Zeitschrift: Revue suisse de photographie

Herausgeber: Société des photographes suisses

Band: 14 (1902)

Artikel: Sur la réaction acide des aluns et l'influence de cette acidité sur l'insolubilisation de la gélatine dans le cas de l'alun de chrome

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

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-527637

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 06.08.2025

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

560

SUR LA RÉACTION ACIDE DES ALUNS

ET

l'influence de cette acidité sur l'insolubilisation de la gélatine

DANS LE

CAS DE L'ALUN DE CHROME

par MM. Lumière frères et Seyewetz.

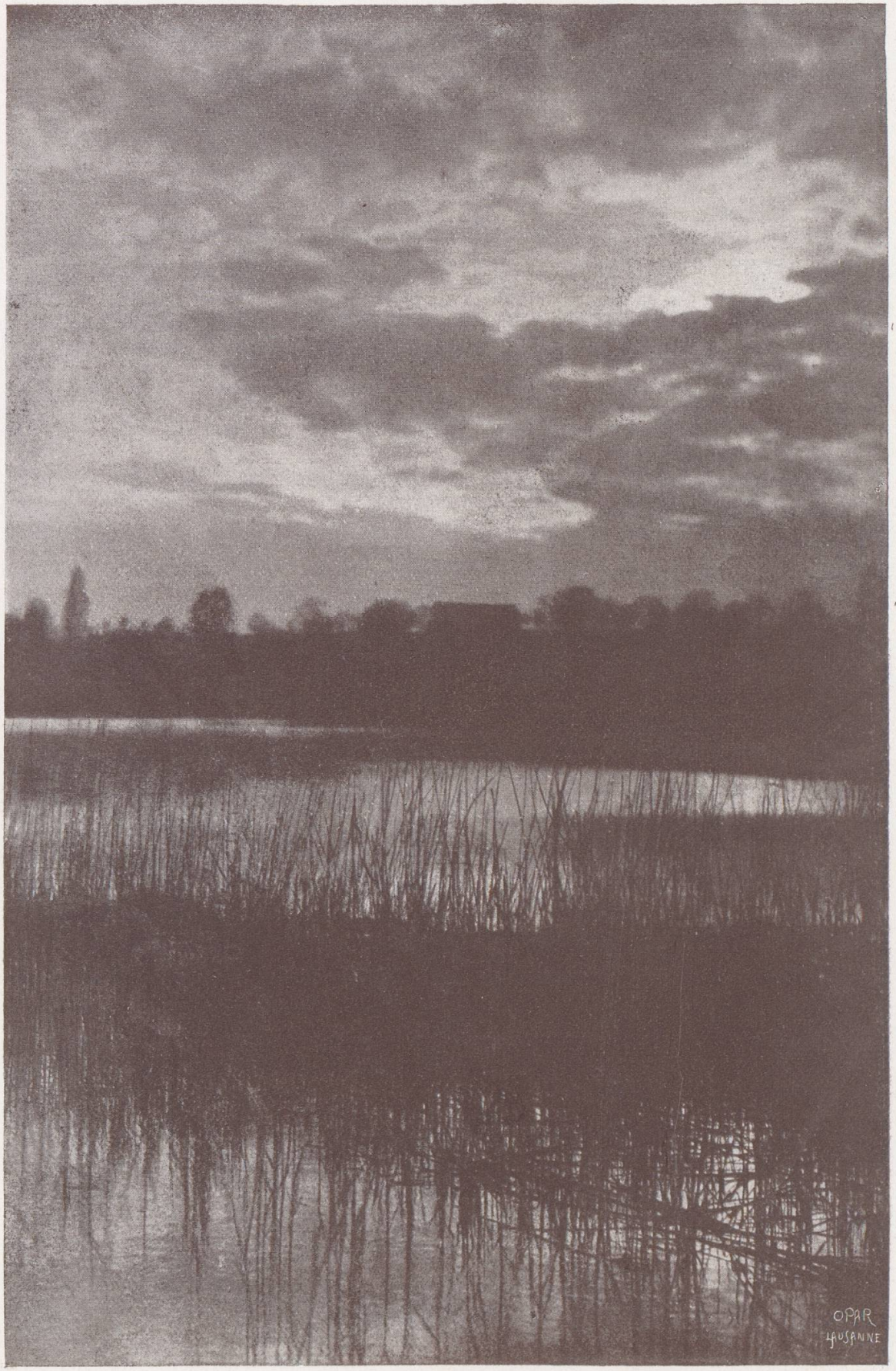
Si l'on ajoute un alcali dans une solution d'alun de chrome, de fer ou d'alun ordinaire, on constate que l'on peut en introduire une quantité relativement grande sans déterminer la précipitation d'oxyde de chrome, d'aluminium ou de fer.

Parmi ces trois aluns, celui de chrome possède, comme on le sait, la curieuse propriété de former avec la gélatine un composé résistant complètement à l'action de l'eau bouillante tandis que les autres aluns rendent seulement la gélatine moins soluble.

Namias a déjà signalé [1], et nous l'avons également constaté, que l'acidité de l'alun de chrome atténue l'action insolubilisante que cette substance exerce sur la gélatine.

---

[1] *Photographische Correspondenz,* août 1902, p. 446.



Phot. Ls Chastellain Lausanne.

ST-SULPICE

Nous avons recherché : 1° La cause pour laquelle les aluns peuvent être additionnés d'alcali en quantité notable sans donner lieu à des précipitations d'oxydes. On a déterminé à quelle quantité d'alcali correspond pour chaque alun la formation du précipité persistant d'oxyde ;

2° La différence entre l'insolubilisation par l'alun de chrome neutralisé et l'alun de chrome non neutralisé, afin d'en déduire les meilleures conditions à remplir pour obtenir l'insolubilisation la plus complète.

A. Etude de la réaction acide des aluns.

I. — Nous avons pu facilement nous convaincre que ce n'est pas par suite de la présence d'acide libre que les aluns de chrome ne peuvent être précipités que par une assez grande quantité d'alcali, car des cristallisations répétées ne font pas disparaître cette propriété.

Si l'on soumet, par exemple, de l'alun de chrome pur à cinq cristallisations successives, on constate que pour obtenir un précipité persistant de sesquioxyde de chrome, l'alun exige la même quantité d'alcali après la cinquième cristallisation, par exemple, qu'après la première. De plus, le dosage de l'acide sulfurique total dans l'alun correspondant à la formule $Cr^2 (SO^4)^3, SO^4 K^2 + 24 H^2O$, après la cinquième cristallisation comme après la première.

Nous avons dosé la quantité de soude qu'il faut ajouter à des solutions titrées des trois aluns cités précédemment, pour obtenir une couche persistante d'oxyde de chrome, d'aluminium ou de fer.

En rapportant cette quantité de soude à 100 gr. d'alun nous avons trouvé qu'elle correspond à *8 gr. 435 d'acide sulfurique* pour l'alun de chrome, dissous soit à froid soit à 50°, et seulement à 5 gr. 134 pour l'alun ordinaire et pour l'alun de fer. C'est l'alun de chrome qui exige donc la plus

forte proportion d'alcali. L'alun de fer présente une particularité: le précipité d'oxyde commence à se produire lorsqu'on a ajouté une quantité d'alcali correspondant à une acidité comprise entre 1,78 et 2,567 de $SO^4 H^2$, mais la couche disparaît au bout de quelques instants, en même temps que la couleur de la solution devient plus foncée, probablement par formation d'un sel basique.

Ce n'est qu'après l'addition d'une quantité d'alcali correspondant à 5 gr. 134 de $SO^4 H^2$ pour 100 gr. d'alun que la couche persiste.

Dans le cas particulier du chrome, si l'on fait la dissolution dans l'eau bouillante au lieu d'opérer à froid, ou à la température de 50°, la quantité d'alcali nécessaire pour obtenir un précipité persistant augmente notablement et correspond pour 100 gr. d'alun à 12 gr. 8 de $SO^4 H^2$ au lieu de 8 gr. 435.

II. Comparons les quantités d'acide sulfurique libre que nous a donné le titrage alcalimétrique des aluns avec celles qui seraient libérées dans la formation d'un sel basique analogue, par exemple, à l'alun de chrome vert prenant naissance à partir de l'alun violet, d'après l'hypothèse de Recoura.

$$2\,(M^2O^3, 3\,SO^3) = 2\,M^2\,O^3, 5\,SO^3 + SO^3.$$

Le calcul montre que dans ce cas (avec libération d'une molécule d'acide sulfurique pour deux molécules d'alun) les quantités respectives d'acide sont:

4 gr. 9 pour 100 gr. d'alun de chrome.
4 gr. 9 „ „ „ „ „ fer.
5 gr. 7 „ „ „ „ „ d'alumine.

Pour l'alun de chrome, la quantité d'acide calculée (4 gr. 9) est plus forte que la moitié de celle trouvée (8 gr. 435) avec l'alun dissous à froid ou dans de l'eau à 50°. Elle est au contraire plus faible que cette moitié avec l'alun dissous

dans l'eau bouillante qui titre 12 gr. 8 d'acide sulfurique. Pour les deux autres aluns, les quantités d'acides calculées correspondent à peu près à celle trouvée, soit à 1 SO^3 libéré pour deux molécules d'alun.

Dans le cas de l'alun de chrome, on pourrait peut-être supposer qu'il se produit les réactions suivantes: dans une première phase sous l'influence de l'alcali, formation du sel basique vert analogue à celui obtenu par chauffage de l'alun violet; dans une deuxième phase, en présence de l'excès d'alcali, dédoublement de ce sel, considéré par Recoura comme le sulfate du radical sulfochromyle en hydrate de sulfochromyle et acide sulfurique.

$$2\,Cr^2O^3, 5\,SO^3 = \underset{\text{Sulfate de sulfochromyle}}{(2\,Cr^2O^3, 4\,SO^3)\,SO^3}$$

$$(2\,Cr^2O^3, 4SO^3)\,SO^3 + 2KOH = SO^4K^2 + \underset{\text{Hydrate de sulfochromyle.}}{(2\,Cr^2O^3, 4SO^3)\,H^2O}$$

Il y aurait donc au total 2 SO^3 libérés sous l'influence de l'alcali, ce qui correspondrait sensiblement à la quantité trouvée par le titrage de l'alun dissous à froid ou dans l'eau à 50°.

Du reste, on ne peut déduire exactement de ces titrages la formule du sel basique formé, car la réaction est probablement incomplète.

B. Influence de l'acidité de l'alun de chrome sur l'insolubilisation de la gélatine.

Pour étudier l'influence de l'acidité de l'alun de chrome sur l'insolubilisation de la gélatine, on a d'abord opéré sur l'alun de chrome pur, mais non neutralisé par un alcali. Nous avons recherché dans ce cas l'influence de la concentration de la solution de gélatine et pour une même concentration l'influence de la quantité d'alun de chrome.

On a fait trois séries d'essais avec des solutions de géla-

tine à 5, 10 et 20 %. Pour chaque concentration on a prélevé cinq portions de 20 cc. et ajouté des quantités croissantes d'une solution d'alun de chrome à 20 % : *1 cc., 5 cc., 10 cc., 15 cc. et 20 cc.* Dans chaque flacon on a ramené le volume à 40 cc. par addition d'eau. Après avoir laissé solidifier ces mélanges on a essayé leur résistance à l'eau bouillante et on a constaté ce qui suit :

1° *En ce qui concerne la solidification de la gélatine:* pour une même quantité d'alun de chrome elle a lieu d'autant plus vite que la solution renferme plus de gélatine, et pour une même quantité de gélatine, elle est d'autant plus rapide qu'il y a moins de sel de chrome.

2° *En ce qui concerne la résistance à l'eau bouillante.* Avec la solution de gélatine à 5 %, aucun des mélanges ne résiste à l'action de l'eau bouillante. Avec la solution de gélatine à 10 %, les mélanges fondant à 100° sont ceux où l'on a employé 1 ou 5 cc. de solution d'alun de chrome.

Avec la solution de gélatine à 20 %, les mélanges résistent à l'action de l'eau bouillante.

A priori, il paraît anormal que l'excès d'alun de chrome soit défavorable à l'insolubilisation de la gélatine.

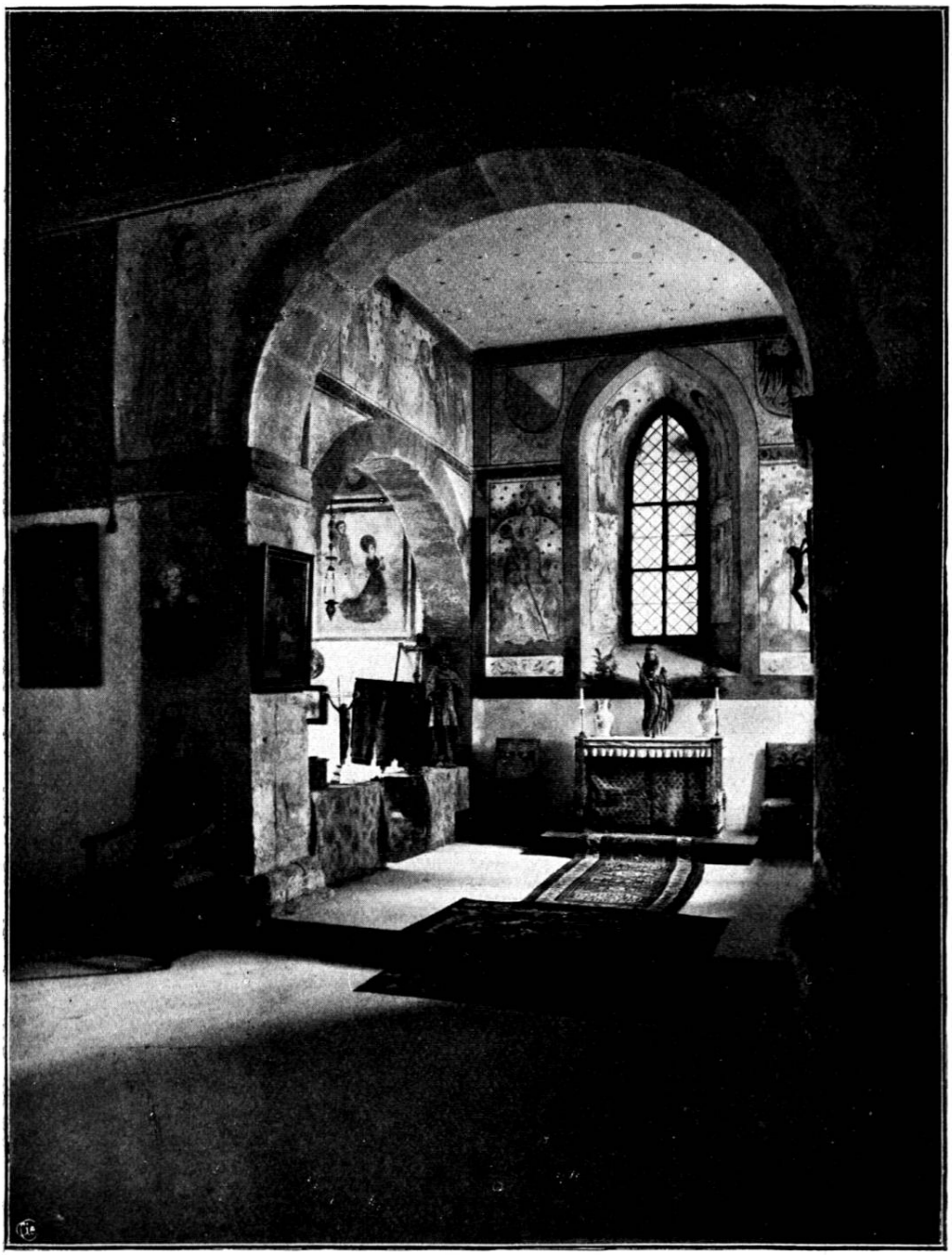
L'alun neutralisé par un alcali jusqu'à formation d'un léger précipité persistant ne présente plus cette anomalie : l'insolubilisation de la gélatine croît jusqu'à certaine limite avec la quantité d'alun de chrome ajoutée, puis elle reste constante [1].

Nous avons recherché quelle est, pour une quantité déterminée d'alun de chrome neutre, la quantité maximum

---

[1] Les essais avec l'alun de chrome ont été répétés comparativement avec le sulfate, le nitrate et le chlorure chromique. On a trouvé que ces composés qui insolubilisent tous la gélatine dans les mêmes conditions que l'alun, ne présentent aucun avantage sur ce dernier. Au contraire, comme ils cristallisent difficilement et seulement en liqueur acide, ils renferment des quantités d'acide libre variables. On devra donc pour neutraliser l'acidité de ces composés ajouter une quantité d'alcali variable et plus grande que pour l'alun.

d'acide chlorhydrique (21° B.), que l'on peut ajouter à une solution de gélatine à 20 °/₀, sans en empêcher l'insolubili-



Phot. H. Linck, Winterthur.

sation. Pour 20 cc. de solution de gélatine à 20 °/₀, additionnés de 5 cc. d'alun de chrome à 20 °/₀ neutralisés, cette quantité d'acide est de 0 cc. 15.

II. — Les résultats que nous avons obtenus en étudiant l'influence de la quantité d'alun de chrome non neutralisé sur

l'insolubilisation de la gélatine peuvent paraître anormaux.

On ne conçoit pas à priori pourquoi un excès d'alun de chrome peut être défavorable à l'insolubilisation de la gélatine. Puisque cette anomalie ne subsiste pas lorsqu'on emploie de l'alun neutralisé par un alcali, on peut supposer qu'elle est uniquement due à la réaction acide de l'alun de chrome. En effet, à partir d'une certaine teneur de gélatine en alun de chrome, l'insolubilisation maximum est atteinte, mais l'acidité croît au fur et à mesure que la quantité d'alun de chrome augmente. L'acide détruisant l'effet produit par l'alun, on conçoit que la gélatine tende à redevenir soluble au fur et à mesure que la quantité d'alun de chrome acide augmente.

Conclusions.

Lorsqu'on voudra insolubiliser la gélatine par l'alun de chrome, il conviendra donc, comme l'a indiqué Namias, d'additionner l'alun d'alcali, jusqu'à obtention d'un léger précipité persistant.

Dans le cas où l'alun de chrome entrera dans la composition d'un bain contenant en même temps d'autres substances, il faudra donc que la réaction du bain ainsi formé ne soit pas acide, si l'on veut obtenir le maximum d'effet sur la gélatine.