

Sommario

Finalità.....	2
Viraggi ai solfuri	2
Viraggi all'oro	4
Viraggi ai ferrocianuri.....	5

Finalità

Il viraggio è un trattamento per sostituire, in tutto o in parte, l'argento dell'immagine con un altro metallo o con un sale variamente colorato.

Il viraggio è interessante non solo dal punto di vista creativo ma anche da quello della stabilità dell'immagine. Infatti, l'immagine sostituita a quella di argento è normalmente molto più stabile di quest'ultima e si conserva molto più a lungo senza alterazioni.

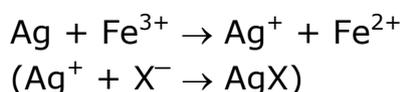


Sito Anasazi nel Wupaki National monument presso Flagstaff, Arizona, USA

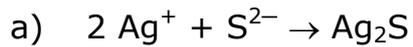
Viraggi ai solfuri

I viraggi più comuni ed economici trasformano l'argento dell'immagine in solfuro di argento (Ag_2S), seleniuro di argento (Ag_2Se) o in una miscela di entrambi.

L'immagine viene prima sbiancata (rialogenando l'argento a bromuro):



e poi trattata nel bagno di solforazione:



dove la colorazione dell'immagine di solfuro varia dal bruno al seppia e quella di seleniuro varia dal seppia al porpora. Il colore dipende dalle condizioni operative, che determinano le dimensioni e la dispersione dei cristalli del sale e la regolarità del reticolo cristallino. Per avere risultati riproducibili, occorre quindi lavorare con molta attenzione, pulizia e precisione.

Le stampe da virare devono essere perfettamente fissate e lavate. È possibile virare anche stampe asciutte e smaltate, purché adeguatamente bagnate in precedenza.

I bagni di sbianca sono sempre a base del sale ferrico dell'EDTA e bromuro, con pH neutro o alcalino. In genere il tono è tanto più caldo quanto maggiore è la concentrazione del sale ferrico rispetto a quella di bromuro.

Il bagno di solforazione per l'Ag₂S contiene solfuro sodico (Na₂S).

Quello per l'Ag₂Se contiene il cosiddetto selenio cristallino o metallico (Se), che è un elemento molto simile allo zolfo e all'ossigeno e caratterizzato da proprietà semiconduttrici. Il selenio non si scioglie in acqua ma solo in una soluzione concentrata di solfuro sodico. Occorre allora sciogliere il solfuro in poca acqua, facendo una soluzione almeno al 30% in grado di solubilizzare

a sua volta almeno un paio di grammi di selenio ogni 100 ml, operare possibilmente a caldo e agitare di tanto in tanto, ma non a temperatura così elevata da far liberare vapori solfurei in quantità. Per una dissoluzione in tempi ragionevoli possono bastare 50 °C.

Si passa infine nel bagno solforazione, a 18 – 20 °C, dove la copia rimane fino a quando il tono non cambia più.

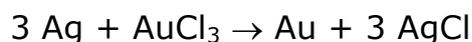
Poiché il solfuro di sodio emette odore di acido solfidrico (H₂S), che è velenoso anche se sopportabile in tracce, occorre operare in ambiente ventilato. È preferibile usare i bagni a base di tiourea.

Il solfuro di argento formato durante il viraggio è un sale dotato di grandissima stabilità e resistenza all'aggressione chimica.

Viraggi all'oro

Si tratta di viraggi molto costosi. Uno di questi in realtà non è neppure un vero viraggio, poiché lascia quasi inalterato il colore dell'immagine, ma solo un trattamento protettivo, consigliato quando si voglia migliorare la permanenza delle immagini d'archivio. In questo caso può servire anche per i negativi.

I principi chimici di questo viraggio sono molto diversi da quelli alla base della solforazione. Non si tratta, infatti, di uno scambio di ioni (2 ioni Br⁻ contro uno ione S²⁻ o Se²⁻), con formazione di un sale più stabile di quello precedentemente esistente, bensì di uno scambio di metalli. Il cloruro aurico AuCl₃ (da non confondersi con l'acido cloroaurico H₃AuCl₄, i cui sali alcalini vengono spesso detti cloruro di oro giallo) è un leggero ossidante e reagisce con l'argento secondo la reazione:



Questo processo non può essere spinto a fondo, sostituendo con oro tutto l'argento, perché l'oro finemente suddiviso ha un basso potere coprente e l'immagine risulterebbe sbiadita e poco contrastata. Per un corretto viraggio senza eccessivo indebolimento dell'immagine, la soluzione deve contenere cloruro auroso $AuCl$, che si produce spontaneamente dal cloruro aurico in soluzione alcalina.

Il viraggio va quindi condotto in soluzione alcalina e deve contenere un solvente del cloruro di argento formatosi nello scambio tra Au e Ag . Per questo motivo i bagni consigliati contengono del tiocianato alcalino, in grado di alzare il pH per idrolisi e contemporaneamente di complessare l'argento. La tiourea non alcalinizza e non è un forte complessante, ma in realtà neppure il tiocianato riesce a sciogliere veramente bene gli alogenuri di argento. Quindi, per evitare che sulla copia rimangano sali di argento che con il tempo possono decomporsi come avviene nel processo di stabilizzazione, è quanto mai opportuno far seguire al viraggio un fissaggio. Basta un bagno in una soluzione al 10% di tiosolfato, ma un qualsiasi fissaggio va bene.

Come sempre, il colore dell'immagine dipende dalla granulometria e dalla dispersione del deposito di oro. Se questo è molto fine, il tono è rosso; ma, a mano a mano che il precipitato diviene più grossolano, prevale il colore dell'argento residuo.

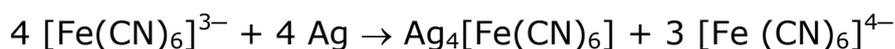
Nel viraggio all'oro delle immagini solforate si ottiene un colore particolarmente tendente al rosso perché si ha dapprima la dissoluzione del solfuro di argento da parte della tiourea, o meglio del tiocianato, e successivamente la sostituzione dell'argento disciolto con oro, che precipita suddiviso in forma molto fine.

Viraggi ai ferrocianuri

Mentre i viraggi con solfuro di argento o con oro formano immagini di grande stabilità, lo stesso non si può dire per questi viraggi. I ferrocianuri dei diversi metalli che si sostituiscono all'argento sono, infatti, sostanze dotate dei più vari colori, ma sono facilmente decomposte da tracce di ossidanti e, soprattutto, di acido solfidrico presenti nell'aria.

Il principio su cui si basano questi bagni è la riduzione del ferricianuro a ferrocianuro in seguito all'ossidazione dell'argento. Il ferrocianuro forma sali variamente colorati con diversi metalli.

La reazione base è la seguente:



dove 4 ioni ferricianuro (trivalenti) ossidano 4 atomi di argento formando un precipitato di ferricianuro di argento e 3 ioni ferrocianuro (tetravalenti) che precipitano con un sale metallico producendo la colorazione. In presenza del sale ferrico (contenente Fe^{3+}) si ha la seguente reazione:



dove il ferricianuro ferrico ossida l'argento producendo ferrocianuro ferrico (blu di Prussia). L'immagine di argento viene sostituita, in questo caso, con un'immagine blu intensa.

I ferrocianuri tipicamente utilizzati nei viraggi sono i seguenti:

Ferrocianuri	
Ione metallico	Colore
Cadmio (Cd^{2+})	bianco
Cobalto (Co^{2+})	blu-verde / rosso-viola
Ferro (Fe^{3+})	blu di Prussia
Nichel (Ni^{2+})	rosso-bruno
Rame (Cu^{2+})	rosso porpora
Titanio (Ti^{2+})	giallo
Uranile (UO_2^{2+})	rosso



© Andrew Sanderson

Viraggio al ferrocianuro rameico

Tutte queste sostanze sono purtroppo ossidabili da ferrocianuri a ferricianuri o solforate, con formazione di solfuri di cadmio, cobalto, ferro, ecc., di colore nero. Inoltre le immagini colorate sono accompagnate sempre da ferrocianuro di argento, fotosensibile e solforabile.