduel dans une épreuve. Aussi il reste conseillé, de nos jours encore, de bien laver une photographie.

Lors du séchage d'un aristotype à la gélatine, l'indice de réfraction de la gélatine change et l'image s'assombrit.

Finitions.

Le *satinage* ou cylindrage a pour but d'aplanir les cartons et de donner aux épreuves un brillant tout particulier produit par l'écrasement du papier. On se sert d'appareils spéciaux qui font passer l'épreuve sous des cylindres puissants; cette opération se fait à chaud ou à froid. Il est nécessaire d'enduire l'épreuve d'un produit pour faciliter son glissement sous la règle d'acier de la presse (74).

L'*encausticage* est destiné à rendre les épreuves plus brillantes en les enduisant d'un vernis.

L'*émaillage* donne aux épreuves à la gélatine un aspect «glacé». Le papier est mis à sécher, l'émulsion étant en contact avec une surface lisse (plaque de verre, plaque de métal ou ébonite) dont il se détache au fur et à mesure du séchage. Il présente une surface lisse et très brillante. Une autre méthode consiste à tremper l'épreuve dans un bain de gélatine et à l'appliquer sur une glace collodionnée. En séchant, l'épreuve se décolle, entraînant avec elle la couche de collodion.

Le *collage* : plusieurs colles sont mentionnées, certaines à base de gélatine, d'autres à base d'amidon ou de colle de pâte (17) ou de dextrine. A. Legros (71) préconisait l'emploi de colles neutres protégées contre les moisissures par du sulfate de quinine ou du camphre. Afin d'éviter, par l'apport d'humidité, le gondolement des cartons et l'apparition de taches sur les aristotypes «émaillés», il était conseillé d'utiliser une colle sans eau à base de gomme laque ou de caoutchouc (74).

La *retouche* et la *peinture* : pour faire disparaître les taches et les défauts, les épreuves étaient retouchées à l'aide d'une solution d'encre de Chine ou de carmin dans de la gélatine.

La peinture des épreuves photographiques prend une grande extension à la fin du XIX^e siècle. Plusieurs techniques comme l'aquarelle, la peinture à l'huile, sont utilisées pour donner l'illusion d'une photographie couleur ou pour imiter une peinture de chevalet.

Altérations.

Diverses altérations intervenaient au cours du traitement; elles se caractérisaient par l'apparition de taches colorées, jaunes, rouges, blanches, dues à un défaut de fabrication ou à de mauvaises manipulations (10, 19, 21, 33, 56, 69).

Permanence.

Dès leur fabrication, les aristotypes sont annoncés comme des procédés permanents. Ils sont, c'est un fait, incomparablement plus stables que les papiers albuminés mais, selon l'opinion de nombreux auteurs comme Deck (34, 35) ou Hanneke (63), leur stabilité est surtout liée à la façon dont les images sont traitées, manipulées et conservées.

Vers 1905, au moment où les aristotypes au collodion deviennent populaires, la question de leur permanence suscite de nombreux commentaires rapportés dans le *British Journal of Photography* (8, 12, 19, 20, 22, 31, 66, 99). Tous ces témoignages, parfois contradictoires, de photographes amateurs sont le reflet de préoccupations encore d'actualité.

Influence des constituants.

• *Stabilité chimique.*

La gélatine est stable mais l'emploi de caséine, d'albumine ou de collodion peut être à l'origine d'altérations. Jusqu'alors, aucune dégradation chimique du collodion n'a été signalée sur les papiers collodion; pourtant le nitrate de cellulose est réputé instable !

Deck (35) note que, dans des conditions climatiques défavorables, les papiers à noircissement direct s'altèrent plus vite que les papiers développés. La finesse des particules d'argent qui composent les aristotypes est à l'origine de ce phénomène (94). Pour une même quantité d'argent, la surface spécifique en contact avec l'extérieur est beaucoup plus élevée dans les procédés à noircissement direct que dans les procédés à développement. Les réactions se produisent à l'interface des particules métalliques. Dans les procédés à noircissement direct, l'argent est donc attaqué plus rapidement.

Cette altération est d'abord visible dans les parties claires où l'argent est présent en faible quantité et où la moindre attaque se traduit inévitablement par une disparition de l'image. Lorsque les images sont conservées dans un album, on peut observer un affaiblissement de l'image, localisé sur les bords, dû à la pénétration des gaz polluants et de l'humidité à l'intérieur de l'album.

• *Stabilité physique.*

Les aristotypes au collodion sont mécaniquement fragiles : ils se rayent facilement et la couche image peut parfois se détacher de son support. Le collodion étant peu sensible à l'eau, il ne peut suivre les variations dimensionnelles du papier lorsque l'épreuve est placée en atmosphère humide. La photographie a alors tendance à

s'enrouler et l'image craquelle. Ce tuilage pouvait être évité en enduisant le dos de l'épreuve d'un vernis au collodion. Il s'est avéré que les craquelures étaient parfois liées à une mauvaise préparation de la couche de sulfate de baryum (108).

La structure stratifiée des aristotypes (support/sulfate de baryum/émulsion) peut faire apparaître des altérations supplémentaires provoquées par des défauts d'adhérence ou des différences de comportement physique entre les couches.

Influence du traitement.

- *Fixage.*

L'utilisation d'un bain de fixage épuisé laisse dans l'émulsion des complexes argenti-thiosulfates non solubles qui se décomposent en sulfure d'argent et en thiosulfate. Les parties claires de l'image se couvrent de taches vert-jaune et l'argent métallique est attaqué.

- *Lavage.*

Comme nous l'avons déjà signalé, la source d'altération des images est souvent le thiosulfate de sodium (provenant du fixateur) non éliminé au lavage. L'attaque de l'image ne se produit qu'en présence d'humidité. Ces résultats, mis en évidence par Davanne (29) et d'autres auteurs (36, 35), ont été confirmés par de nombreux chercheurs comme J. Pouradier (92). Le processus se déroule en plusieurs étapes : d'abord le thiosulfate se décompose en acide sulfureux et en soufre; ensuite celui-ci se combine à l'argent pour former du sulfure d'argent noir qui se transforme à son tour, sous l'influence de l'humidité, en une variété allotropique jaune (77). La sulfuration se traduit donc par un jaunissement de l'épreuve. Les détails de l'image sont les premiers touchés. A ces endroits, les particules d'argent sont plus petites et donc très vulnérables. Dans les zones sombres, il est parfois possible d'observer le stade intermédiaire qui correspond à la formation de sulfure d'argent noir.

Influence des conditions climatiques.

- *Pollution.*

Les sources de pollution sont diverses. L'oxydation de l'argent peut être provoquée par la mauvaise qualité des matériaux de conditionnement (boîte, pochette, support carton,...).

Sur les zones sombres de l'image on peut voir apparaître un «miroir d'argent» correspondant à une migration et à un dépôt de particules d'argent en surface. Ce phénomène, encore mal compris et surtout décrit pour les procédés à développement, semble être provoqué par des réactions d'oxydo-réduction entre l'argent et des gaz polluants.

- *Humidité.*

L'humidité accélère la réaction de décomposition du thiosulfate résiduel et favorise ainsi l'attaque de l'image argentique par les produits formés.

Une humidité excessive provoque le développement de microorganismes sur la gélatine ou sur le support papier. Une atmosphère trop sèche fragilise les documents.

- *Lumière.*

Si tous les auteurs sont d'accord pour reconnaître l'action néfaste de l'humidité sur la conservation des aristotypes, les avis sont partagés en ce qui concerne l'influence de la lumière.

Lumière et Seyewetz ont exposé pendant un an (juillet 1901 à juillet 1902) des épreuves au soleil. Quel que soit le traitement, le seul changement observé a été la décoloration du colorant violet. Cette altération est plus prononcée si les épreuves sont mal lavées (80).

Ces tests semblent en contradiction avec ceux réalisés par A. Robin (société Kodak à Rochester). L'exposition, pendant six mois et demi, de papier Solio (aristotype à la gélatine) en plein soleil provoque un jaunissement des parties claires de l'image.

Conditions de conservation.

- *Conditions climatiques.*

La température dans les aires de stockage doit être stable : 18 à 20 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$) pour une humidité relative fixée à 40% ($\pm 5\%$).

- *Éclairage.*

Les aristotypes peuvent être exposés temporairement à la lumière à condition que le papier ne soit pas teinté. Les colorants bleus, roses ou mauves introduits dans le support sont effectivement fragiles et peuvent pâlir s'ils sont soumis à une exposition prolongée ou à un éclairage trop intense.

- *Conditionnement.*

Les aristotypes doivent être rangés dans des pochettes en papier neutre avec ou sans charge alcaline, contenant au moins 87% d'alpha-cellulose et ne renfermant ni lignine, ni dérivés soufrés, ni particules métalliques (fer ou cuivre).

Des enveloppes transparentes en polyester (Terphane, Mylar), en polyéthylène ou en polypropylène peuvent être utilisées. Le polyester, qui est le plus stable de ces matériaux, a l'inconvénient d'être très électrostatique.

Identification des aristotypes.

Structure.

Les aristotypes sont les premiers papiers ayant une structure à trois couches (support, couche de sulfate de baryum, émulsion). La couche de sulfate de baryum, visible lorsqu'on observe le bord du tirage à la loupe, facilite l'identification. Il faut noter que, dans certains cas, cette couche était volontairement omise (voir chapitre sur les procédés dérivés).

Tonalité.

Comme tous les procédés à noircissement direct, les aristotypes ont des teintes chaudes qui les différencient des papiers à développement chimique aux tons gris neutre. La couleur dépend du virage : elle évolue d'une tonalité chaude (sépia, rouge-brique) pour les épreuves non virées à une tonalité plus froide (brun sépia, violet) pour celles virées à l'or. Cependant, certains virages au platine procurent des tonalités grises qui rendent difficile l'identification. L'absence d'altérations (ternissure de l'argent, sulfuration) peut permettre de les distinguer des procédés à développement.

Identification du liant.

Il est peu aisé de différencier à l'œil nu un papier collodion d'un papier gélatine. Des craquelures microscopiques peuvent révéler la présence de collodion.

• *Examen ponctuel.*

Il suffit de déposer une goutte d'eau distillée sur un bord de la photographie et de l'essuyer délicatement avec un buvard après quelques minutes. Si, en observant la photographie en lumière rasante, on constate un changement d'état de surface et un léger gonflement, il s'agit d'un procédé à la gélatine. Si l'émulsion ne réagit pas et reste sèche, c'est probablement du collodion. L'alcool éthylique peut être utilisé pour le même test. Dans ce cas les résultats sont inversés; la gélatine ne réagit pas alors que l'épreuve au collodion est mouillée. Il est néanmoins préférable d'éviter l'alcool qui peut entraîner la dissolution de l'image. Certains auteurs (64) ont préconisé de faire ces tests avec de l'acétone, qui a pour effet de dissoudre le collodion et donc de détruire irrémédiablement l'image. Ce produit, même s'il donne des résultats indiscutables, doit donc être impérativement écarté.

• *Analyse chimique.*

Les méthodes employées nécessitent un microprélèvement. La gélatine est

identifiée par le test de Biuret ou le test d'Ehrlich (28) (voir annexe 4, F9). Le test à la diphénylamine indique la présence de nitrate de cellulose (collodion). Certaines épreuves peuvent toutefois être vernies avec des composés qui sont de nature à fausser les résultats (épreuve à la gélatine vernie avec du collodion) (voir annexe 4, F10).

A. Cartier-Bresson a analysé sous microscope des microprélèvements faits sur des photographies d'Atget. Grâce à une coloration sélective par des réactifs spécifiques, elle distingue l'amidon de la gélatine et de l'albumine (24).

• *Analyse physico-chimique.*

S. Rempel (96) a étudié des aristotypes en fluorescence X. Cette technique permet d'identifier certains composés inorganiques. Une source de rayons X excite les électrons des éléments contenus dans l'émulsion. Ceux-ci émettent alors une fluorescence caractéristique de chaque élément. On peut mettre ainsi en évidence la présence du strontium dont les sels sont utilisés dans la préparation de l'émulsion au collodio-chlorure.

Utilisation contemporaine du papier citrate.

La société Guilleminot produit aujourd'hui du papier citrate. Il peut être utilisé pour tirer des négatifs anciens ou contemporains mais il est nécessaire de prendre les précautions suivantes :

- conserver le papier dans un endroit frais et sec;
- éviter de toucher la surface sensible avec les doigts;
- lors du tirage par contact, séparer le négatif du papier sensible en interposant une fine feuille de polyester. Ceci évite tout collage possible entre l'émulsion et le négatif, ainsi que des taches indélébiles, provoquées par les sels solubles d'argent, sur le négatif (93);
- virer l'épreuve au sélénium pour lui assurer une meilleure stabilité;
- laver abondamment.

Conclusion.

Les aristotypes marquent une grande évolution dans l'histoire des procédés photographiques. Des photographes célèbres comme Atget ou Stieglitz les ont largement utilisés, mais la plus grande partie de nos archives est sans doute constituée par les millions d'images faites par des amateurs.

Les aristotypes à la gélatine et au collodion furent les plus répandus. Le papier au collodion avait la réputation de donner des images aux tonalités riches. Pendant une vingtaine d'années, ces procédés ont dominé le marché de la photographie puis ont disparu progressivement pour différentes raisons. Il est peu aisé d'obtenir deux tirages semblables car des facteurs difficilement contrôlables, comme la lumière ou la régularité du traitement, entrent en jeu. Par ailleurs ces émulsions, peu sensibles, demandent beaucoup de lumière, et le temps d'exposition peut être long par temps couvert ou en hiver. Pour y remédier, des papiers dits «gaslight» sont commercialisés : ces émulsions, à base de chloro-bromure d'argent, sont plus sensibles; l'exposition se fait à la lumière artificielle et l'image est obtenue par développement. Notons qu'un révélateur «aristogène» est commercialisé dès 1893 pour développer les aristotypes lorsque la lumière du jour est insuffisante (voir annexe 4, F8).

La miniaturisation des formats de prise de vue mettra un terme à ces procédés. En effet les tirages obtenus par contact ont la taille du négatif et si l'on peut aisément observer une photographie qui mesure 9 x 12 cm, il n'en est pas de même avec le format 24 x 36 mm. Le photographe doit agrandir les négatifs et donc utiliser obligatoirement des papiers à développement.

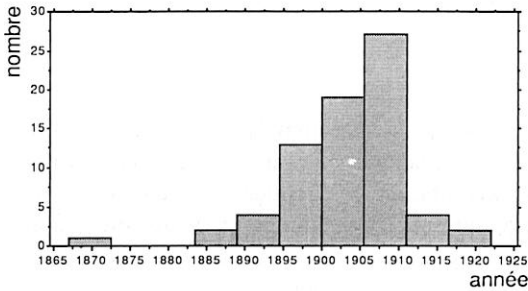
Photographie F

L'apparition de papier à développement mettra fin au papier aristotypique



Histogramme 1

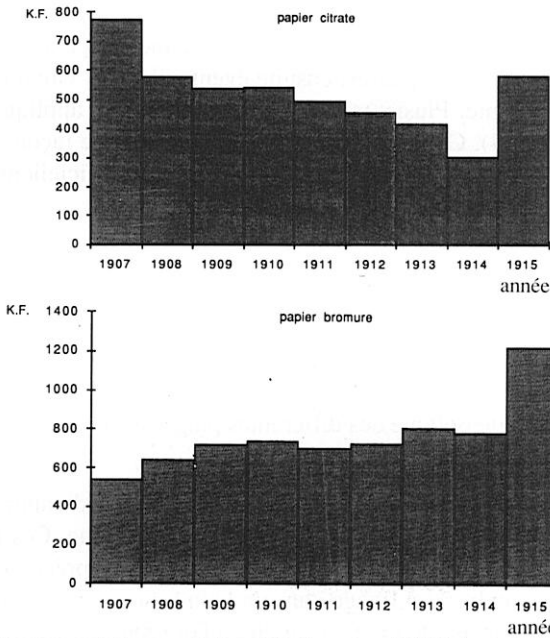
Nombre de nouvelles marques de papier aristotypique introduites sur le marché entre 1867 et 1921



Entre 1885 et 1910, le nombre de nouvelles marques de papier aristotypique ne cessera de croître.
Par la suite les fabricants délaisseront ce type de papier au profit des papiers à développement.

Histogrammes 2 et 3

Comparaison des chiffres d'affaires de la société Lumière pour les ventes de papier citrate et de papier bromure (papier à développement)



Les ventes des deux produits augmentent considérablement en 1915. Ceci est sans doute dû à la restriction d'approvisionnement venant d'Allemagne pendant la Première Guerre mondiale. On constate qu'entre 1906 et 1914 les ventes de papier citrate diminuent tandis que celles de papier bromure augmentent considérablement.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Préparation des échantillons.*Papier photosensible.*

Les procédés aristotypiques étant nombreux, cette étude a été limitée aux deux variétés de papier les plus répandues : les aristotypes à la gélatine et les aristotypes au collodion. Nous avons fabriqué ces derniers artisanalement à partir des formules recueillies dans la littérature. Après de nombreux essais, plus ou moins fructueux, la technique de couchage retenue consiste à transformer une feuille de papier baryté (24 x 30 cm) en cuvette, en pliant les bords sur une hauteur de deux ou trois centimètres. L'émulsion photosensible est alors versée dans cette cuvette et répandue uniformément sur le fond par un mouvement d'oscillation, l'excès étant déversé par un des angles. Après le séchage en chambre noire, la feuille est mise à plat et les bords sont découpés de façon à ne conserver que le papier enduit pour le tirage. Les aristotypes à la gélatine ont été fournis par la société Guillemillot (papier citrate).

Tirage.

Le papier est exposé, dans un châssis-presse, sous une lampe au xénon ou une lampe à vapeur de mercure. Le papier est ensuite éventuellement viré à l'or puis fixé et enfin lavé à l'eau courante. Plusieurs types de fixation ont été appliqués (voir annexe 4, F11, F12, F13, F14). Certains lavages ont été écourtés de façon à laisser des sels de thiosulfate dans les épreuves destinées à être vieillies artificiellement.

Analyse des échantillons avant vieillissement.*Mesure de la densité optique (figure 1).*

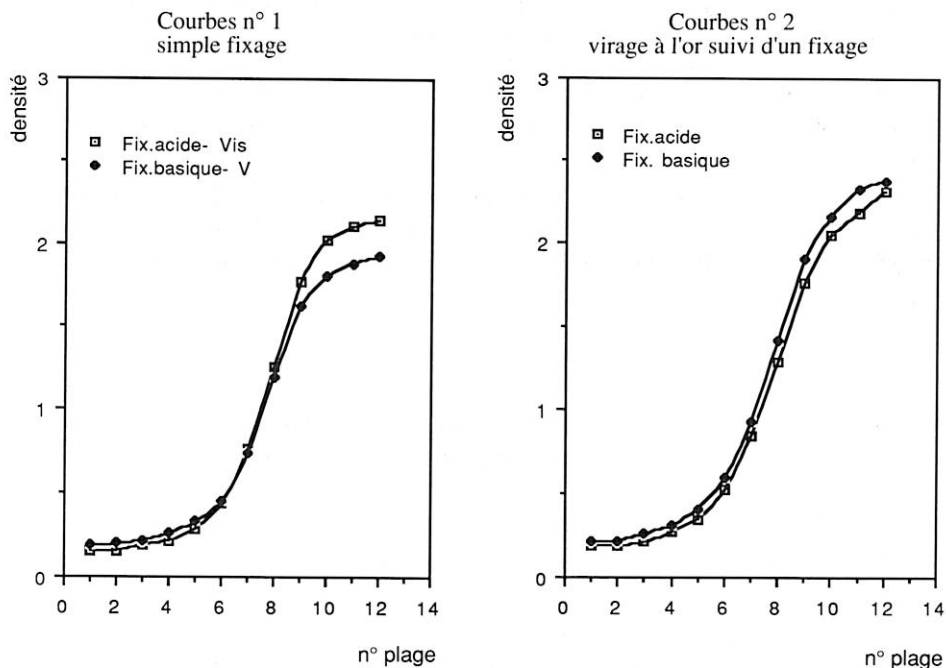
La mesure de la densité optique des différentes plages est faite à l'aide d'un densitomètre Macbeth TR 924.

Les premières mesures révèlent, d'un échantillon à l'autre, d'importantes différences de densité selon que le bain de fixation est acide ou basique. Ces résultats, en accord avec ceux de travaux antérieurs, apportent certaines précisions (49). Le fixation en milieu acide, comparé au fixation dans un bain basique, provoque effectivement une perte de densité quand le tirage a été viré à l'or (courbes 2). Si la photographie n'a pas été virée, la perte de densité est limitée aux zones de faible densité.

Dans les parties denses, on obtient au contraire des densités supérieures (courbes 1). Ceci nous conduit à recommander l'usage d'un bain de fixage acidifié s'il n'est pas précédé d'un virage à l'or (comme le montrent les courbes sensitométriques, la gamme des valeurs de densité sera beaucoup plus étendue). Au contraire, un virage à l'or sera suivi d'un fixage en milieu basique.

Figure 1

Comparaison des effets d'un fixage acide ou basique sur la densité (filtre visuel) des aristotypes



Analyse microscopique.

La perte de densité et le changement de couleur que peuvent présenter ces images ne sont que les conséquences d'une modification de la morphologie du dépôt argentique. Afin de mieux comprendre ce phénomène qui se produit au cours du vieillissement, la structure du dépôt argentique a été également étudiée.

Le grossissement d'un microscope optique étant insuffisant pour étudier ces particules d'argent, il faut travailler avec un microscope électronique à transmission et les échantillons à observer doivent être suffisamment fins pour ne pas arrêter le fais-

ceau d'électrons ¹. Plusieurs possibilités se présentent : l'une consiste à découper un morceau de photographie et à éliminer le liant avec un solvant approprié (acétone pour le collodion et solution enzymatique pour la gélatine). Les particules d'argent sont récupérées par centrifugation sur une grille d'observation. Nous n'avons pas appliqué cette technique : en effet, au cours de la centrifugation les plus petites particules peuvent ne pas être prises en compte. De surcroît, les informations concernant la répartition stratigraphique des grains d'argent sont perdues. Nous avons alors appliqué directement une goutte d'émulsion photosensible (diluée) sur la grille (voir annexe 2, photo 1). L'expérimentation n'a pas été poursuivie dans ce sens car le traitement ultérieur de l'émulsion (virage, fixage, lavage, vieillissement) s'avère très délicat et risque de ne pas correspondre à des conditions réelles.

Nous avons donc inclus des prélèvements, après les avoir desséchés dans des solutions alcooliques, dans des blocs de résine qui sont découpés sur un ultramicrotome.

L'emploi de ces solutions a été souvent préjudiciable aux aristotypes au collodion. Il est advenu à plusieurs reprises que la couche image se dissolvait dans l'alcool et que les prélèvements soient détruits. Ceci nous a conduits, dans un premier temps, à orienter l'étude vers les procédés aristotypiques à base de gélatine.

Résultats.

Afin de bien mettre en évidence la spécificité des aristotypes nous avons observé une gamme d'autres procédés aussi bien négatifs que positifs.

• *Négatif sur plaque de verre au collodion.*

Utilisés entre 1850 et 1880, ces clichés sont préparés par le photographe dans les minutes qui précèdent la prise de vue et développés rapidement dans une solution contenant des sels d'argent. Ceux-ci se réduisent au contact des germes d'argent de l'image latente. Ce type de développement, appelé développement physique, produit des grains d'argent relativement volumineux, compacts et localisés à la surface du collodion (voir annexe 2, photo 3).

• *Négatif au gélatino-bromure d'argent.*

Apparu en 1878, ce procédé est encore en usage de nos jours. Après exposition à la lumière, l'image latente est développée chimiquement dans une solution réductrice. Les cristaux de bromure d'argent impressionnés par les photos sont réduits en argent métallique qui a une structure de filaments enchevêtrés (voir annexe 2, photo

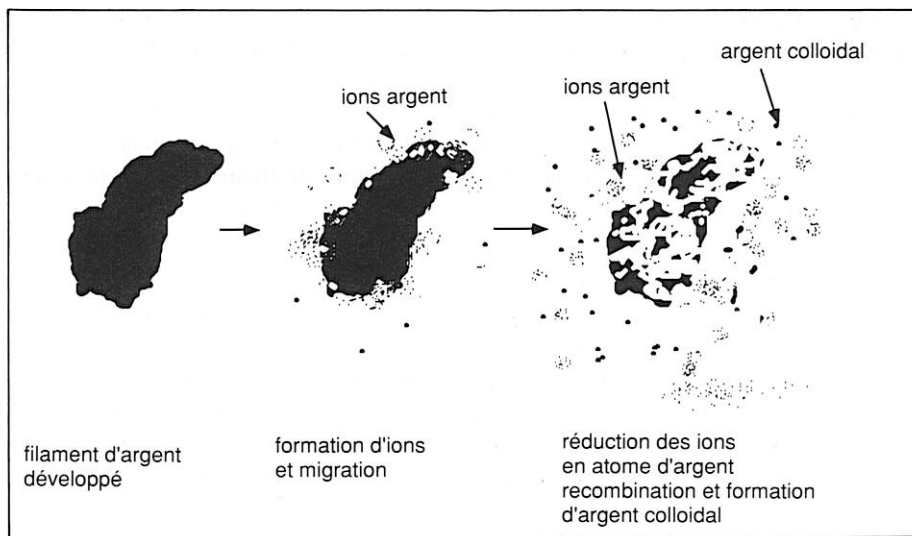
1. Les photos présentées ont été faites au Service d'accueil de microscopie électronique, CNRS, Université de Paris VI, 105, boulevard Raspail 75006.

4). On remarque la présence d'une croûte dans la partie supérieure qui correspond à la surface de la photographie. Cette couche, constituée d'argent métallique et/ou de sulfure d'argent, est une altération communément appelée «miroir d'argent» ou «voile dichroïque». Le mécanisme de formation de ce «miroir d'argent», visible sur les négatifs anciens et dû à des conditions de conservation défavorables, n'est pas élucidé. L'argent provient des filaments : il suffit d'observer la structure de l'amas argenteux pour constater qu'à certains endroits les filaments ont été érodés et transformés en particules sphériques (voir annexe 2, photos 5, 6).

Sous l'influence d'un agent externe, l'argent s'oxyde, migre et se réduit en surface au contact de l'atmosphère (voir annexe 2, photos 7, 8). Il se produirait alors un cycle d'oxydo-réduction suivant un mécanisme résumé par Hendriks ¹ et Torigoe dans la figure 2.

Figure 2

Représentation schématique de la détérioration des filaments d'argent dans les papiers à développement (d'après Hendriks et Torigoe)



Nous avons également examiné au MET un fragment de négatif traité à l'iode mercurique. Dans une étude précédente ², il a été montré que ce traitement d'intensi-

1. K.B. Hendriks et L. Ross, «The Restoration of Discolored Black and White Photographic Images in Chemical Solutions», A.I.C., Preprints of paper presented at the sixteenth annual meeting, New Orleans, Louisiane, June 1-5, p. 99-117. Washington, the A.I.C. for Conservation of Historic and Artistic Works, 1988.

2. B. Lavédrine et F. Flieder, «Les négatifs altérés par un traitement d'intensification à l'iode mercurique : analyse et restauration», ICOM, triennial meeting. Sydney, 1987, p. 677-684.

fication des négatifs sous-exposés, très courant au début du siècle, conduisait, à plus ou moins long terme, à un jaunissement de l'image dû à la transformation de l'argent en iodure d'argent. Au cours de l'observation au MET, nous avons assisté à une modification inattendue du dépôt d'iodure d'argent. En effet, ce composé, photosensible, est développé spontanément par le faisceau d'électrons et on peut suivre la formation de filaments d'argent qui jaillissent en une fraction de seconde de l'amas initial d'iodure d'argent (voir annexe 2, photo 9).

L'argent continue à se réarranger sous une forme plus compacte et plus stable, comme on le voit sur le cristal situé dans la partie gauche de la photographie 10 (voir annexe 2). Les amas sphériques sombres sont alors constitués d'argent et les alvéoles plus claires entourées d'un halo grisâtre, correspondent aux emplacements vancants des cristaux d'iodure d'argent.

• *Positif au gélatino-bromure d'argent.*

Les émulsions des papiers photographiques modernes utilisés pour le tirage noir et blanc sont similaires à celles des négatifs au gélatino-bromure d'argent; il n'y a donc pas, *a priori*, une grande différence dans la structure du dépôt argentique. Là encore nous sommes en présence d'un amas de filaments dont la taille et la forme sont sans doute influencées par plusieurs facteurs comme l'aspect des cristaux de bromure initiaux ou le développement. Il est connu depuis longtemps que certains révélateurs produisent un «grain» plus fin que d'autres. Sur la photographie 11 (voir annexe 2) on peut observer en haut à gauche un amas de filaments d'argent sévèrement détériorés.

• *Tirage sur papier albuminé.*

Les papiers albuminés, employés entre 1850 et 1890, sont constitués d'une feuille de papier recouverte d'une couche d'albumine sensibilisée par flottaison sur une solution de nitrate d'argent. L'image est obtenue par noircissement direct. L'observation en microscopie électronique à transmission a révélé plusieurs détails caractéristiques (voir annexe 2, photo 12). L'image est composée de fines particules dont la répartition n'est pas homogène. Une première couche est constituée de particules de taille moyenne. Ensuite une zone plus importante contient les particules d'argent les plus grosses, suivie d'une zone avec des particules très fines. Une couche d'albumine, à peu près vierge, sépare le support papier de la partie supérieure comportant les particules d'argent. L'épaisseur totale de la couche d'albumine est d'environ 5 microns.

Ce gradient de répartition des grains d'argent résulte vraisemblablement du mode de sensibilisation des papiers. Lors de la flottaison sur le bain sensibilisateur, le nitrate d'argent diffuse dans la couche réceptrice d'albumine. Les zones les plus proches de la surface seront beaucoup plus riches en sels d'argent que les couches

profondes. Une fine couche d'argent est présente à la surface de l'albumine.

• *Le papier aristotypique.*

– *Aspect général.* L'observation au microscope électronique à transmission (voir annexe 2, photo 14) révèle plusieurs éléments caractéristiques :

- les grains de sulfate de baryum, parfaitement visibles dans la partie inférieure gauche de la photographie, indiquent qu'il s'agit de papier baryté. L'épaisseur de la couche de sulfate de baryum est très variable. Dans les papiers mats au collodion, elle est décrite comme étant beaucoup plus fine ¹. Cela peut être observé sur cette coupe transversale d'un papier mat au collodion de marque Seltona (voir annexe 2, photo 13);

- les grains d'argent de la photographie, uniformément répandus dans la couche, montrent que la feuille n'a pas été trempée dans un bain sensibilisateur, mais recouverte d'une couche photosensible où les cristaux d'halogénure d'argent sont répartis de façon homogène. La comparaison entre les photographies 12 et 13 met en évidence ces différences;

- la morphologie du dépôt argentique (petites particules sphériques) indique qu'il s'agit d'un papier à noircissement direct.

– *Comparaison entre aristotype au collodion et aristotype à la gélatine.* Nous avons comparé des coupes faites sur des aristotypes au collodion et sur des aristotypes à la gélatine. Les prélèvements ont été réalisés dans les parties les plus sombres de la photographie. L'observation au MET révèle que la taille des particules varie énormément d'un procédé à l'autre (voir annexe 2, photos 14, 15). Ceci peut provenir des différentes techniques de préparation : les composés utilisés pour chacune des émulsions ne sont pas les mêmes. Les papiers à la gélatine contiennent parfois de l'acide citrique qui favorise la précipitation de cristaux très fins de chlorure d'argent, or la taille des cristaux d'halogénure a une incidence sur la taille des grains d'argent. Le fait d'utiliser dans le cas des papiers au collodion une solution alcoolique et dans l'autre une solution aqueuse peut aussi être la source de différences...

• *Comparaison entre des plages de densité différente.*

Des prélèvements ont été faits sur des plages de densité différente. Dans les zones de faible densité, le nombre de grains (et leur taille) est moins important que dans les zones de forte densité (voir annexe 2, photos 16, 17 et 18). Etant donnée la disparité de la taille des particules, seule une étude statistique peut permettre de mettre en évidence de façon formelle les différences de structure. Pour cela nous

1. J.M. Reilly, *Care and identification of the 19th Century Photographic Prints*. Kodak Publications, n° G-2S, Rochester 1986.

avons choisi d'analyser un minimum de mille particules. Afin de rendre ces mesures plus précises et moins fastidieuses, nous avons numérisé les images qui sont ensuite analysées morphologiquement (logiciel Optilab de la société Graftek). Les résultats sont alors exploités statistiquement. Les figures 7, 8 et 9 (annexe 1) donnent, sous forme d'histogramme, la fréquence de distribution des particules selon leur taille. Celles dont la taille est comprise entre 10 et 60 nanomètres carrés sont toujours majoritaires. Sur une plage de densité de 0,16, elles représentent plus de 80% de la population. Pour les densités de 0,52 et 1,89, ce pourcentage tombe respectivement aux alentours de 40 et 25%. La surface moyenne des particules croît avec la densité. Ainsi, alors que sur une plage de densité 0,52 la taille des particules ne dépasse guère 300 nanomètres carrés, sur une plage de densité de 1,89 la taille des particules peut atteindre voire dépasser 1000 nanomètres carrés.

Le nombre de particules par classe n'est pas le seul facteur intéressant. En effet, même si l'on compte un grand nombre de petits grains, la surface de l'image qu'ils constituent peut être inférieure à celle d'une classe de moindre population mais dont la surface moyenne des particules serait plus importante.

Le pourcentage de l'image photographique que représente chacune des classes a donc été pris en compte. Pour obtenir ce pourcentage, nous avons additionné la surface des particules de chaque classe et divisé cette valeur par la surface de l'ensemble des particules. Les résultats sont présentés sur la figure 3. En abscisse sont reportées les surfaces moyennes (moyenne des surfaces des particules de la classe) et en ordonnée le pourcentage de la surface totale.

La répartition est différente de celle des figures 7, 8 et 9 (annexe 1). Les grains d'argent jouant le rôle le plus important dans la constitution de l'image sont :

pour $D = 0,16$ les grains d'environ 40 nanomètres carrés;

pour $D = 0,52$ les grains d'environ 80 nanomètres carrés;

pour $D = 1,89$ les grains d'environ 300 nanomètres carrés.

– *Effet d'un virage à l'or*. Une feuille de papier Guillemot a été exposée à la lumière puis divisée en deux parties. L'une a été virée à l'or puis fixée et l'autre simplement fixée. Les histogrammes (voir annexe 1, figure 10) montrent qu'un papier viré à l'or renferme plus de petites particules qu'un papier non viré (environ 20% en plus). Ces particules jouent un rôle plus important dans la constitution d'une photographie virée que dans celle d'une image non virée (figure 4). Le virage à l'or semble produire des grains de forme moins parfaite que ceux que l'on trouve dans un papier non viré (voir annexe 2, photos 19 et 20). Ces observations visuelles sont confirmées par la mesure du facteur type¹. Une valeur du facteur type proche de 1 correspond à

1. Facteur type = $(\text{surface particule})^2 / 4 \pi \sqrt{I_{xx} \cdot I_{yy}}$.
 I_{xx} : valeur de la matrice d'inertie selon x. I_{yy} : valeur de la matrice d'inertie selon y.

des particules sphériques. Si l'on compare les figures 12 et 13 (annexe 1) on constate que la proportion de particules sphériques est plus importante en l'absence de virage.

– *Effet du vieillissement à la chaleur humide.* La plupart des altérations étant attribuées à la présence de thiosulfate résiduel, des aristotypes virés à l'or et non virés ont été lavés très brièvement après le fixage, de façon à laisser une certaine quantité de thiosulfate dans l'épreuve. Les échantillons ont été alors placés pendant 31 jours dans des enceintes climatiques régulées à 60 °C et 70% H.R. Des analyses ont été faites suivant la même procédure que celle décrite précédemment. Les histogrammes de fréquence de distribution montrent qu'au cours du vieillissement les petites particules disparaissent au profit des particules de taille moyenne (voir annexe 1, figure 11). Les courbes de la figure 5 indiquent aussi que ces petites particules ont moins d'importance dans la constitution de l'image.

Le facteur type révèle également qu'au cours du vieillissement les particules ont tendance à acquérir une forme plus parfaite (voir annexe 1, figures 14 et 15).

Le vieillissement à la chaleur humide a été appliqué à des échantillons qui n'ont pas été virés à l'or. Les résultats sont similaires aux précédents mais beaucoup plus marqués.

Après vieillissement, on observe une translation et un étalement de la figure 6 : ainsi les particules prépondérantes ne sont plus celles de 500 nm² mais de 700 nm². Encore une fois les plus petites particules ont disparu au profit des particules de taille moyenne, voire même des grosses particules. Les histogrammes (voir annexe 1, figures 16 et 17) de fréquence de distribution selon le facteur type indiquent d'une façon très nette que les grains d'argent se sont arrondis.

Ces constatations, faites sur les courbes de fréquence, corroborent les observations visuelles (voir annexe 2, photos 21, 22, 23, 24).

Discussion.

La répartition spatiale des grains (nombre de grains par unité de surface) n'a pas été prise en considération. En effet, selon l'épaisseur de la coupe et l'inclusion, pour un même échantillon de référence, on obtient des résultats très différents. L'étude d'un nombre déterminé de particules permet de s'affranchir de ces variations.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les différences de structure des images virées ou vieilles artificiellement. L'or introduit par un virage n'est pas uniquement un dépôt d'or à la surface des particules d'argent; l'insertion ou la substitution d'or dans le réseau d'argent peuvent être à l'origine de ces distorsions¹.

1. J.M. Reilly, N. Kennedy et al. «Image structure and deterioration in albumen prints». *Photographic Sciences and Engineering*, 28, n° 4, juillet-août 1984, p. 166-171.

Figures 3, 4, 5 et 6

Importance des classes de particules dans la constitution de l'image

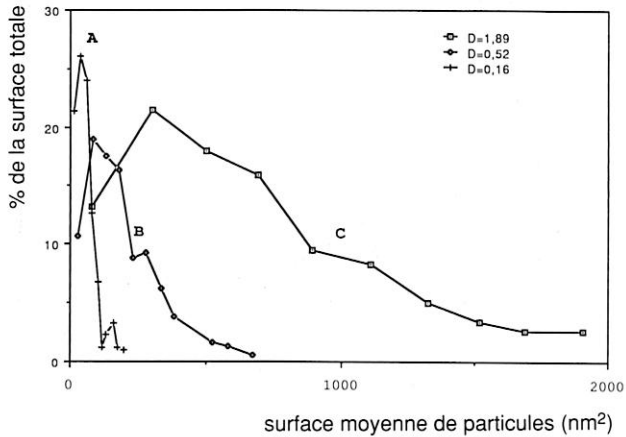


Figure 3 : courbe A : papier Guillemot; exposition 5 min; virage-fixage 5 min; D = 0,16
 Courbe B : papier Guillemot; exposition 5 min; virage-fixage 5 min; D = 0,52
 Courbe C : papier Guillemot; exposition 5 min; virage-fixage 5 min; D = 1,89

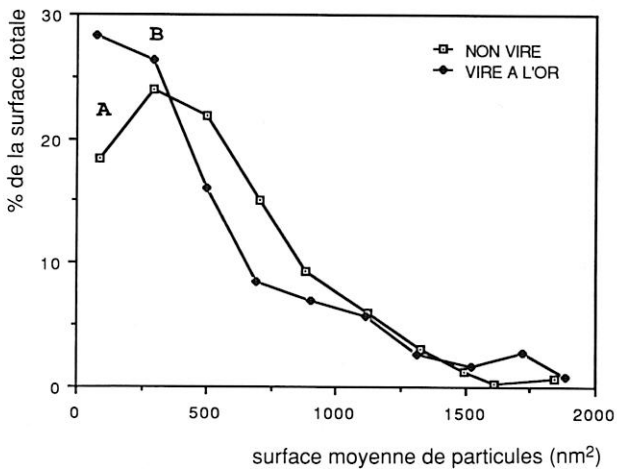


Figure 4 : courbe A : papier Guillemot; exposition 30 min; Na₂S₂O₃ 10% 10 min; lavage 30 min; D = 1,90
 Courbe B : papier Guillemot; exposition 30 min; virage à l'or 10 min; Na₂S₂O₃ 10% 10 min; lavage 30 min; D = 2,16

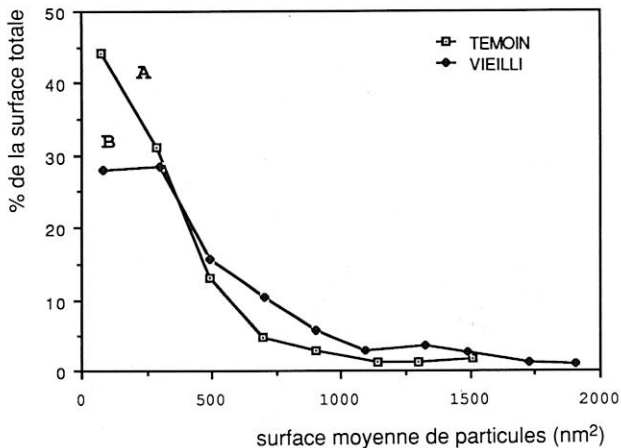


Figure 5 : courbe A : papier Guillemillot; exposition 10 min; virage à l'or 10 min; fixage acide 10 min; lavage écourté; papier témoin D = 1,62

Courbe B : papier Guillemillot; exposition 10 min; virage à l'or 10 min; fixage acide 10 min; lavage écourté; papier vieilli 31 jours; 60 °C; 70% H.R.; D = 0,46

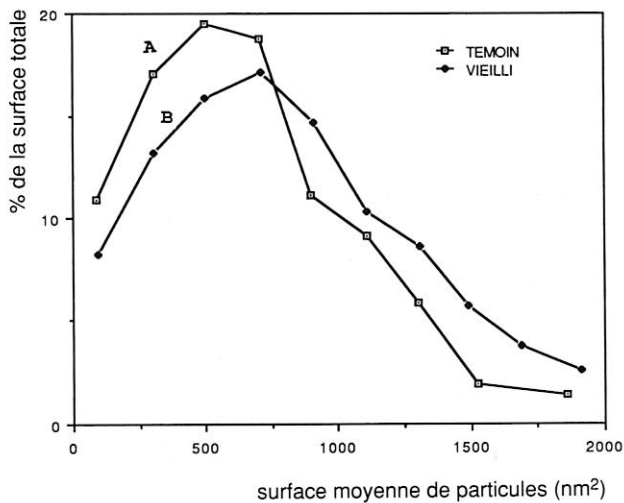


Figure 6 : courbe A : papier Guillemillot; exposition 30 min; fixage acide 10 min; lavage écourté

Courbe B : papier Guillemillot; exposition 30 min; fixage acide 10 min; lavage écourté; papier vieilli 31 jours; 60 °C; 70% H.R.; D = 0,65

L'action du chlorure d'or aurique en milieu acide entraîne le remplacement de trois atomes d'argent par un atome d'or, d'où une déformation de la structure et une diminution de la taille des particules. Cette explication n'est pas totalement satisfaisante. Si la taille des particules diminuait de façon aussi marquée au cours du virage, le résultat serait une perte de densité, or on observe plutôt un accroissement de la densité par rapport à un papier non viré (voir figure 1).

Pour tenter de comprendre l'effet du virage, il faut revenir à l'ensemble du traitement. Dans un papier à noircissement direct, contrairement au papier à développement, le virage a lieu avant le fixage. Au cours de cette dernière opération, le dépôt d'argent subit de profondes modifications physiques. Le chlorure d'argent qui supporte l'argent photolytique est dissous laissant d'énormes cavités où vont se réarranger et fusionner les petites particules d'argent. On peut avoir une idée de l'ampleur de cette transformation en comparant la quantité d'argent présente dans la surface photosensible (quelques grammes de nitrate d'argent par m^2) à celle restant après exposition complète à la lumière et fixage (quelques dixièmes de gramme par m^2). L'observation au microscope électronique d'une couche non fixée révèle une morphologie différente avant et après fixage (voir annexe 2, photos 1 et 2). Cette structure n'est sans doute pas le reflet exact de la réalité car le faisceau d'électrons interagit avec les sels photosensibles; on note cependant un nombre très important de petits grains qui n'apparaissent plus après fixage.

Le virage à l'or aurait donc des conséquences au niveau du fixage; il agirait d'une part sur la recombinaison des particules et d'autre part protégerait les grains d'argent contre la corrosion qu'ils subissent lors du fixage.

Les altérations que subissent ces photographies au cours du vieillissement à la chaleur humide (en présence d'un excès de thiosulfate) montrent l'extrême mobilité du dépôt d'argent. Les grains d'argent s'arrondissent soit par un phénomène de diffusion et de coalescence avec les particules proches, soit par un transfert d'atomes d'une particule à l'autre : des ions se détachent des petites particules, migrent et viennent se réduire sur des particules voisines de taille plus conséquente. De ces enrobages successifs résultent des dépôts sphériques (voir annexe 2, photo 24). Le thiosulfate résiduel joue sans doute un rôle dans ce mécanisme d'oxydo-réduction, car la formation d'acide sulfurique provenant de sa décomposition à la chaleur humide accélère l'attaque des grains. Cependant, hormis ces réactions chimiques, il existe des règles thermodynamiques qui peuvent expliquer ces transformations¹.

1. D.A. Dowden, «Applied Catalysis», *International Atomic Energy Agency-SMR-15/17*, p. 215-271.

Ces résultats ont été obtenus sur des plages de densité élevée, une prochaine étude élargira la recherche à des plages de faible et de moyenne densités. Il serait aussi intéressant de voir si ces phénomènes se produisent en l'absence de produits résiduels. Si c'est le cas, peut-on espérer, comme cela a été proposé pour les papiers à développement¹, stabiliser l'image avec certains composés ?

Conclusions.

La microstructure de l'image dans les papiers à noircissement direct change considérablement d'une photographie à l'autre. Elle est liée à de nombreux facteurs comme la nature du liant, la préparation, le traitement, la densité optique de l'image et ses altérations.

La fréquence de distribution des particules d'argent par taille et par forme permet de mettre en évidence les différences de morphologie des grains d'argent. Le virage à l'or, comparativement au papier non viré, produit des particules de formes irrégulières ainsi qu'un nombre plus élevé de petites particules.

Le vieillissement à la chaleur humide de papiers contenant du thiosulfate résiduel en excès induit de profondes transformations. On observe d'abord une disparition des petits grains d'argent au profit des grains de taille moyenne qui prennent une forme circulaire de plus en plus parfaite. Le virage à l'or ralentit cette transformation mais ne permet pas de l'éviter.

Nous poursuivrons ce travail dans différentes directions en étudiant plus particulièrement le comportement de papiers exempts de produits résiduels, après vieillissement à la chaleur humide et à la pollution. Certains traitements de restauration seront également expérimentés afin de déterminer leur action sur l'image.



Ce travail a pu être effectué grâce à une subvention du ministère de la Culture : Direction du Patrimoine, Mission du Patrimoine photographique.

L'auteur tient à remercier Chantal Garnier, Marc Germain, Julien de Trébons, Anne-Marie Slézec, Alain Foubert, ainsi que le personnel du service d'accueil de microscopie électronique du CNRS, de leur précieuse aide et de leurs conseils.

1. E. Klein et E. Weyde. *Mitt. Forschungslab. Agfa Leverkusen München*, 2, 1958, p. 117.

Annexe 1**ÉTUDE MORPHOLOGIQUE**

Figures 7, 8 et 9

**Comparaison de la fréquence de distribution
des particules par taille selon la densité optique de l'image**

Figure 7 : papier Guilleminot; exposition 5 min; virage-fixage 5 min; D = 1,89.

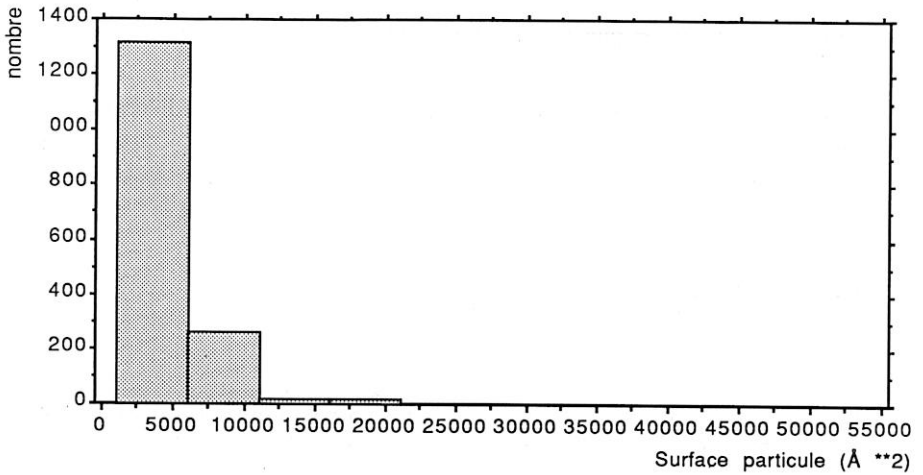


Figure 8 : papier Guillemot; exposition 5 min; virage-fixage 5 min; D = 0,52.

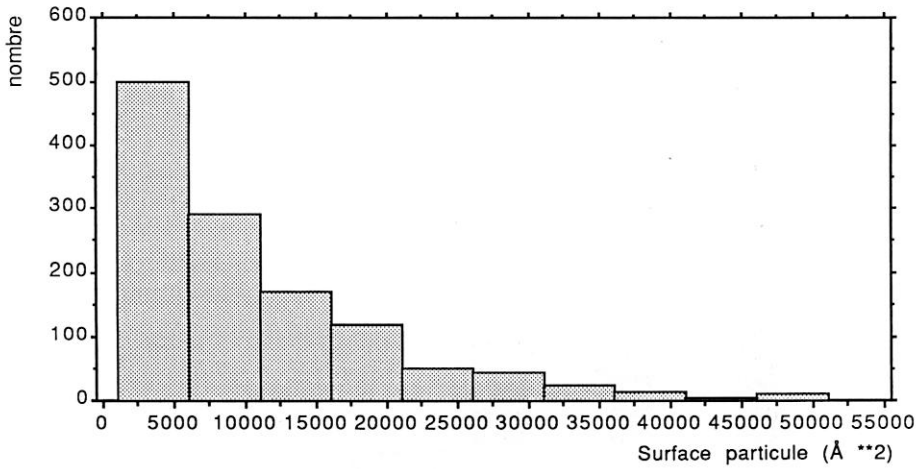


Figure 9 : papier Guillemot; exposition 5 min; virage-fixage 5 min; D = 0,16.

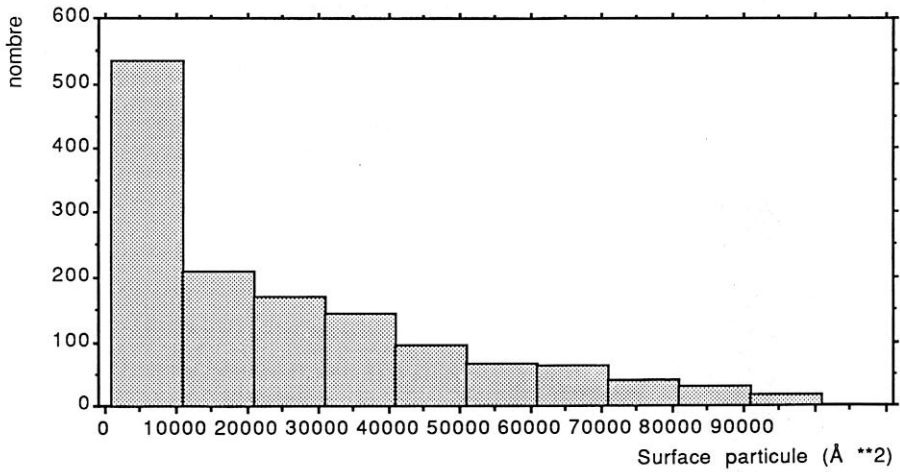


Figure 10

Comparaison de la fréquence de distribution des particules par taille sur des papiers virés et non virés à l'or

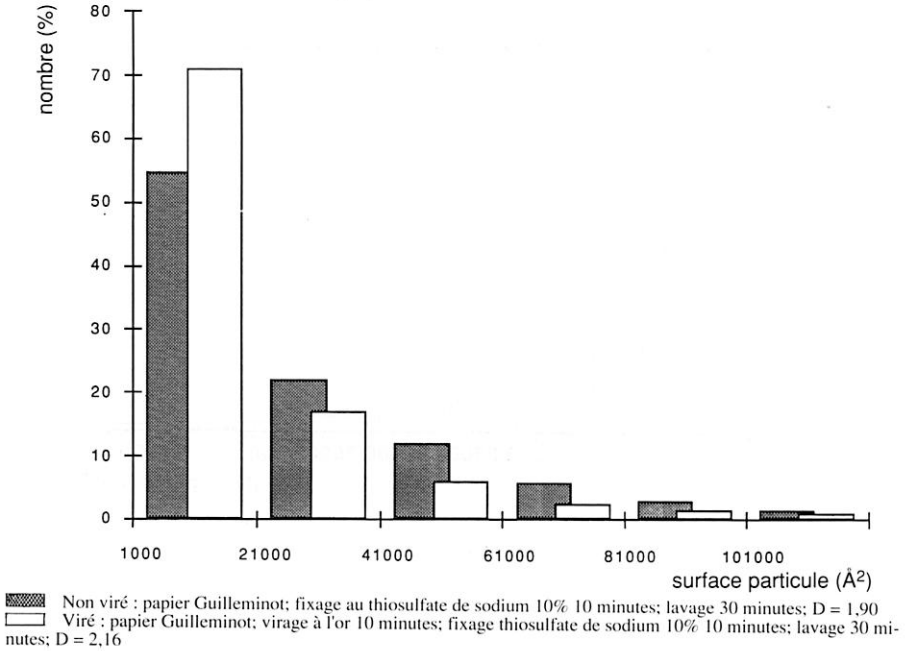
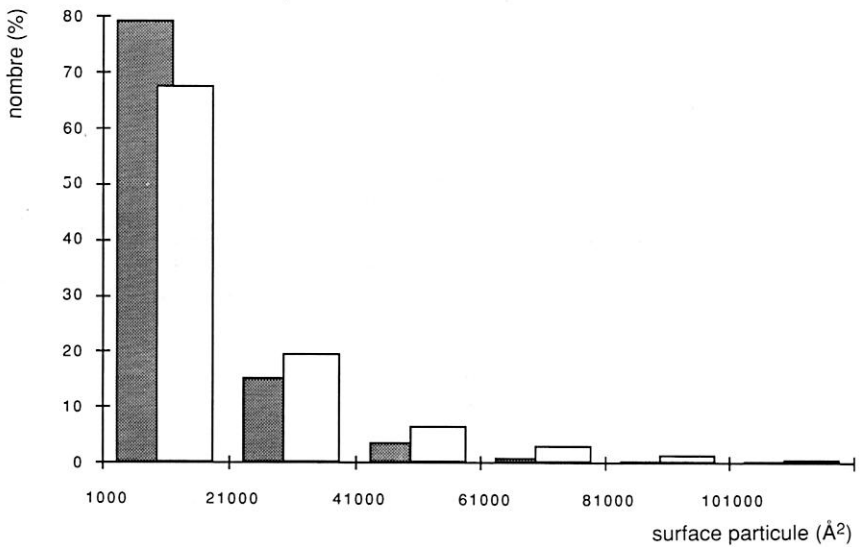


Figure 11

Comparaison de la fréquence de distribution des particules avant et après vieillissement à la chaleur humide



Figures 12 et 13

Influence du virage à l'or sur la répartition des particules selon le facteur type

Figure 12 : papier Guillemot; fixage au thiosulfate de sodium 10% 10 min; lavage 30 min; D = 1,90

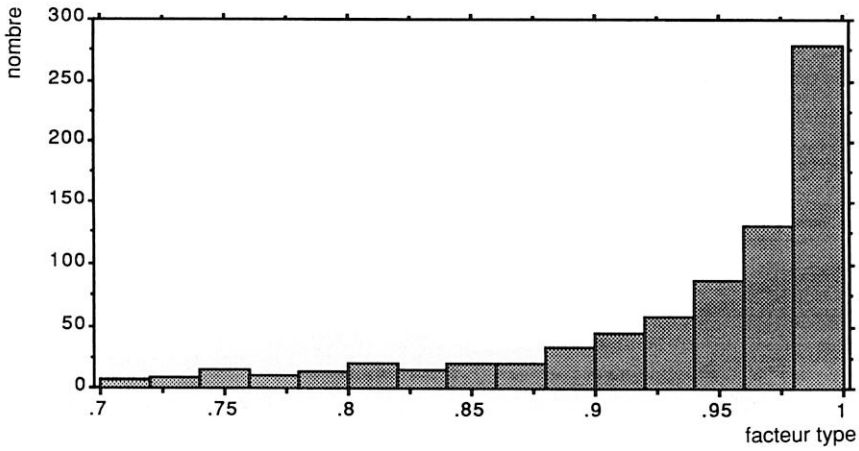
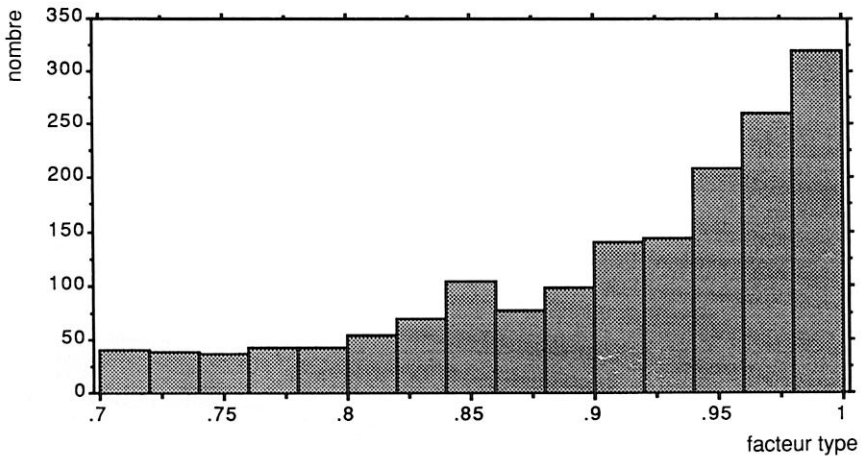


Figure 13 : papier Guillemot; virage à l'or 10 min; fixage thiosulfate de sodium 10% 10 min; lavage 30 min; D = 2,16



Figures 14 et 15

Influence du vieillissement à la chaleur humide sur la répartition des particules selon le facteur type. Papier viré à l'or

Figure 14 : papier Guillemot, viré à l'or 10 min; fixage acide 10 min; lavage écourté; D = 2,15

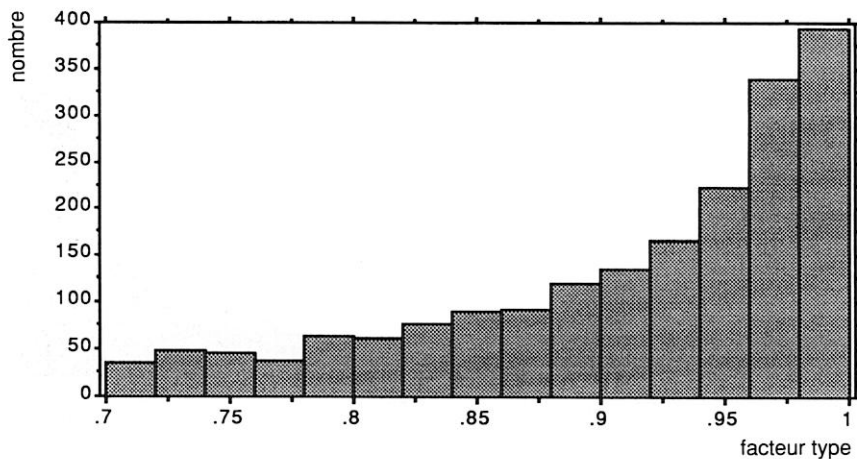
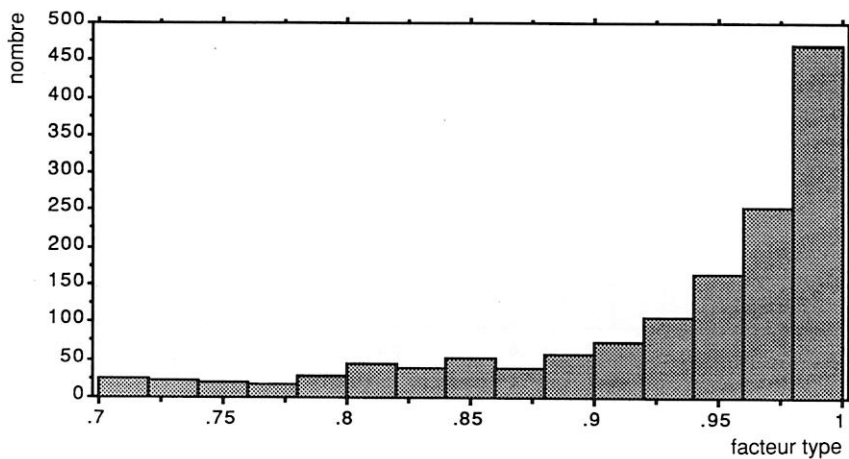


Figure 15 : idem après 31 jours; 60 °C; 70% H.R.; D = 0,46



Figures 16 et 17

**Influence du vieillissement à la chaleur humide sur la répartition
des particules selon le facteur type. Papier non viré**

Figure 16 : papier Guilleminot; fixage acide 10 min; lavage écourté; D = 1,24

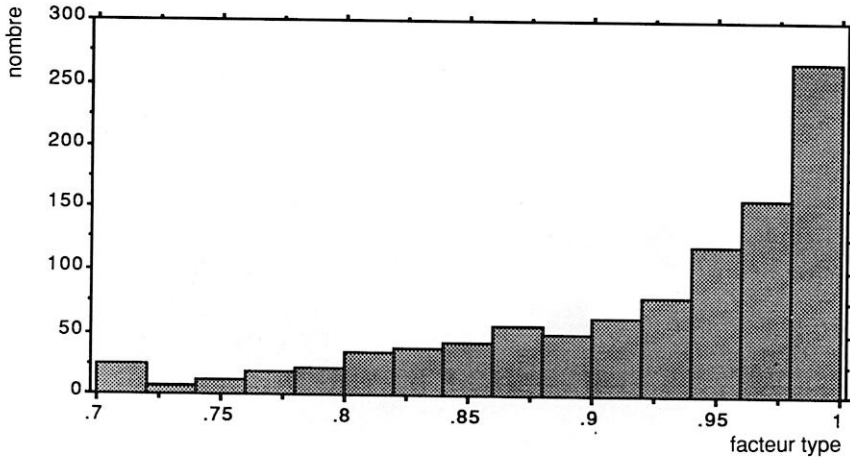
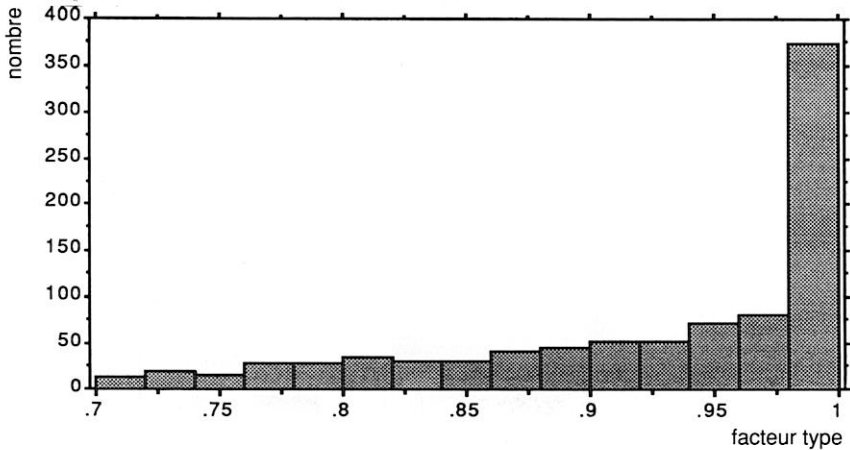
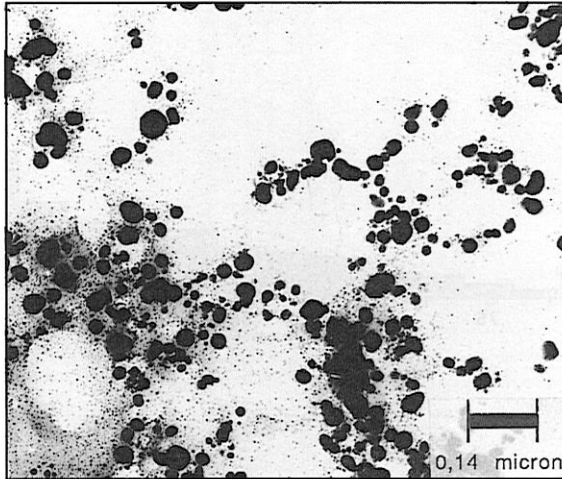
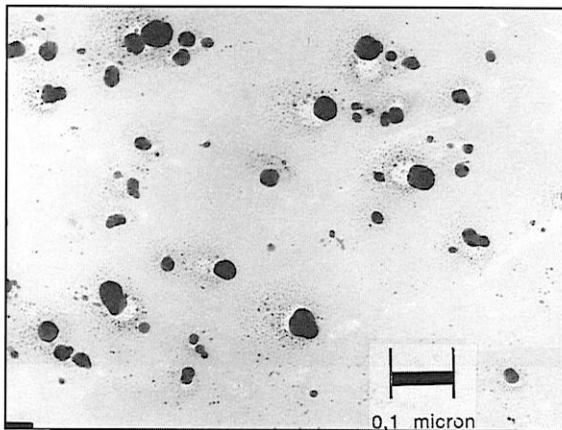


Figure 17 : idem après 31 jours; 60 °C; 70% H.R.; D = 0,65



Annexe 2**PHOTOGRAPHIES AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION**Photographies n^{os} 1 et 2**Vues au M.E.T. d'une émulsion au chlorure d'argent non fixée**

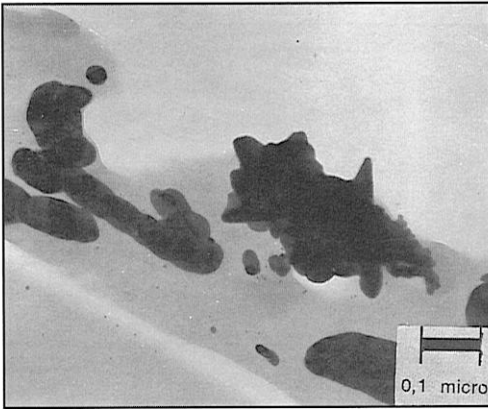
n° 1 : émulsion au gélatino-chlorure d'argent préparée sur la grille d'observation



n° 2 : émulsion au collodio-chlorure d'argent (prélèvement fait sur un papier ancien, non exposé, de marque Seltona)

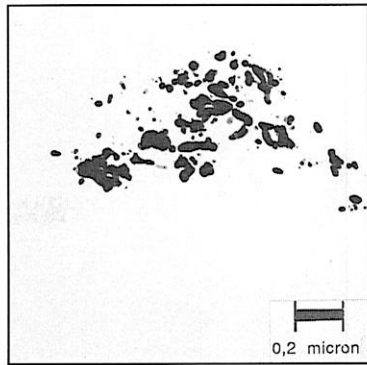
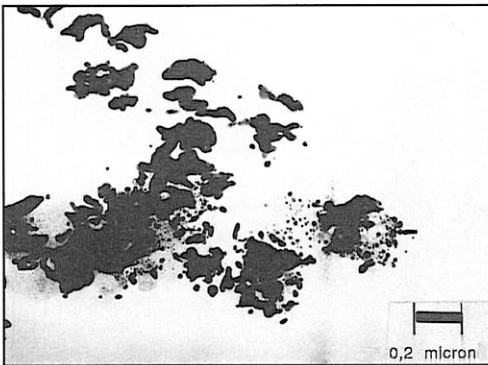
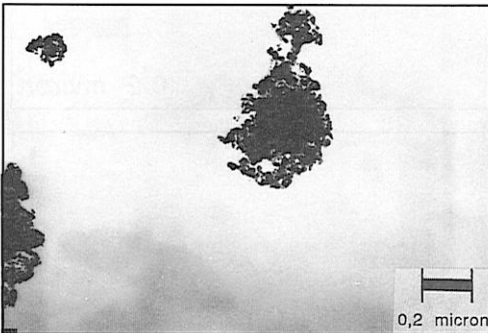
Photographie n° 3

Vue au M.E.T. du dépôt d'argent dans un négatif au collodion



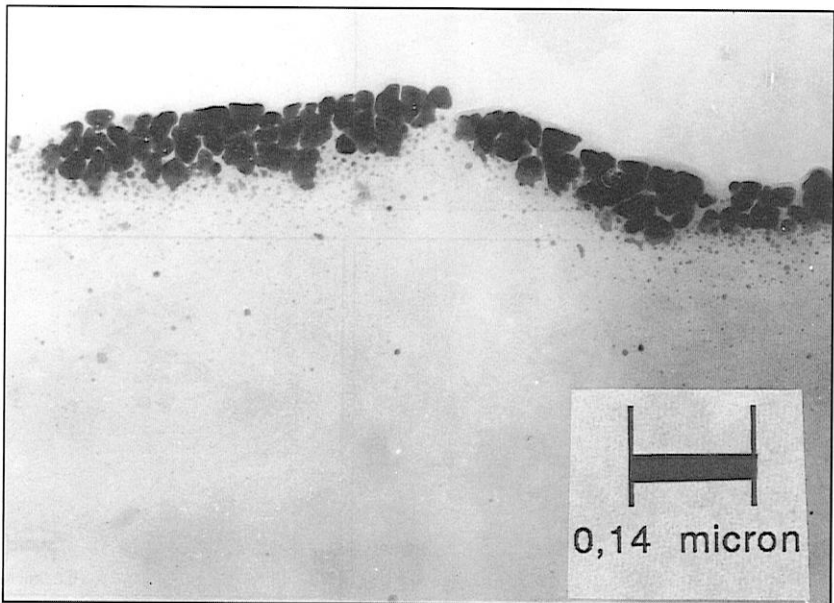
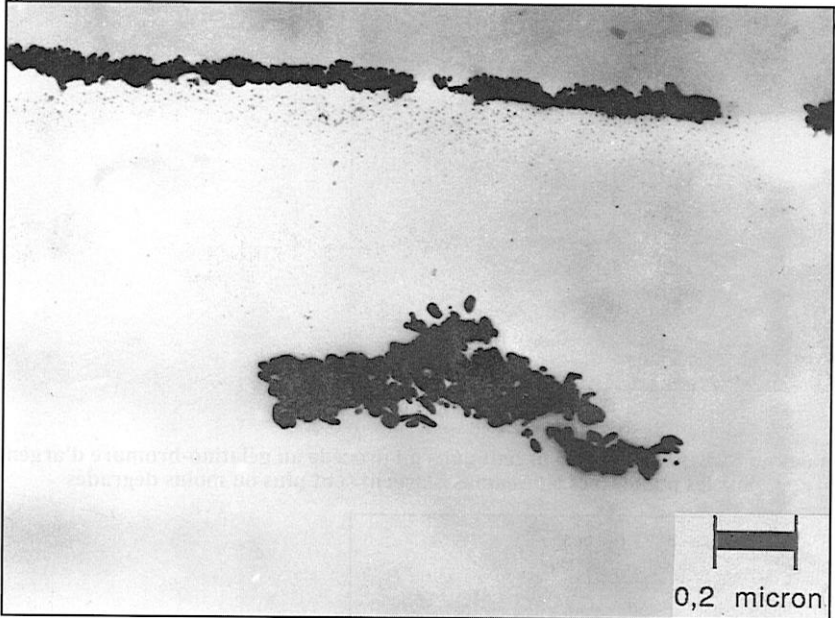
Photographies nos 4, 5 et 6

Vues au M.E.T. du dépôt d'argent dans un procédé au gélatino-bromure d'argent
Sur les photos 5 et 6 des amas d'argent sont plus ou moins dégradés



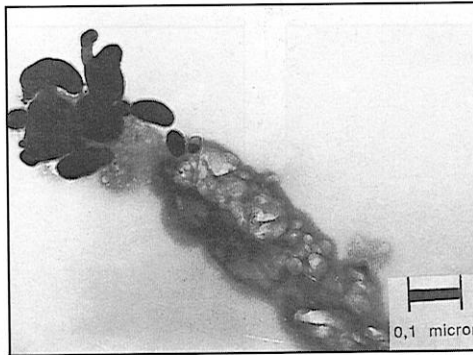
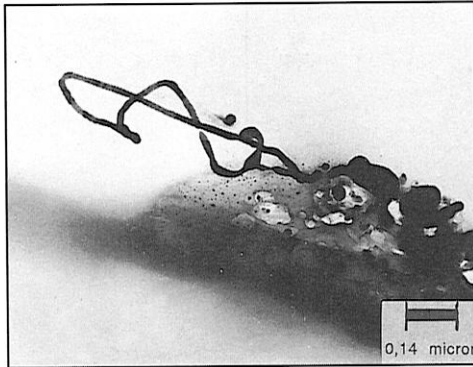
Photographies n^{os} 7 et 8

Vues au M.E.T. du miroir d'argent : c'est une couche d'argent, à la surface des négatifs ou des tirages, qui résulte de l'altération de l'image



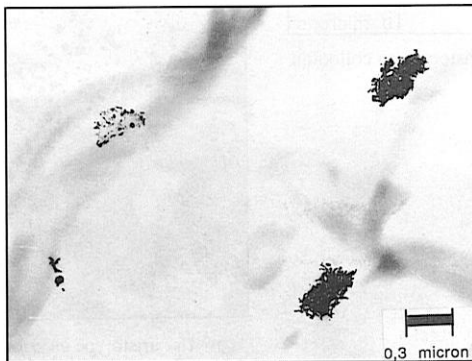
Photographies n^{os} 9 et 10

Vues au M.E.T. du dépôt d'argent dans un négatif intensifié à l'iodure mercurique
Au cours de l'observation, il se produit un réarrangement des particules

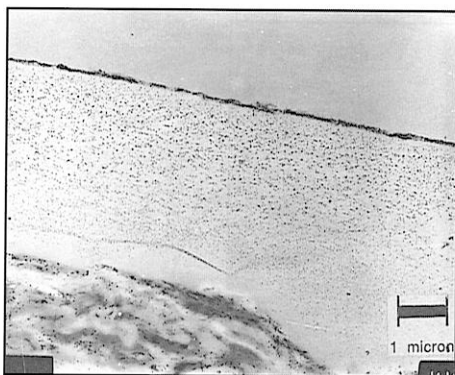


Photographie n^o 11

Vue au M.E.T. du dépôt d'argent dans une photographie moderne en noir et blanc



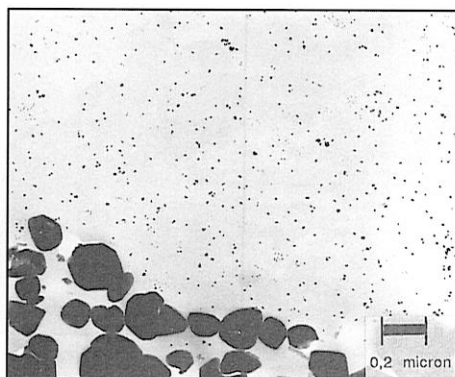
Photographies n^{os} 12, 13, 14 et 15
 Vues au M.E.T. du dépôt d'argent dans des papiers photographiques
 à noircissement direct



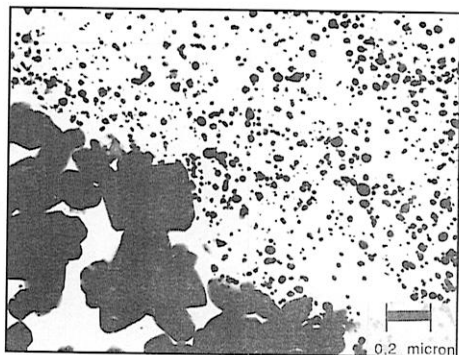
n° 12 : papier albuminé



n° 13 : aristotype au collodion

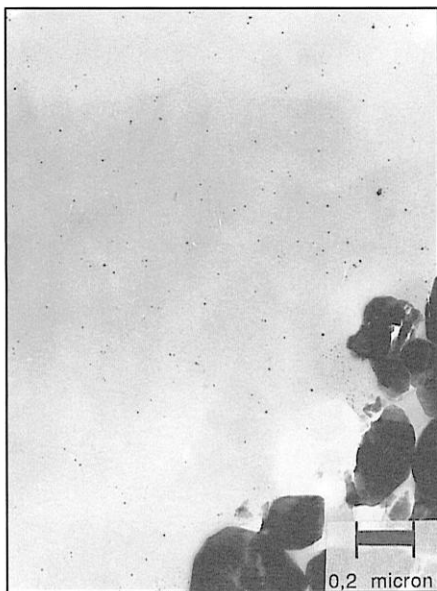


n° 14 : aristotype à la gélatine

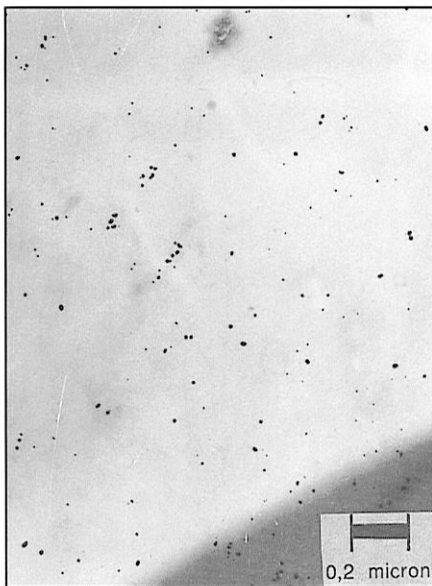


n° 15 : aristotype au collodion (papier Seltona)

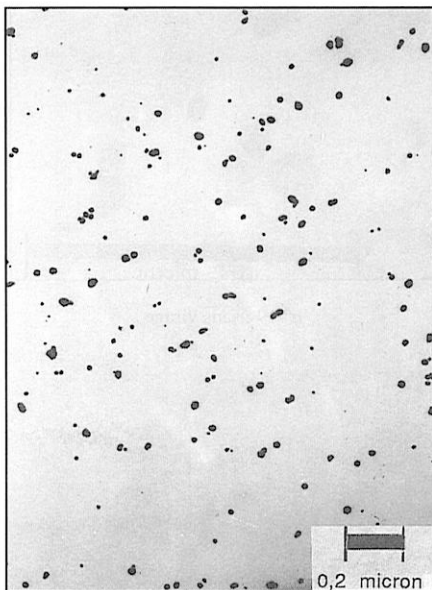
Photographies n^{os} 16, 17 et 18
Vues au M.E.T. du dépôt d'argent dans le papier citrate Guillemot
sur des plages de différentes densités



n° 16 : densité 0,16

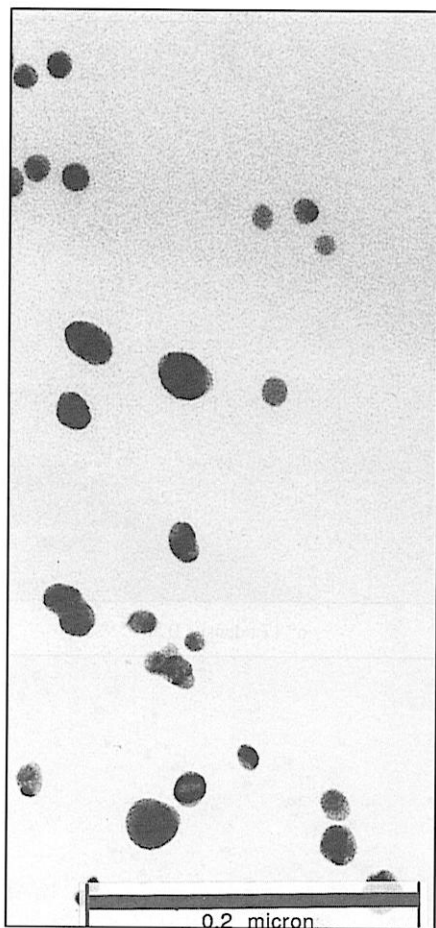


n° 17 : densité 0,52

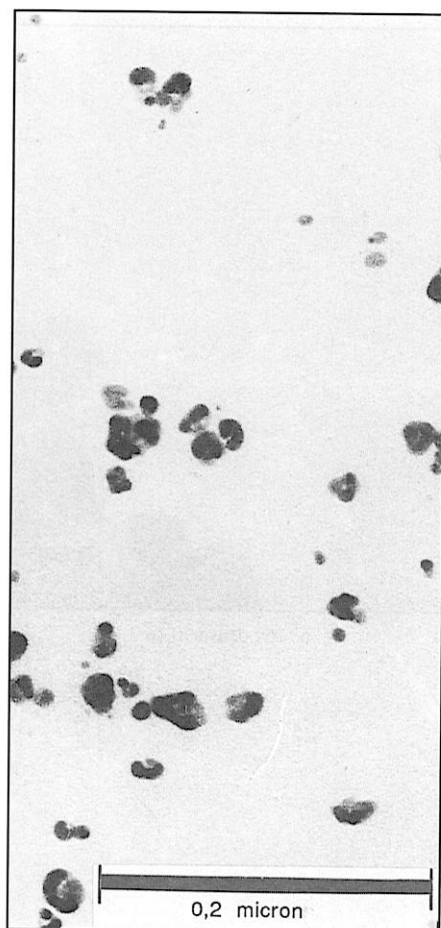


n° 18 : densité 1,89

Photographies n^{os} 19 et 20
Effet, observé au M.E.T., du virage à l'or



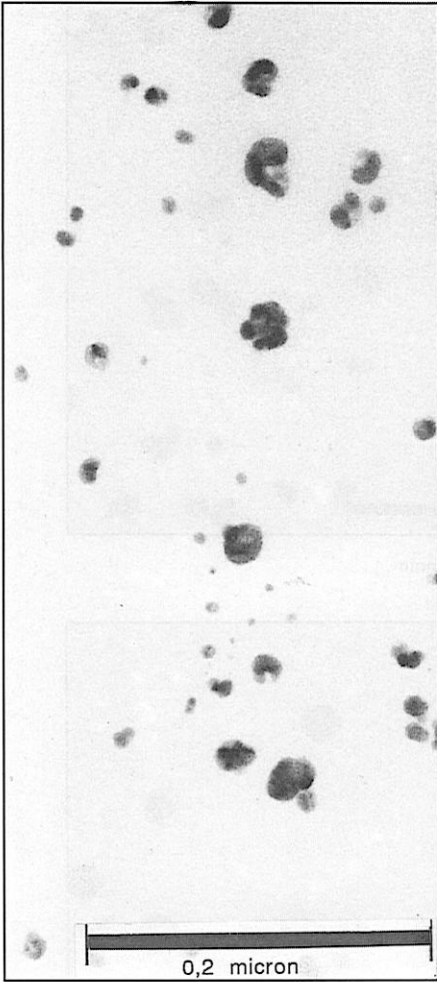
n° 19 : sans virage



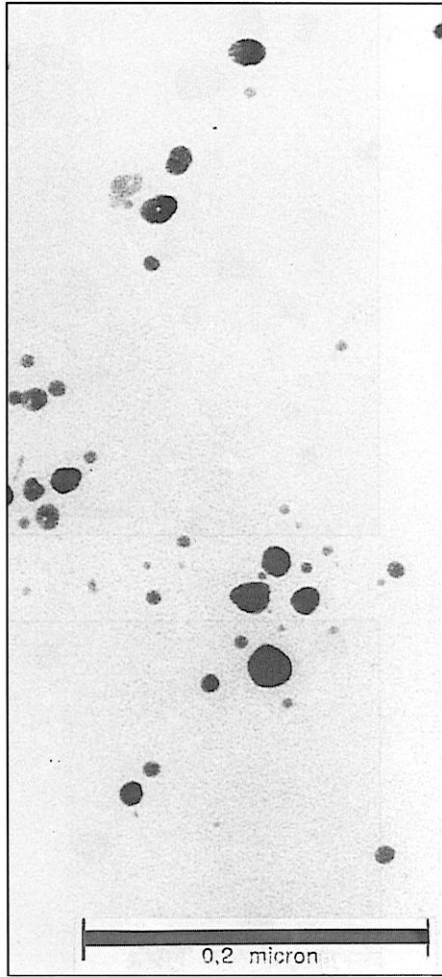
n° 20 : avec virage

Photographies n^{os} 21 et 22

Effet, observé au M.E.T., du vieillissement à la chaleur humide
sur un aristotype viré à l'or

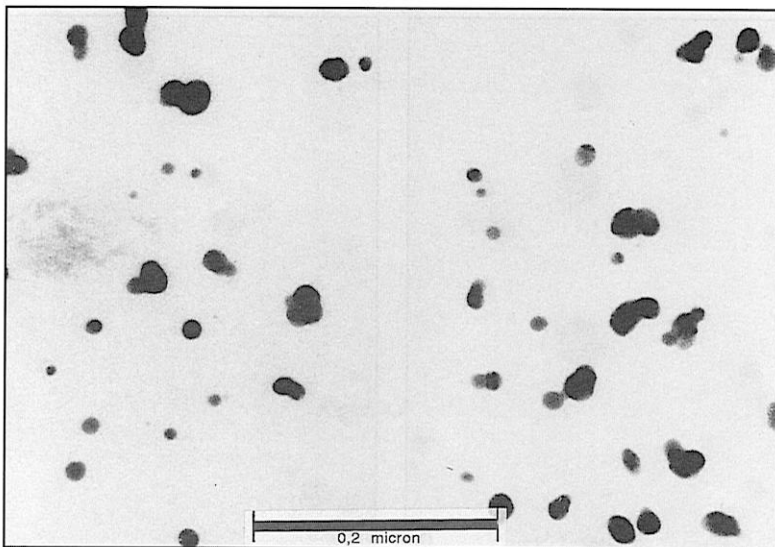


n° 21 : témoin

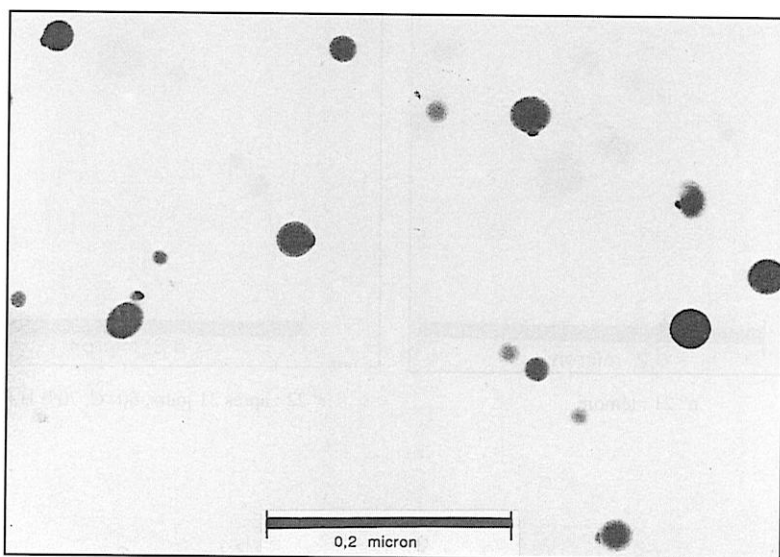


n° 22 : après 31 jours, 60 °C, 70% H.R.

Photographies n^{os} 23 et 24
Effet, observé au M.E.T., du vieillissement à la chaleur humide
sur un aristotype non viré



n° 23: témoin



n° 24 : après 31 jours, 60 °C, 70% H.R.

Annexe 3

RECUEIL DE QUELQUES MARQUES COMMERCIALISÉES AVANT 1925

C : collodion G : gélatine A.V. : autovireur

Marque	Type	Fabricant	Pays	Année
Actinos	G	Lumière	France	1906
Ancre Doro	A.V.	De Raethel	Royaume-Uni	1904
Antique Seltona	A.V.C.	De Raethel	Royaume-Uni	1908
Aristotype		Liesegang	Allemagne	1884
Auto	A.V.C.	Dr Lutcke and Arndt	Allemagne	1907
Autona	C	Rajar	Royaume-Uni	1903
Bartona	G	Rajar	Royaume-Uni	1921
Carbona P.O.P.		Griffe and sons Ltd	Royaume-Uni	1903
Casein	caséine	Oscar Wilde	Allemagne	
Casoidin	caséine	Gevaert	Belgique	1906
Celerotype	G	Blackfriars Photographic and Sensitising Company	Royaume-Uni	1891
Cello	C	Lumière	France	1908
Cello	C	Lumière	France	1908
Cellofix	A.V.	Neddermeyer	Royaume-Uni	1912
Celloidine	C	Macaire Silberman		
Celloido	A.V.	Edwardt and Co	Royaume-Uni	1907

Marque	Type	Fabricant	Pays	Année
Challenge et Artro	A.V.	Challenge Works	Royaume-Uni	1908
Citro mat		Guilleminot	France	1903
Contrasto		Neddermeyer	Royaume-Uni	1912
Doro matt		De Raethel	Royaume-Uni	1904
Enitone	A.V.G.	Thomas Illingworth and Co	Royaume-Uni	1910
Estona	A.V.G.	Criterion		
Gevaert collodion	C	Gevaert	Belgique	1910
Gevaert collodion	A.V.G.	Gevaert	Belgique	1912
Gevaert matt	C	Gevaert	Belgique	1906
Glycia		Griffon and sons	Royaume-Uni	
Goldona	A.V.G.	John J. Griffin and sons Ltd	Royaume-Uni	1906
Griffin's		John J. Griffin and sons Ltd	Royaume-Uni	1909
H		Lumière	France	1902
Hyptona	A.V.C.	Ilford	Royaume-Uni	1909
Ilo	C	Ilotype Co	U.S.A. (New Brighton)	1893
Intona	A.V.G.	Ilford	Royaume-Uni	1910
Isovireur		M.P. Mercier	France	1897
Ivoire mat		Chambry	France	1897
Ivory		Ilford	Royaume-Uni	1904
Kalona	G./C.	Aristotype Co	U.S.A.	1902
Kalona		Ilford	Royaume-Uni	1903
Kiplo	A.V.G.	Elliot and sons, Barnet	Royaume-Uni	1903
Kloro	C	Photo Materials Company's	U.S.A.	

Marque	Type	Fabricant	Pays	Année
L'Azur		Société Le Clairon	France	1899
L'Idéal		Carsault	France	1897
Lara		Maison Hélios		1906
Le Collodion		Société Le Clairon	France	1899
Le Vélo		Giroud	France	1897
Mat collodion	C	Carl Christensen and van Bosh	Allemagne	
Metella	A.V.	Guilleminot	France	1921
Neos	A.V.	Lumière	France	1909
Obernetter collodio chlorure	C	J.B. Obernetter	Allemagne	1867
Obernetter gelatino chlorure	G	Obernetter Emil	Allemagne	1885
Page croft	A.V.	Paper Company		1907
Papier à la pyroxyline argentique	C	Liebert	France	1896
Papier amidon	amidon	Marion	France	
Papier au collodion du Dr Jacoby				
Papier au nitrate d'argent	C	Van Bosch Vereinigte Fabriken photographischer Papiere	Allemagne	1896
Papier cellochlorure	amidon- dextrine	Lamy	France	1896
Papier celloidine	C	Engel Feitknech	Suisse	1896
Papier citrate	G	Lumière	France	
Papier collodion	C	Paget Prize Plate Compagny	Royaume-Uni	1901
Papier imperial	A.V.G.	Imperial		1904
Papier Lamy	G	Lamy	France	1900

Marque	Type	Fabricant	Pays	Année
Papier mat		Maison Perron		1903
Peltzer			Allemagne	1896
Phéographique		Marion Guibout et Cie		1902
Pluto matt	C	Leto Photo Materials Co	Royaume-Uni	1906
Pyroxychlorure d'argent	C	Gelhayé	France	1893
Rembrandt		Photo Sport		1903
Richmond	A.V.	Morgan and Kidd		1906
Rotary	C	Rotary Photog. Co	Royaume-Uni	1906
Rotona	A.V.C.	Rotary Photog. Co	Royaume-Uni	1907
Royal standart	G	Cadett and Neall	Royaume-Uni	1907
Seltona	A.V.C.	Leto Photo Materials	Royaume-Uni	1903
Sienna		Merville		1902
Simili platine		E. Boivin	France	1897
Simplex	G.V.C.	Paget Prize Plate Company	Royaume-Uni	1906
Solio	G	Eastman Kodak	U.S.A.	1892
Solio	A.V.C.	Kodak	U.S.A.	1903
Statista	A.V.	Ets Poulenc	France	1914
Tintona	A.V.C.	Leto Photo Materials	Royaume-Uni	
Vira	A.V.C.	Lumière	France	
Wellington	A.V.G.	Wellington and Ward	U.S.A.	1896
Wistona	A.V.	Wistoworks	Royaume-Uni	1910
Yto	G.	Anytone Ltd Kenthere	Royaume-Uni	1906
Zico	A.V.C.	Thomas Illengworth and Co.	Royaume-Uni	1904

Annexe 4

FORMULAIRE

F1

Émulsion pour papier brillant et semi-mat (102)

a) Collodion à 4%	500	g
b) Solution de chlorure de strontium 1 : 10 (dans l'eau)	3	ml
Solution de chlorure de lithium 1 : 10 (dans l'eau)	1	ml
Alcool	50	ml
c) Solution de nitrate d'argent 1 : 1 (dans l'eau)	24	ml
Alcool	50	ml
d) Solution d'acide citrique 1 : 4 (dans l'alcool)	60	ml
Alcool	25	ml
e) Solution d'huile de ricin 1 : 2 (dans l'alcool)	3	ml
Alcool	25	ml
Solution de glycérine 1 : 2 (dans l'alcool)	8	ml

Pour la préparation ajouter (b) à (a) puis dans l'ordre (c), (d) et (e).

Émulsion pour un papier mat

a) Collodion à 4%	500	g
b) Chlorure de calcium anhydre	1,5	g
Alcool	50	ml
Ether	30	ml
c) Solution de nitrate d'argent 1 : 1	30	ml
Alcool	60	ml
d) Solution d'acide tartrique 1 : 4 (dans l'alcool)	2	ml
Solution d'acide citrique 1 : 4 (dans l'alcool)	30	ml
Alcool	70	ml
e) Solution de glycérine 1 : 2 (dans l'alcool)	12	ml
Ammoniaque 25%	4	ml
Alcool	30	ml

F2

Formule de Valenta (86)

a) Eau	700	ml
Gélatine	96	g
Chlorure d'ammonium	2,8	g

b) Eau	140	ml
Acide tartrique	2,8	g
Hydrogénocarbonate de sodium	1,4	g
Alun	1,8	g
c) Eau	160	ml
Acide citrique	8	g
Nitrate d'argent	32	g

Mélanger (a) et (b) à une température entre 50 et 60 °C, puis ajouter à ce mélange la solution (c).

Formule de Trumm

a) Solution de gélatine 8 : 1	120	g
b) Solution d'acide citrique 1 : 1	15	g
c) Solution de chlorure de sodium 2 : 1	6,5	g
d) Solution de citrate de potassium 2 : 1	10,5	g
e) Solution de nitrate d'argent 2 : 1	35	g
f) Solution d'alun de chrome 1 : 10 à 1 : 1	15	g

Formule au nitrate de plomb

a) Eau à 50°C	220	ml
Gélatine	27,5	g
b) Eau	15	ml
Citrate de potassium	2,7	g
c) Eau distillée	17	ml
Nitrate d'argent	5	g
Nitrate de plomb	0,5	g
d) Eau	17	ml
Acide citrique	2,2	g
Chlorure de sodium	0,5	g
e) Alcool	10	ml

Verser (b), (c), (d), (e) dans (a).

Formule aux sels de Seignette

a) Eau (50°C)	50	ml
Gélatine	13,2	g
b) Eau (50°C)	35	ml
Acide citrique	2	g
Chlorure d'ammonium	0,5	g
Sel de seignette	5,6	g
c) Eau distillée	20	ml
Nitrate d'argent	5	g

Verser (b) dans (a), puis ajouter (c), mûrir une heure à 50 °C et ajouter 6 ml d'alcool.

F3

Formule à la caséine (90)

a) Chlorure d'ammonium	0,4 g
Citrate neutre de sodium	4 g
Caséine (dissoute dans l'eau avec 5 ml d'ammoniaque)	4 g
Eau	80 ml
b) Nitrate d'argent	7 g
Eau distillée	20 ml

Verser (b) dans (a). Pour stabiliser le papier, le plonger une fois sec dans une solution d'acide citrique à 3%.

F4

Bains de virage à l'or recommandés par Namias (89)

Thiocyanate d'ammonium	25 g
Acide tartrique	2 g
Chlorure de sodium	5 g
Solution de chlorure d'or à 1%	25 ml
Eau	1000 ml

ou

a) Thiocyanate d'ammonium	10 g
Eau chaude (distillée)	500 ml

Laisser reposer une nuit.

b) Chlorure d'or	1 g
Eau chaude (distillée)	500 ml

Pour l'usage mélanger 50 ml de (a) avec 50 ml de (b) et ajouter 900 ml d'eau.

F5

Bain de virage au platine

Eau	1000 ml
K_2PtCl_4	1 g
Acide sulfurique à 10%	50 ml

F6

Fixateurs

Eau	1000 ml
Thiosulfate de sodium	50 g
Carbonate de calcium	2 g

Tonalité bleue, légère perte de densité dans les hautes lumières

ou

Eau	1000 ml
Sulfite de sodium	10 g
Carbonate de sodium	2 g
Thiosulfate de sodium	50 g

Ton rouge, pas de perte de détails.

F7*Bain de virage-fixage à l'or*

Eau	1000 ml
Thiosulfate de sodium	200 g
Nitrate de plomb	20 g
Thiocyanate d'ammonium	20 g
Chlorure d'or solution à 1%	40 ml

F8

Développement des aristotypes (71). Pour développer un aristotype, laisser apparaître les ombres par noircissement direct, puis traiter dans un des révélateurs préconisés par Liesegang.

Formule au paramidophénol

Solution de paramidophénol à 7%	2 ml
Solution d'acétate de sodium à 20%	10 ml
Solution d'acide citrique à 10%	1 ml
Eau	50 ml

Formule à l'acide pyrogallique

Solution à 7% d'acide pyrogallique	2 volumes
Solution à 20% d'acétate de sodium fondu	6 volumes

à diluer 1 : 12

Formule à l'hydroquinone

Solution à 7% d'hydroquinone dans l'alcool	4 ml
Solution à 15% d'acétate de sodium fondu	8 ml
Eau	60 ml

F9*Test de Biuret*

On prélève un fragment d'image et on le fait chauffer dans une solution de soude à 1%. A une partie de cette solution on ajoute une goutte d'une solution de sulfate de cuivre à 1%. Une coloration violette apparaît en présence de gélatine (28).

F10*Test à la diphénylamine*

Verser doucement 90 ml d'acide sulfurique sur 10 ml d'eau en agitant sans arrêt et ajouter lentement 0,5 g de diphénylamine. Prélever sur le bord un petit fragment (1 nm²) du document et le recouvrir d'une goutte de la préparation précédemment préparée. En présence de nitrate de cellulose, une coloration bleu foncé apparaît.

F11*Virage à l'or (de Namias)*

Thiocyanate d'ammonium	25 g
Acide tartrique	2 g
Chlorure de sodium	5 g
Solution de chlorure d'or à 1%	25 ml
Eau	1000 ml

F12*Fixage basique*

Carbonate de sodium	2 g
Sulfite de sodium	10 g
Thiosulfate de sodium	50 g
Eau	500 ml

F13*Fixage acide*

Bisulfite de sodium	25 ml
Sulfite de sodium	5 g
Thiosulfate de sodium	100 g
Eau	1000 ml

F14*Virage-fixage combinés*

Thiosulfate de sodium	175 g
Thiocyanate d'ammonium	10 g
Alun	20 g
Eau chaude	1000 ml
Laisser reposer 8 jours, filtrer et ajouter :	
Solution de chlorure d'or à 1%	70 ml

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ABNEY (W.), *Instruction in photography*, 11e ed., London, Iliffe & Sons, 1905.
- (2) ABNEY (W.), "Relative spectrum sensitiveness of printing processes and a new form of silver printing", *The Photographic News*, 26 mai 1882, p. 300-301.
- (3) ANON, "A new collodio-chloride emulsion", *British Journal of Photography*, 17 avril 1903, p. 302-303.
- (4) ANON, *Agenda Lumière-Jouglà*, Paris : Librairie Gauthier-Villars, 1905.
- (5) ANON, *Aide-mémoire de la photographie*, Paris : Librairie Gauthier-Villars, 1891.
- (6) ANON, *Aide-mémoire de la photographie*, Paris : Librairie Gauthier-Villars, 1902.
- (7) ANON, "How is the image formed on P.O.P.?", *British Journal of Photography*, 15 novembre 1901, p. 722-723.
- (8) ANON, "Instability in collodio chloride prints", *British Journal of Photography*, 10 avril 1903, p. 283.
- (9) ANON, *Printing out paper*, A.G. German Patent Appl. 77, 090, 20 mars 1944.
- (10) ANON, "Spots on C.C. paper", *British Journal of Photography*, 17 novembre 1905, pp. 903-904.
- (11) ARJOMARI, *Historique de la fabrication de papier à usage photographique dans l'usine de Rives de 1890 à 1967*, rapport dactylographié, 10 p.
- (12) BAKER (H.), "The permanency of matt collodion paper", *British Journal of Photography*, 10 novembre 1905, p. 897-898.
- (13) BAKER (T.) *Photographic emulsion technique*, Boston: American photographic publishing Co, 1941.
- (14) BECQUEREL (E.), dans *Annales de physique et chimie*, 3^e série, 22, 1848, p. 332.
- (15) BENTZEN (Th.), "Emulsion and baryta coating", *British Journal of Photography*, 27 août 1926, p. 499-500.
- (16) BLANC (A.), "Sur la formule des papiers à la gélatine dits «au citrate», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1895, p. 450-453.
- (17) BOTHAMLEY (C.H.), «Les fixages et virages des papiers au gélatino-chlorure d'argent», *Photo revue*, 10, janvier 1896, p. 93.
- (18) BRIGHAM FOSTER (W.), «Collodion chloride paper», *British Journal of Photography*, 10 novembre 1905, p. 885-886.
- (19) BROWN (A.J.) "The permanency of matt collodion prints", *British Journal of Photography*, 17 novembre 1905, p. 918.
- (20) BUSBRIDGE (H.W.), "The permanency of matt collodion paper", *British Journal of Photography*, 27 octobre 1905, p. 858.
- (21) CAMPO (O.), «Procédé d'impression pour positive sur papier gélatino-chlorure (procédé dit aristotype)», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1888, p. 271-275.
- (22) CARNEGIE (D.), "The Permanency of matt collodion paper", *British Journal of Photography*, 3 novembre 1905, p. 878.
- (23) CARTERON (J.), *Les virages en toutes couleurs pour tous les papiers*. Paris, E. Mazo, 1897.

- (24) CARTIER-BRESSON (A.) *Techniques d'analyse appliquées aux photographies d'Eugène Atget conservées dans les collections de la ville de Paris*. 8th Triennial Meeting Sydney, Australia 6-11 septembre, 1987, Preprints Vol. II, p. 653-658.
- (25) CHAPMAN (Jones), «On the relationship between the size of the particles and the colour of the image», *Photographic Journal*, 51, 4 avril 1911, p. 159-174.
- (26) CLERC (L.P.), *Photography, theory and practice*, London: George E. Brown, 1930.
- (27) COLLEY et Cie (M.), «Papier sensible au collodion extensible dans l'eau», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1895, p. 427.
- (28) COLLINGS (V.) et YOUNG (F.J.), «Improvements in some tests and techniques in photograph conservation», *Studies in Conservation*, 21, n° 2, 1976, p. 79-84.
- (29) DAVANNE (A.) et GIRARD, *Recherches théoriques et pratiques sur la formation des épreuves photographiques positives*, Paris: Librairie Gauthier-Villars, 1864.
- (30) DAVANNE (A.), *La photographie*, Paris : Librairie Gauthier-Villars, 1886, Reprint, New York: AmoPress, 1979.
- (31) DAVENPORT (W.S.), «The permanency of matt collodion prints», *British Journal of Photography*, 1 décembre 1905, p. 957.
- (32) De T., «Conservation, tirage, virage et collage du papier et des épreuves au collodio-chlorure d'argent dit «papier à la celloïdine», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1892, p. 636-638.
- (33) DEBRUN (M.), «De l'altération des photocopies sur papier au gélatino-chlorure d'argent, notamment sur le papier au citrate d'argent», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1895, p. 305-306.
- (34) DECK (C.), «The permanence of photographic prints as tested by tropical climates», *British Journal of Photography*, 13 avril 1923, pp. 222-223.
- (35) DECK (N.C.), «Stability of photographic prints», *Bulletin de la Société française de photographie*, 12, 1925, p. 384-385.
- (36) DRAGO (F.J.) et LEE (W.E.), «Review of the effects of processing on the image stability of black and white silver materials», *Journal of imaging technology*, 12, n° 1, 1986, p. 57-65.
- (37) DYBVIK (H.T.) et THOMPSON (T.R.), «High speed print-out emulsions», *Photographic Engineering*, 5, n° 2, 1954, p. 127-132.
- (38) EDER (J.M.), *Formules, recettes et tables pour la photographie et les procédés de reproduction*, Paris : Librairie Gauthier Villars, 1900.
- (39) EDER (J.M.), *Ausführliches Handbuch der Photographie*, 4, Part 1 : «Die photographischen Kopierverfahren mit Silbersalzen (Positive Prozeß) und die photographischen Roh und Baryt Papiere». Neu bearbeitet F. Wentzel, Halle a.S.: Knapp, 1928.
- (40) EDER (J.M.), *History of photography*, New York: Columbia University Press, 1945.
- (41) EDER (J.M.), *Ausführliches Handbuch der Photographie*, 3, Part 1: «Fabrikation photographischer Platten, Filme und Papiere und ihre maschinelle Verarbeitung». Neu bearbeitet F. Wentzel, 3e ed, Halle a.S.: Knapp, 1930.
- (42) EMMERICH (G.H.), *Werkstatt des Photographen ein Handbuch für Photographen und Reproduktionstechniker*. Wiesbaden : Verlag Otto Nemnich, 1904.
- (43) EWING (Geo), *A Handbook of photography*, 2e ed., Calcutta: W. Thacker & C° Editeur, 1909.

- (44) FERGG (B.), "Untersuchungen über Einfluss der Verschiedenen Komponenten von Photographischen Auskopieremulsionen auf die Bildentstehung", *Zeitschrift für wissenschaftliche photographie*. Leipzig, 1957, p. 24-54.
- (45) FORMSTECHE (F.), «Ageing phenomena in printing out paper», *Photographische Industrie*, 1922, pp. 971-972; 1923, pp. 7-8.
- (46) FORMSTECHE (F.), "Ageing phenomena of printing out paper (III) Phenomena which are manifested on toning», *Photographische Industrie*, 1922, p. 211.
- (47) FORMSTECHE (F.), "Cause and prevention of bronzing in the printing out process", *Photographische Industrie*, 1925, p. 347-349.
- (48) FORMSTECHE (F.), "Colour-changes in fixing a print out image", *Photographische Industrie*, 1921, p. 590-591.
- (49) FORMSTECHE (F.), "The Alkaline fixing bath in the printing out process", *Photographische Industrie*, 1924, p. 855.
- (50) FORMSTECHE (F.), "The Green filter in the printing out paper", *Photographische Industrie*, 1925, p. 1413.
- (51) FORMSTECHE (F.), "The Influence of light and moisture on the printing out paper", *Camera* (Luzern), 2, 1923, p. 47, 50.
- (52) FORMSTECHE (F.), "The Principles of toning with the noble metals", *Camera* (Luzern), 3, 1924, p. 100-103.
- (53) FORMSTECHE (F.), "The Yellow filter in the printing out process", *Photographische Industrie*, 1925, p. 133, 134.
- (54) FORMSTECHE (F.), "The Yellowing of printing out paper and means for its prevention", *Camera* (Luzern), 4, 1926, p. 291-293.
- (55) FORMSTECHE (F.), "Working with old printing out paper", *Camera* (Luzern), 5, 1927, p. 180-185.
- (56) GAEDIKE (J.), «Taches rouges sur les papiers mats», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1912, p. 78.
- (57) GELDMACHER (F.W.), "Collodio chloride printing by an improved method", *British Journal of Photography*, 5 février 1886, p. 83-84.
- (58) GEYMET, «Note», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1865, p. 176-178.
- (59) GLAFKIDES (P.), «Chimie et physique photographique», 5e édition. Paris : Edition de l'usine nouvelle, 1987.
- (60) GLANDARD (J.), *La photographie et le cinéma d'amateur*. Paris : Librairie Larousse, 1946.
- (61) GUNTZ, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 112, 1891, p. 1212; 113, 1891, p. 72.
- (62) HANNEKE (P.), *Das Celloidin Papier*. Berlin: Verlag von Gustav Schmidt, 1897.
- (63) HANNEKE (P.), "Stability of photographic prints», *Photographische Chronik*, 45, 1938, p. 71-72.
- (64) HANSH (H.M.), *Frühe Photographien ihre Technik und Restaurierung*. Überherrn, Saar: Kabinett-Verlag Uwe Scheid, 1985.
- (65) HARKER (M.), *The Gelatin halide emulsion printing processes*. Conference at the Royal Photographic Society, England, 1974.
- (66) HEWMOY (B.T.), "The Permanency of matt collodion paper», *British Journal of Photography*, 3 novembre 1905, p. 878.

- (67) HUTINET et LAMY, *Procédé de préparation d'un papier photo gélatino bromuré, chloruré, ioduré en vue d'obtenir des épreuves brillantes*. Brevet français n° 142141 du 5 avril 1881.
- (68) HUTINET et LAMY, *Émulsion au gélatino-chlorure d'argent*. Brevet français n° 162166 du 16 mai 1884.
- (69) JOUAN (P.), *Formulaire photographique*. Paris : Charles Mendel, 1926.
- (70) KODAK, *Light sensitive material print out emulsions*. Kodak, Ltd, B.P. 504, 176.
- (71) LEGROS (V.), *L'aristotypie*. Paris : Société d'édition scientifique, 1897.
- (72) LIESEGANG (P.E.), *Der Silver-Druck*. Düsseldorf: Liesegang's Verlag, 1884.
- (73) LIESEGANG (P.E.), «L'aristotypie ou le tirage au collodio-chlorure d'argent», *Le moniteur de la photographie*, 1885, p. 124-125.
- (74) LONDE (A.), *Aide-mémoire pratique de photographie*. Paris : J.B. Baillière et fils, 1897.
- (75) LUMIÈRE (A. et L.), SEYEWETZ (L.), «Sur les réactions qui se produisent dans les solutions utilisées pour le virage et le fixage combinés des épreuves sur papier au chlorocitrate d'argent et sur la théorie de cette opération», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1902, p. 391-403.
- (76) LUMIÈRE (A.) et Fils, Procédé pour l'obtention d'émulsion photographique donnant des couches mates. *Brevet français n° 296478* du 20 janvier 1900.
- (77) LUMIÈRE (A.) et (L.), SEYEWETZ (L.), «Sur l'altération des épreuves positives imprimées sur papier au chlorocitrate d'argent et virées et fixées en une seule opération», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1902, p. 409-417.
- (78) LUMIÈRE (A.) et SEYEWETZ (L.), «Contribution à l'étude du rôle de l'acidité dans le virage au platine et à la détermination de la composition des images virées», *Agenda Lumière-Jouglu*. Paris : Librairie Gauthier-Villars, 1914, p. 442-446.
- (79) LUMIÈRE (A.) et SEYEWETZ (L.), «Sur l'altération des images imprimées sur papier au chlorocitrate d'argent et fixées en une seule opération», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1908, p. 481-483.
- (80) LUMIÈRE (A.) et SEYEWETZ (L.), «Sur l'emploi du sélénium comme succédané dans les virages des papiers à noircissement direct», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1924, p. 79-80.
- (81) LUMIÈRE (A. et L.), «Sur une nouvelle méthode photographique permettant d'obtenir des préparations sensibles noircissant directement à la lumière et ne contenant pas de sels solubles», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1905, p. 520-523.
- (82) LUND PERCY, «Papier autovireur», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1900, p. 334.
- (83) LUTHER (R.), *De l'état actuel de nos connaissances sur la nature de l'image latente* (p. 97-106). Ve congrès international de photographie, (Bruxelles 1910). Compte rendu, procès-verbaux, note et documents. Bruxelles : Etablissements Emile Bruyant, 1912.
- (84) MACLEAN (Hector), *Photoprinting*, 2e ed. Londres : 1904.
- (85) MATHET (L.), *Dictionnaire de chimie photographique*, 2e ed. Paris : Charles Mendel, 1901.
- (86) MEIDINGER (W.), *Die Theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse*. Wien: Verlag von Julius Springer, 1932.
- (87) MERCIER, *Virages et fixages*. Paris : Gauthier Villars, 1892.
- (88) MIE (G.), dans *Annalen der Physik*, 25, 1908, p. 377.

- (89) NAMIAS (R.), «Considérations et recherches théoriques et pratiques sur la fixation d'or et de platine sur les images photographiques à l'argent», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1910, p. 311-312.
- (90) NAMIAS R., "Sulla preparazione da se stessi di carte et cartoline sensibili a stampa diretta", *Bulletin de la Société française de photographie*, 1920, p. 38-40.
- (91) NAMIAS (R.), *Considérations et recherches d'ordre théorique et pratique sur le virage à l'or et le virage au platine des épreuves photographiques*. V^e congrès international de photographie (Bruxelles 1910). Compte rendu, procès-verbaux, notes et documents, p. 332-344, Bruxelles : Établissements Emile Bruyant, 1912.
- (92) POURADIER (J.) et MAILLIET (A.M.), "Conservation des documents photographiques sur papier. Influence du thiosulfate résiduel et des conditions de stockage», *Science et Industries photographiques*, 2^e série, 36, 2-3, février-mars 1965, p. 29-42.
- (93) REILLY (J.M.), *The albumen and salted paper book*. Rochester (N.Y.): Light Impressions Corporation, 1980.
- (94) REILLY (J.M.) et al. "Image structure and deterioration in albumen print", *Photographic Science an Engineering*, 28, 4, juillet-août 1984, p. 166-171.
- (95) REISS, «Préparation d'un papier à la gomme arabique et au nitrate d'argent», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1904, p. 521-526.
- (96) REMPEL (S.), *L'analyse et la restauration chimique des matériaux photographiques*. Actes du colloque "Conservation et restauration du patrimoine photographique», Paris Audiovisuel, Paris 1985, p. 97-100.
- (97) SALMON (P.R.), "The Modern history and manipulation of self-toning papers», *British Journal of Photography*, 9 décembre 1921, p. 730-733.
- (98) SCHAUM (L.) and LANG (H.), "The colour of photochloride and of colloidal silver», *Kolloid Zeitschrift*, 28, 1921, p. 243.
- (99) SHENTON (W.), "The permanency of matt collodion prints», *British Journal of Photography*, 24 novembre 1905.
- (100) SWAN (A.), "Photographic print collection", *Library Trends: conservation of library materials*, 30, n° 2, 1981, p. 267-296.
- (101) TAMURA (M.) et al. "Internal photolytic silver in silver chloride". *Bul. Soc. Sci. Phot. Japon*, 15, n° 12, 1968, p. 38, 39.
- (102) TRUMM (A.), "Die Herstellung photographischer Papier", *Erzeugung und Prüfung Lichtempfindlicher Schichten Lichtquellen*. Wien: Verlag von Julius Springer, 1930, p. 280-313.
- (103) TRUTAT (E.) *Les épreuves positives sur papier émulsionné*. Paris : Gauthier Villars, 1896.
- (104) VASSY (A.), *Fondements théoriques de la photographie*. Paris : Édition de la Revue d'optique, 1953.
- (105) WALL (E.J.), *Photographic facts and formules*. Chapman & Hall, LTD 1927.
- (106) WEIGERT (F.), "Photochemistry of silver compounds", *Ber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin*, 39, 1921, p. 641-650.
- (107) WEIGERT (F.), "The Einstein photochemical equivalent law", *Physikalische Zeitschrift*, 22, 1921, p. 674-676.
- (108) WENTZEL (F.), "Cracking of collodion films», *Photographische Industrie*, 1925, p. 87.

- (109) WENTZEL (F.), *Die photographish chemische Industrie*. Dresden: Verlag von Theodor Steinkopf, 1926.
- (110) WENTZEL (P.), *Memoirs of a photochemist*. Philadelphie: L.W. Siple editor (19?).
- (111) WEYDE (E.), SCHAUM (G.), STRACKE (W.), *Print out emulsion*. Ger. P. 899,586, 1er mai 1951.
- (112) WHARTON (Simpson), «Sur une nouvelle méthode de tirage et sur la préparation et l'emploi du collodio-chlorure d'argent», *Bulletin de la Société française de photographie*, 1865, p. 151-157.
- (113) WOODBURY (E.), *Aristotype and how to make them*. New-York: The Scovil & Adams company, 1893.
- (114) WOODBURY (E.), *Gelatino-chloride printing out paper*. London: Hazel, Watson & Viney L.D., 1891.
- (115) WOODBURY (E.), *The Encyclopaedic dictionary of photography*. New-York: The Scovil & Adams company, 1898.
- (116) ZEMP (R.R.), *Studien über Silberazid Gelatine Emulsionen*. Grenchen: Buchdruckerei "Schmelzi", 1953.

