

Petit Traité des Sels de Fer

(fragments)

suivi d'une recette illustrée
pour fabriquer son oxalate ferrique

Jean-Claude Mougin

Petit Traité des Sels de Fer

(fragments)

suivi d'une recette illustrée
pour fabriquer son oxalate ferrique

Petit traité

(fragments)

◆ des preuves de l'existence de Dieu

« Sodium sulfite proves the existence of God » affirmait Bob Schwalberg, photographe de grand renom et grand amateur de révélateurs sophistiqués, car sans conservateur pas de révélateur, pas de révélation et donc pas de preuve de la divinité.

Sans doute Niepce aurait-il prouvé l'existence de Dieu par le bitume de Judée, le natron avec lequel on embaumait les morts, Talbot par l'iodure de potassium, Herschel par l'hyposulfite de soude, Frederick Scott Archer par le collodion, Poitevin par la gélatine, enfin Willis l'inventeur du platinotype en aurait-il apporté la preuve par l'oxalate ferrique. C'est à cette dernière preuve, que nous allons contribuer.

◆ vivent donc la sidérotypie, et les sidérotypistes

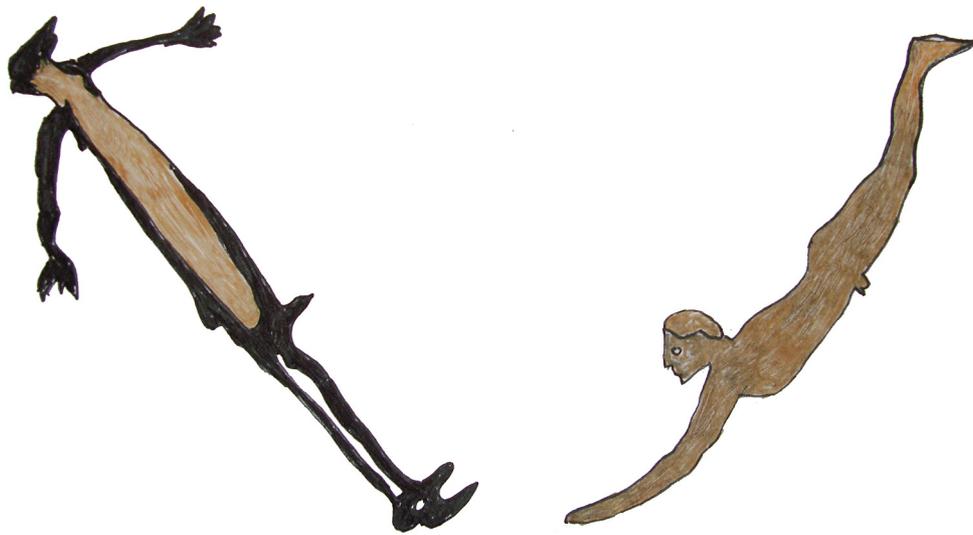
Nous devons à Hershel le grand physicien et astronome, ami de Talbot, l'invention du terme de sidérotypie, du grec « sideros », pour désigner la production d'images à partir de sels de fer, et c'est donc de sidérotypie que nous allons parler dans ce petit traité...

◆ sidérotypé et naissance de l'homme

Lorsqu'il apparaît il y a 30.000 ans, l'*homo sapiens sapiens*, réalise sa toute nouvelle existence par des manifestations religieuses et artistiques. Les premiers signes qu'il nous adresse à travers les âges sont ces mains négatives ou positives qu'il dépose dans la grotte Chauvet, dans celles de Pech Merle, de Cosquer, de Cueva de Las Manos Pintadas en Argentine et d'autres lieux partout dans le monde. Déjà la fascination des ocres rouges, la connaissance que l'homme acquiert des oxydes de fer dont la couleur se modifie par l'effet du feu, lui donnant toute une palette de couleurs, fait de lui un *homo spectator*, un homme qui fabrique de l'art et regarde des images dans lesquelles il découvre les interrogations de sa propre existence. Ainsi comme le dit René Char : « m'apparaît dans la frise de Lascaux , mère fantastiquement déguisée, la Sage aux yeux pleins de larmes ».

L'homme du puits de Lascaux à la tête d'oiseau et au sexe dressé, tout comme le bison perdant ses tripes, tous deux déjà figés dans la mort, sont faits de ces ocres qui sont des oxydes de fer diversement colorés. 18 000 ans plus tard le plongeur de Paestum, dans sa gracieuse chute vers le rien, le sexe au vent est fait des mêmes matériaux.

Depuis toujours l'homme est dans l'âge du fer.



◆ oxydes de fer et couleurs

L'ocre rouge, ou rouge de Mars, celui dont s'enduisent les guerriers Yanomami, descendants des Guarani, ces hommes nouveaux « sans foi, ni roi, ni lois », à ce que nous dit Montaigne, est un oxyde de fer rouge. Parmi ces ocres rouges, plus rouges encore sont le rouge vénitien, le rouge indien, le rouge anglais.

Par cuisson ces ocres donneront un « jaune de Mars », celui qu'aimait tant Poussin. Il peut devenir bleu ou violet quand on lui ajoute un polysulfure. Si l'on pousse la calcination, l'on obtiendra une terre de Sienne brûlée. Sienne brûlée, rouge de Pouzzoles, d'Ercolano, de falun, rouge Van Dyck, ocre de chair, macra, bol d'Arménie, autant de noms autant de couleurs qui vont du rouge vif au noir sombre. Plongez dans un Caravage, dans un Rembrandt, vous voyagerez dans un *Colorado* provençal, dans lequel se dressent, parmi les pins maritimes, des massifs oxydés aux multiples couleurs, jaune de mars, rouge vénitien, sienne brûlée...

Et puis partout la rouille, qui n'est qu'un hydrate de fer, ronge nos voitures, nos balcons, nos super tankers, nos tanks, toute cette ferraille dont on a fait notre civilisation mécanique, celle d'avant les computers, qui eux s'oxydent mais par évanesence, d'une façon quasi gazeuse, et qui comme les enfants atteints de « progeria » vieillissent puis meurent avant l'âge.

Et pourtant c'est de cette rouille que va naître la liqueur aux reflets d'émeraude, qui est pour le sidérotypiste comme un Saint Graal, sa pierre philosophale.

◆ « nigredo », noir plus noir que le noir

Dans l'alchimie, les procédés photographiques ont sans doute quelque chose à voir avec le grand Œuvre, la matière primordiale passe par quatre états. Elle passe d'abord par l'état de noirceur « *nigredo* », à celui de l'argent, du blanc, « *albédo* » pour aboutir finalement à l'œuvre au rouge « *rubedo* » d'où naîtra la pierre philosophale. Cette « pierre » est une substance capable de réaliser la transmutation de métaux vils en or ou autres métaux précieux.

Tous les procédés aux sels de fer semblent réaliser ce programme, même s'il ne s'agit pas de transmutation, mais plutôt de révélation. Le sel de fer fournit l'image, les sels d'or, d'argent, de platine, d'uranium, transforment l'image en fer en image en or, en argent, voire en fer, et ce sont les chrysotypes, les kallitypes, les platinotypes, les palladiotypes, les cyanotypes et bien d'autres : l'argentotype de Herschel, la chromatic photo de Mercer, le Philipson's process, le Pellet print, le sépiaplatinotype de Willis, le ferrogallic process de Colas, le printout platinum de Piz zighelli, ancêtre du ziatype de Bostick et Sullivan, le Van Dick de Arnt et Cross, le Nakahara's process, l'aurotype de Jarman, le statista print de Willis auxquels il faut ajouter les procédés contemporains, le ziatype déjà cité, le new chrysotype de Mike Ware, son new platinum, son new cyanotype, son argyrotype.

(cette liste est donnée par Mike Ware in « Gold in Photography » et sans doute reste-t-elle incomplète !)

◆ sels de fer et pharmacie

A la suite de l'invention du calotype par Fox Talbot et le succès qu'il allait rencontrer, au point de supplanter le daguerréotype et devenir le prototype de la photographie moderne : un négatif unique et la possibilité de le multiplier sous forme de positifs, on s'aperçut rapidement que la nouvelle image posait des problèmes de conservation, d'où l'idée de trouver des substituts au nitrate d'argent parmi les métaux nobles comme l'or et le platine, plus tard le palladium. Après les essais décevants de Obererriener (1780-1849) et ceux de Hunt (1844) sur la sensibilité des sels de platine, il faudra attendre Sir John Herschel pour que soit utilisée de façon convaincante la sensibilité des sels de fer dans ses premiers chrysotypes. Son intérêt s'est porté sur le citrate de fer ammoniacal, qui était une substance nouvelle en 1842, et qui était utilisée en pharmacie comme fer tonique. Herschel lui-même a consulté à Londres le Dr Watson pour des maux d'estomac et celui-ci lui a prescrit en date du 29 Septembre du *Ferric Ammonio Citratis*. Faut-il voir dans ce dernier usage la cause du désintérêt qu'Herschell a toujours montré à l'oxalate ferrique, qui lui, ne semble avoir des qualités thérapeutiques !

◆ oxalate ferrique ou comment faire de l'oseille (*oxalis*)

Willis en 1873 sera celui qui mettra au point le procédé fer/platine mais rempardé de patentes telles que le procédé ne pouvait être utilisé qu'industriellement et contre royalties, c'est ainsi que des papiers platine puis palladium, puis *statista* ont été commercialisés jusqu'en 1930.

◆ deux francs-tireurs Pizzighelli et Hübl

Le premier était capitaine, le second baron et lieutenant, tous les deux officiers de l'armée autrichienne. Heureuse époque donc, où des officiers entre deux manœuvres pouvaient s'adonner à des travaux de chimistes amateurs. Toujours est-il qu'ils ont mis au point une méthode manuelle de platynotypie dans un ouvrage « La Planotypie » ouvrage couronné par le prix Voigtländer, à savoir une médaille d'or d'une valeur de 100 ducats.

Malgré les foudres de la Platinotype Company, cet ouvrage bientôt traduit en anglais et en français est devenu la bible des sidérotypistes, au point que c'est à lui qu'a eu recours Georges Tice quand dans les années 70 il a remis le procédé à la mode.

En français la revue suisse Camera donnait dans son numéro de février 1979 une description complète du procédé par Carlos Richardson. Un premier traité complet était offert par Nancy Rexroth dans un ouvrage publié sous forme de polycopié aux Editions Violet Press, Yellow Springs, en 1977. L'aventure de la renaissance des procédés aux sels de fer pouvait commencer.

En diffusant le matériel nécessaire à ces procédés, tout en travaillant à la mise au point d'un nouveau procédé, le Ziatype, Bostick et Sullivan allaient assurer le succès et la diffusion de ces procédés qui sont devenus alternatifs pour ne pas dire subversifs face à la domination des procédés digitalisés.

« Tous à vos écrans » tel est le slogan du nouveau Big Brother. Tous à vos pinceaux et à vos lampes à bronzer, tel est le slogan des nouveaux révoltés.

Comme jadis circulaient sous le manteau diverses formules de cocktails Molotov, c'est ici que va vous être dévoilée la fabrique traditionnelle mais particulièrement efficace d'un oxalate ferrique à l'ancienne.

La fabrique

◆ l'oxalate ferrique kit ou pas kit

Sont aujourd'hui en concurrence deux façons de se procurer de l'oxalate ferrique, soit l'acheter en poudre ou en solution toute préparée, chez Bostick et Sullivan ou Artcraft, soit utiliser un oxalate ferrique de sa fabrication. La façon la plus simple est de suivre la procédure donnée par Pierre Brochet lors d'un stage au Musée Niepce en mars 1983 et reproduite dans l'ouvrage « Palladium » en téléchargement sur le site « galerie-photo.com » (http://www.galerie-photo.com/platine-palladium_cours-2007.html). Malheureusement cette procédure demande l'utilisation d'hydrate de fer, produit que vendaient tous les grands labos, et qui aujourd'hui a disparu de tous les catalogues ; d'où la nécessité de fabriquer soi-même cet oxalate ferrique.

◆ analyse comparée des deux oxalates ferriques B&S et oxalate ferrique Pizzighelli et Hübl.

Avec un même négatif, une charte Stouffer 4X5, un même papier Crane's A811, une même technique d'étendage et de séchage : 2 mn d'étendage au pinceau, 5 mn de repos, 3 mn de séchage, sèche-cheveux recto, verso, exposition de 15 mn aux UV. Développement « one shoot » 60 cc de citrate de soude à 11° plus 2 gouttes de Bichromate à 4%, clarification à l'acide oxalique à raison de 2 cuillères à soupe pour 10 l d'eau.



On peut constater sur cette image que la gradation est approximativement la même, par contre la densité des noirs comporte des différences notoires que l'on peut mesurer au densitomètre, même si sur la reproduction cette différence n'est pas visible.

◆ mesure des plages au densitomètre par transmission, le 0 fait sur le blanc du papier.

	OxFe Pz & Hb	OxFe B&S
1.	2.37	1.83
2.	2.05	1.58
3.	1.65	1.55
4.	1.52	1.37
5.	1.31	1.17
6.	1.08	1.01
7.	0.84	0.85
8.	0.68	0.68
9.	0.58	0.58
10.	0.38	0.41
11.	0.32	0.35
12.	0.20	0.23
13.	0.16	0.19
14.	0.07	0.08
15.	0.04	0.04
16.	0.00	0.00

◆ mesures des plages au densitomètre par réflexion.
le 0 fait sur le blanc du papier.

	OxFe Pz & Hb	OxFe B&S
1.	1.22	1.06
2.	1.19	1.08
3.	1.18	1.10
4.	1.13	1.09
5.	1.10	1.06
6.	1.04	0.98
7.	0.9	0.83
8.	0.71	0.66
9.	0.53	0.52
10.	0.43	0.38
11.	0.29	0.25
12.	0.22	0.17
13.	0.14	0.12
14.	0.09	0.08
15.	0.05	0.04
16.	0.02	0.00

Il apparaît donc que pour deux gradations très voisines, l'oxalate ferrique « maison » a une densité de pigments supérieure à ce que l'on obtient avec l'oxalate ferrique B&S. Il semble même que ce ne soit pas tout à fait les mêmes corps chimiques. Le premier est limpide d'une couleur vert émeraude très brillante, le second est jaunâtre et peu limpide.

◆ **il y a oxalate ferrique et oxalate ferrique**

Voici ce qu'affirme Mike Ware dans son « Chrysotype Manual » p. 139 :

« La substance particulièrement consacrée par le temps, et utilisée dans de nombreux procédés aux sels de fer comme les traditionnels platinotype et kallitype, est le fer (III) oxalate. Malheureusement, cette substance est un de ces autres composés de fer qui sont considérés par les chimistes comme « mal définis ». Différentes préparations conduisent à des produits particulièrement différents, et bien qu'ils aient tous la même formule $(\text{NH}_4)_3 (\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)) 3\text{H}_2\text{O}$, ce corps n'est certainement pas un simple sel. Il a probablement la structure complexe d'un oligomère, dont la structure reste inconnue faute

De n'avoir jamais été cristallisée, donc de n'avoir jamais été soumise aux méthodes de détermination par rayons X. »

De même E.Trutat dans son ouvrage « Tirages Photographiques aux Sels de Fer » de 1904, distingue deux formes d'oxalate ferrique : « Il est important, dit-il de n'employer que de l'oxalate de fer pur : poudre insoluble jaune verdâtre et non l'oxalate double de fer et de potasse », suivent des indications de préparation semblables à celle de Pizzig heli et Hübl, à celles de Emery, et de Pierre Brochet, et à celle que nous allons expérimenter ici.

◆ différentes méthodes pour fabriquer de l'oxalate ferrique

Ces méthodes sont données dans de nombreux ouvrages. Le plus complet est celui de Dick Stevens « Making Kallitypes a definitive guide ». Il décrit trois méthodes qu'il dit être les trois meilleures. La première utilise des cristaux de sulfate ferrique d'ammonium et de l'ammoniaque. La seconde utilise le même sulfate ferrique, mais qui réagit avec du peroxyde d'hydrogène, la troisième du permanganate de potassium

Curieusement n'est plus donnée la méthode qui utilise de l'hydrate de fer obtenu par réaction du chlorure de fer et de la soude. C'est pourtant la méthode que donnent les pères fondateurs Pizzighelli et Hübl, reprise par Trutat, par Emery, donnée par Pierre Brochet et que semble utiliser Christian Nze. Il ne s'agit donc pas de donner ici une nouveauté et encore moins une découverte mais une méthode expérimentée et décrite point par point à l'usage de qui voudra se lancer dans cette aventure qui ne va pas au delà de l'exécution d'une recette de cuisine.

◆ **fabrication d'oxalate de fer à partir d'hydrate de fer**

◆ fabrication de l'hydrate de fer

• matériel :

- une balance de précision au $1/10^{\text{ème}}$
- chlorure de fer (Joop-Stoop, spécialiste de la gravure, 10€ le kg)
- soude caustique perlée (Prophot)
- un seau de 10 litres
- 3 filtres à café en nylon (supermarché, substituts plastiques des filtres Melita)
- 3 récipients d'un litre sur lesquels adapter les filtres nylons

- vivement conseillée, une pompe à vide Büchner 50\$ sur ebay taper « buchner pump »
- un portoir et 10 tubes à essais de 10 cc

- **protocole**





- porter 500 cc d'eau (Volvic) à 100°.
- dissoudre 50 gr de chlorure de fer, incorporer doucement, porter des lunettes de protection
 - ajouter 25 gr de soude caustique, incorporer doucement, (bouillonnement) porter des lunettes de protection
 - mettre le mélange dans un seau de 10 litre rempli d'eau chaude (du robinet) et laisser reposer 15 mn (PH14). Au bout de 15 mn, on peut constater que l'hydrate de fer s'est déposé

au fon. Siphonner au maximum l'eau claire qui surnage en faisant attention de ne pas aspirer l'hydrate de fer qui gît au fond du seau, laisser 2 à 3 cm d'eau claire.



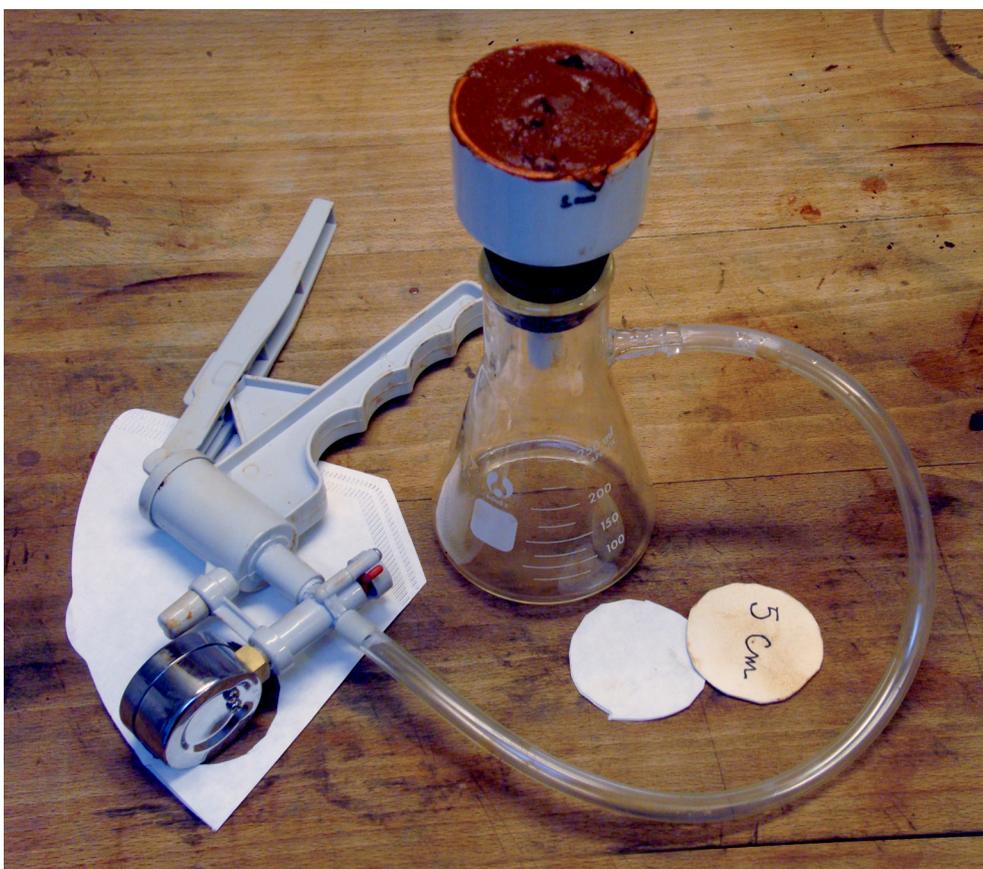
Répéter l'opération 5 fois jusqu'à ce que l'eau ait un Ph neutre (Ph7)

- Après le dernier siphonage répartir la masse brune d'hydrate de fer dans les trois filtres.



- au début remuer de temps en temps pour égoutter au maximum le mélange hydrate de fer plus eau. Laisser s'égoutter pendant au moins quatre heures, mais cette opération peut durer toute une nuit.

- il est important d'éliminer au maximum l'eau, sans quoi la solution d'oxalate ferrique sera trop diluée. Il est plus facile de rajouter de l'eau si nécessaire que d'en enlever.
- pour cela on utilise un entonnoir Büchner, composé d'un filtre et d'une pompe à vide. On trouve ce matériel sur ebay (250 ml filtration flask/buchner funnel/vacuum pump) pour 50\$.



- les filtres fournis de 7cm sont trop grands les recouper à un diamètre de 5cm ; on peut utiliser des filtres Melita en double épaisseur. Mouiller le filtre et le coller au fond de l'entonnoir en porcelaine de telle sorte qu'il en bouche les trous. Remplir l'entonnoir d'hydrate de fer et pomper jusqu'au repère 600 du manomètre. Attendre que le manomètre revienne à zéro. Refaire de même avec le reste d'hydrate de fer.

◆ fabrication de l'oxalate ferrique.

Peser 42 gr d'acide oxalique pour 100 gr d'hydrate de fer, faire le mélange en éclairage tungstène, « touiller », le mélange se liquéfie ; élever la température au bain marie à 30°, pas plus ; une température supérieure transformerait le ferrique en ferreux. Laisser reposer une heure à l'obscurité. Remplir les tubes à décantation. Au fond du récipient reste de l'acide oxalique qui était en excès, le jeter.



Laisser décanter pendant au moins quatre heures, l'oxalate ferrique apparaît vert émeraude clairement séparé du fer non réduit par l'acide.



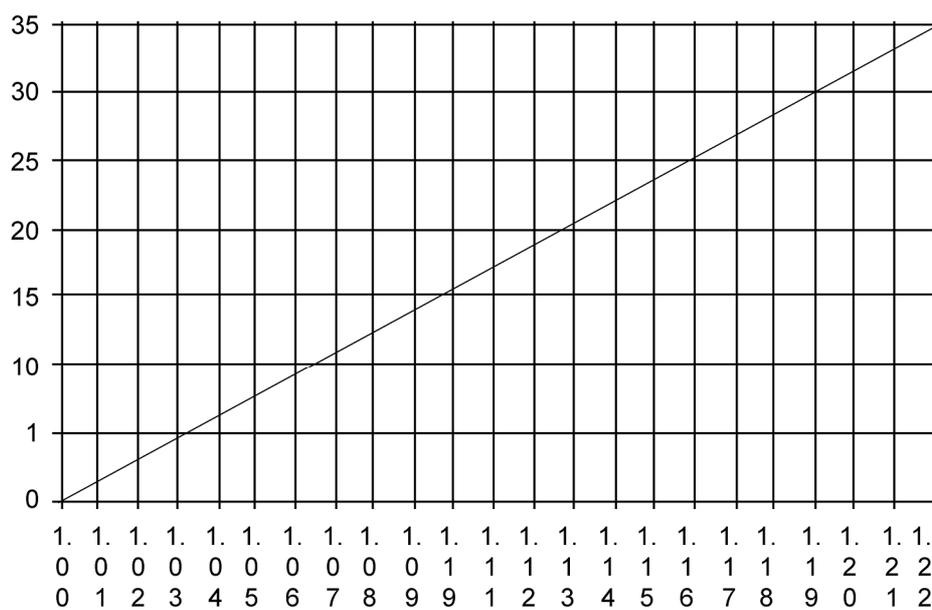
◆ filtrer l'oxalate de fer

Filtrer dans un entonnoir dont on aura bouché l'embout avec du coton hydrophile.

Répéter plusieurs fois ce filtrage, si nécessaire, jusqu'à obtenir une liqueur parfaitement limpide.

◆ déterminer la concentration d'oxalate ferrique

Le pourcentage peut se lire sur le tableau de gravité spécifique ci joint.



On peut lire sur ce tableau que pour une concentration de 27% le coefficient de gravité est de 1,17.

La façon la plus simple de mesurer cette concentration est d'utiliser un aréomètre comme on peut le voir ici :

L'oxalate réalisé pour cette expérimentation est juste de 27%, l'aréomètre indique 1,170.

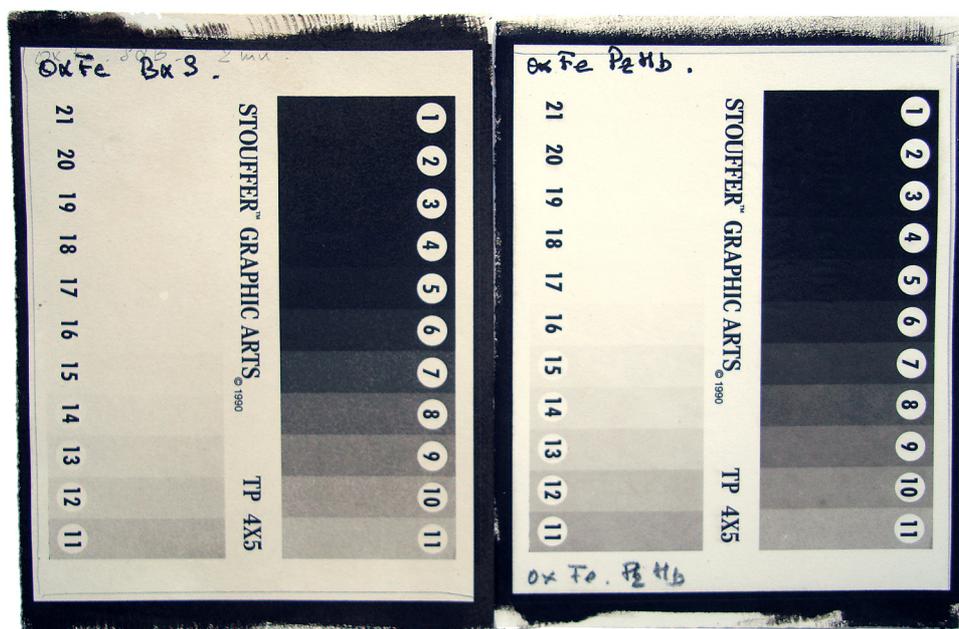
Une concentration de 24% convient sans différences notables de rendu dans les résultats.



Une autre façon de procéder consiste à peser le même volume d'eau et le même volume d'oxalate ferrique, le rapport des deux résultats doit être de 1,174.

Une fois la filtration achevée, ajouter de l'acide oxalique, 2 gr pour 100 cc. On peut chauffer au bain marie à 30°, pas plus, pour faciliter la dissolution. Ce dernier point est important et empêche la montée du voile.

◆ compte-rendu des tirages d'essai, bande Stouffer



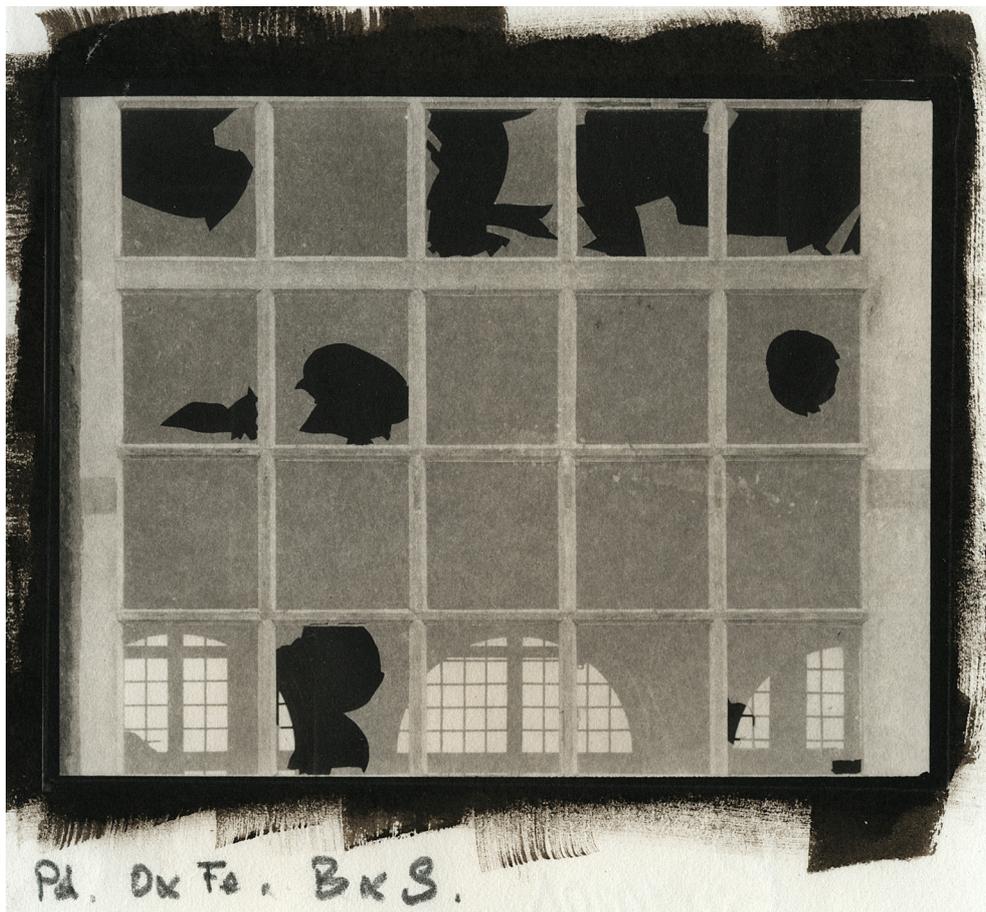
Comparaison entre les deux tirages réalisés avec la même chartre Stouffer, l'un avec l'oxalate ferrique B&S (Bostick et Sullivan) l'autre avec l'oxalate ferrique Pz&Hb

La formule Pz&Hb (Pizzighelli et Hübl) et la formule B&S (Bostick et Sullivan) donnent visuellement une gradation identique, le Dmax est par contre très différent : un Dmax de 2.28 pour Pz&Hb contre un Dmax de 1.55 pour B&S. (mesurés par transmission au densitomètre). D'autre part les rendus sont plus graineux avec la formule B&S avec une tendance au voile qui rend l'éclaircissement plus difficile

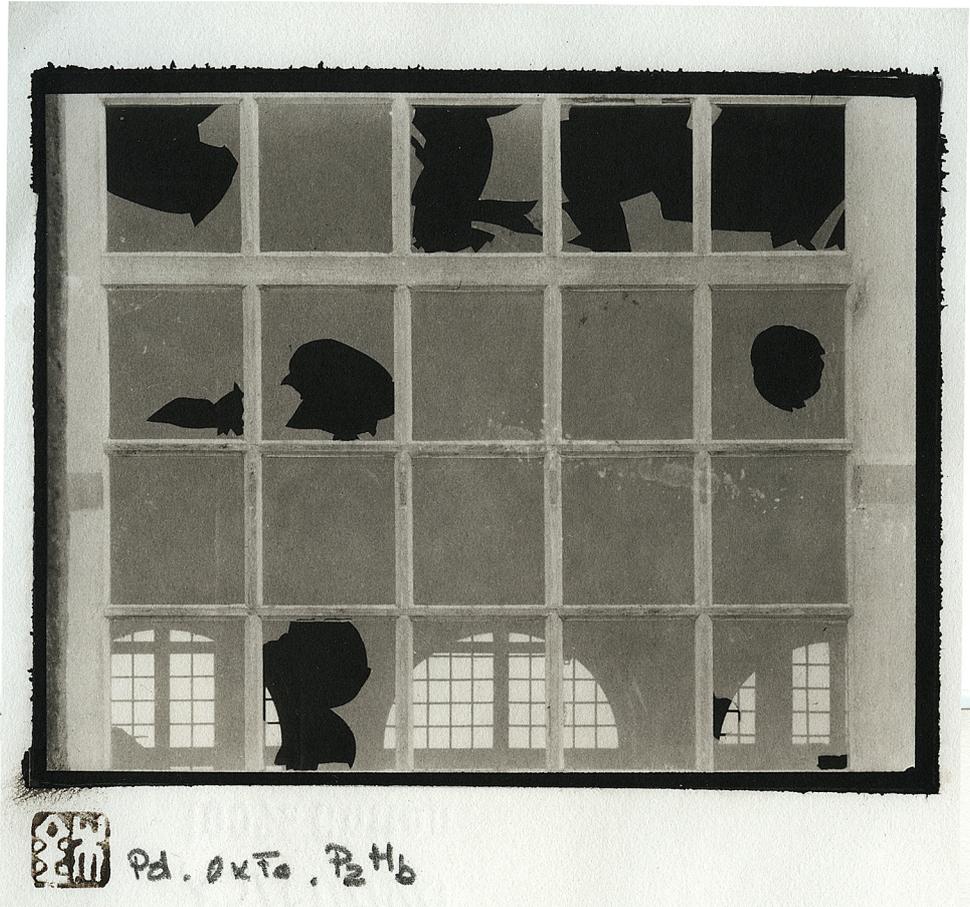
◆ compte-rendu des tirages d'un négatif.

On retrouve les mêmes différences. La densité de la partie la plus foncée du tirage le petit cercle noir en haut à droite est de 2.08 pour le tirage Pz&Hb et de 1,56 pour le tirage B&S. La gradation est sensiblement la même, mais on retrouve une structure graineuse sur le tirage B&S alors que les aplats sont très uniformes sur le tirage Pz&Hb.

La conclusion expérimentale, comme on dit s'impose.
Ou bien alors comme on dit aujourd'hui :
« Il n'y a pas photo »



formule B&S (Bostick et Sullivan)



formule Pz&Hb (Pizzighelli et Hübl)