

Sur l'emploi du trioxyméthylène en photographie

Autor(en): **Lumière, A. / Lumière, L.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Revue suisse de photographie**

Band (Jahr): **15 (1903)**

PDF erstellt am: **16.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-523736>

Nutzungsbedingungen

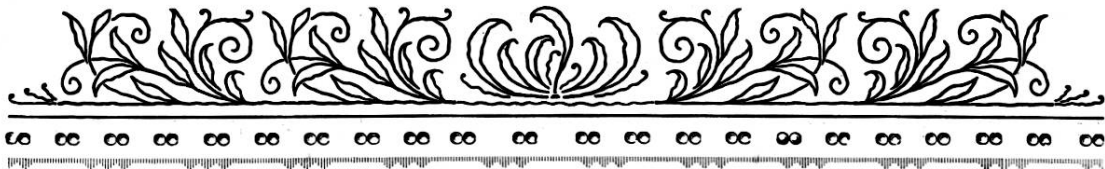
Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.



SUR L'EMPLOI

DU

Trioxyméthylène en photographie

par MM. A. et L. LUMIÈRE et SEYEWETZ.



A. Emploi du Trioxyméthylène comme succédané des alcalis dans le développement.

Dans une étude antérieure¹, nous avons montré la possibilité d'employer les aldéhydes et les acétones en présence du sulfite de soude pour remplacer les alcalis dans la préparation des bains révélateurs.

Malgré les avantages que présente cette substitution, l'acétone ordinaire a seule reçu jusqu'ici une application pratique dans la préparation du révélateur à l'acide pyrogallique.

En effet, les autres aldéhydes ou acétones solubles dans l'eau (les seules pouvant être utilisées pour le but précédent) présentent divers inconvénients d'ordre pratique. La

¹ *Bulletin de la Société française de photographie*, 1896.

grande volatilité de la plupart d'entre elles, ou leur état gazeux à la température ordinaire, empêche de les livrer au commerce autrement qu'en solutions aqueuses. Le titre de ces solutions est soumis à de nombreuses variations ; en outre, elles renferment diverses impuretés qui peuvent être des causes d'insuccès dans le développement des négatifs. Enfin, certaines d'entre elles sont d'un prix trop élevé, qui s'oppose à la généralisation de leur emploi.

Jusqu'ici, on n'avait pu expérimenter dans cet ordre d'idées le *trioxyméthylène* ou *paraformaldéhyde*, à cause de son insolubilité dans l'eau. Sa propriété de se dissoudre dans les solutions de sulfite de soude, que nous avons signalée pour la première fois dans une note précédente¹, nous a permis de l'étudier comme succédané des alcalis dans les révélateurs. Son emploi nous a paru d'autant plus intéressant que la solution sulfitique de ce corps insolubilise les couches gélatinées comme les solutions aqueuses de formaldéhyde.

1° Nous nous proposons dans la présente étude d'examiner la possibilité de substituer le trioxyméthylène aux alcalis dans les développateurs, de rechercher les avantages et les inconvénients de cette substitution et de déterminer la composition qu'il convient d'adopter pour les différents révélateurs usuels avec l'emploi de ce produit.

2° Après avoir démontré que la formaldéhyde peut jouer le rôle d'alcali dans les développateurs, nous chercherons à expliquer cette action et nous soumettrons nos hypothèses à des vérifications expérimentales.

I

Nous avons d'abord essayé d'employer le trioxyméthylène tel que le livre le commerce et de l'introduire dans les

¹ *Bulletin de la Société française de photographie*, novembre 1902.

divers révélateurs à la place des alcalis caustiques ou carbonatés.

Nous avons alors constaté que pour ne pas voiler les images il faut employer de très faibles quantités de trioxyméthylène (pour le révélateur à l'hydroquinone, par exemple, environ cent fois moins que de carbonate alcalin pour produire les mêmes effets).

En raison de cette action à faible dose, les pesées doivent être faites avec une grande précision. Pour éviter cet inconvénient, il nous a paru préférable de diluer le produit dans le sulfite de soude anhydre, en essayant de faire cette dilution dans des proportions qui permettent d'ajouter à la fois l'alcali et le sulfite de soude.

Le mélange qui nous a paru répondre le mieux aux conditions de la pratique renferme 3 gr. de trioxyméthylène pour 100 gr. de sulfite de soude anhydre. C'est celui que nous avons adopté en lui donnant le nom de *formosulfite*.

Voici la composition des principaux révélateurs normaux qui nous a paru donner les meilleurs résultats :

Révélateur à l'acide pyrogallique.

Eau	100 cc.
Formosulfite ¹	9 gr.
Acide pyrogallique	1 gr.

Révélateur à l'hydroquinone.

Eau	100 cc.
Formosulfite	9 gr.
Hydroquinone	1 gr.

Révélateur au paramidophénol.

Eau	100 cc.
Formosulfite	14 gr.
Paramidophénol	1 gr.

Révélateur au métol hydroquinone.

Eau	100 cc.
Formosulfite	8 gr.
Métol	0,5 gr.
Hydroquinone	1 gr.

Révélateur à l'hydramine.

Eau	100 cc.
Formosulfite	5 gr.
Hydramine	0,5 gr.
Brom. de potass. à 10%	1 cc.

Révélateur à l'iconogène.

Eau	100 cc.
Formosulfite	9 gr.
Iconogène	1,5 gr.

¹ Mélange de 100 gr. de sulfite de soude anhydre et de 3 gr. de trioxyméthylène additionné d'une petite quantité de bromure de potassium.

Révélateur au métol.

Eau	100 cc.
Formosulfite	9 gr.
Métol	1 gr.

Révélateur à la pyrocatéchine.

Eau	100 cc.
Formosulfite	14 gr.
Pyrocatéchine	1 gr.

En cas de surexposition, on peut ajouter dans les formules précédentes, qui correspondent aux révélateurs normaux, les mêmes quantités de bromure de potassium et dans les mêmes conditions que s'il s'agissait de développeurs ordinaires au sulfite de soude et aux alcalis.

En outre, on peut, dans certains cas (avec l'acide pyrogallique, par exemple), introduire une portion seulement de la quantité de formosulfite entrant dans la composition du révélateur normal, et n'ajouter le reste qu'au fur et à mesure du développement. On peut ainsi diminuer l'énergie du révélateur pour atténuer les effets de la surexposition.

Inversément, on peut aussi augmenter la quantité de formosulfite dans les révélateurs où l'addition d'un excès d'alcali permet d'améliorer les images sous-exposées.

On peut également préparer une solution de réserve concentrée, grâce à la grande solubilité dans l'eau du formosulfite (28 gr. peuvent être dissous dans 100 cc. d'eau). On n'ajoute alors au révélateur que le volume correspondant de cette solution, en diminuant d'un même volume la quantité d'eau entrant dans le révélateur normal.

II

Nous avons cherché à expliquer comment le trioxyméthylène, en présence du sulfite de soude, peut jouer le rôle d'alcali.

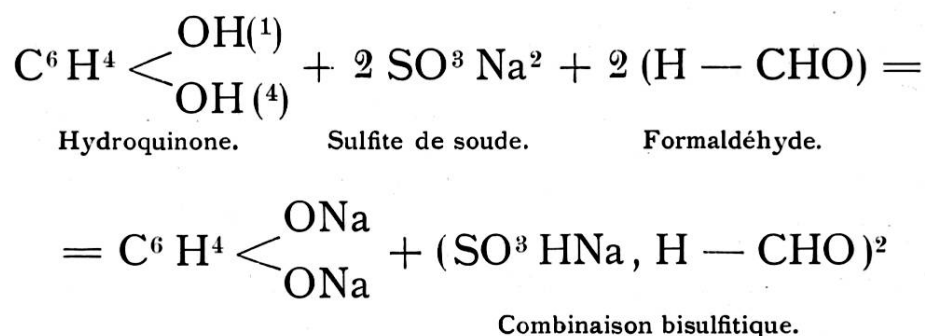
Dans notre étude antérieure sur l'emploi des aldéhydes ou acétones comme succédanés des alcalis¹, nous avons

¹ *Bulletin de la Société française de photographie*, 1896.

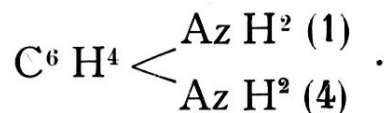
émis une hypothèse relative à la production de ce phénomène. Nous pensons que c'est peut-être en raison de la tendance des aldéhydes et acétones à former des combinaisons bisulfiteuses, que l'alcali est libéré dès qu'on met un composé aldéhydique ou cétonique en présence d'un révélateur phénolique additionné de sulfite alcalin.

Il est possible, en effet, que le corps à fonction phénolique joue le rôle d'un véritable acide vis-à-vis du sulfite de soude ; il peut se former alors un phénate alcalin et le bisulfite qui prend ainsi naissance peut se combiner avec la quantité correspondante d'aldéhyde ou d'acétone.

L'équation suivante rend compte de cette réaction (avec l'hydroquinone, par exemple) :



Un fait paraît pourtant en contradiction avec cette hypothèse dans le cas du trioxyméthylène, c'est la possibilité de substituer cette substance à l'alcali dans un révélateur à fonction basique, la paraphénylène diamine.



Cette substance, additionnée de sulfite de soude et de trioxyméthylène, agit en effet d'une façon beaucoup plus énergique qu'en l'absence de ce dernier corps. Pour expliquer cette action, on peut supposer que la paraphénylène diamine, base énergique, absorbe les premières portions d'acide bromhydrique qui prennent naissance dans le développement de l'image latente. Dès qu'il se forme un peu de

bromhydrate de paraphénylène diamine, le développement qui a commencé faiblement s'arrête, le sulfite de soude décompose alors le bromhydrate et régénère la paraphénylène diamine en même temps qu'il se forme du bisulfite de soude. La réaction acide de ce dernier empêche le développement de se poursuivre, mais en présence du trioxyméthylène le bisulfite de soude est absorbé dans la formation de la combinaison bisulfitique et le développement peut continuer.

a) Pour tenter de vérifier l'hypothèse de la formation d'une combinaison bisulfitique dans le cas de révélateurs à fonction phénolique, nous avons d'abord cherché à évaluer la quantité d'alcali qui est libérée dans une solution de sulfite de soude additionnée de quantités croissantes de trioxyméthylène quand on y ajoute un acide en excès. On peut dans une certaine mesure rapprocher l'action d'un acide de celle d'un composé phénolique, et supposer que la réaction avec le bisulfite de soude et le trioxyméthylène est comparable dans les deux cas.

Nous avons introduit dans des volumes égaux d'une solution de sulfite de soude à 10% des quantités croissantes de paraformaldéhyde (1 gr., 2 gr., 3 gr., 5 gr., 7 gr. et 10 gr.). Nous avons ajouté dans ces mélanges, renfermant tous le même poids de sulfite alcalin, de l'acide sulfurique titré jusqu'à saturation à la phénolphthaléine (comparativement on a fait le même titrage sur un volume égal de solution sulfitique ne renfermant pas de paraformaldéhyde).

Dans tous les cas, on a pu constater que le volume d'acide titré nécessaire pour obtenir la saturation correspond à celui qu'exige le sulfite pour former la quantité de bisulfite susceptible de se combiner avec l'aldéhyde. On peut donc supposer que dans le cas où on remplace le composé phénolique par de l'acide sulfurique, ce dernier absorbe simplement l'alcali libéré en donnant naissance à du bisulfite de soude.

Il est donc possible que le composé phénolique en présence du sulfite alcalin et de l'aldéhyde agisse d'une façon analogue à l'acide sulfurique.

b) Nous avons déterminé le poids de trioxyméthylène nécessaire pour libérer, en présence d'un excès de sulfite de soude, la quantité totale d'alcali que peut absorber un poids connu d'un composé phénolique, l'hydroquinone par exemple, en supposant notre hypothèse exacte.

On s'est basé pour cela sur la solubilité des phénols dans l'éther, alors que leurs sels alcalins y sont insolubles.

On a mis dans une série de flacons 100 cc. d'une solution de sulfite anhydre à 10 %. Dans chaque flacon, on a dissous 1 gr. d'hydroquinone ; on en a conservé un comme témoin et dans les autres on a ajouté des quantités croissantes de trioxyméthylène

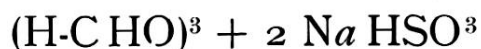
0,1 gr. — 0,2 gr. — 0,5 gr. — 0,8 gr. — 1 gr.

Chaque solution (celle du flacon-témoin y comprise) a été agitée un quart d'heure avec 100 cc. d'éther. Puis on a évaporé à sec 40 cc. du liquide étheré et on a pesé le résidu d'hydroquinone.

On a constaté ainsi qu'avec 1 gr. d'hydroquinone, il faut employer environ 0,8 gr. de trioxyméthylène pour ne plus obtenir de résidu par évaporation de l'éther, c'est-à-dire pour salifier totalement l'hydroquinone. La quantité de soude qui peut être libérée par 0,8 gr. de trioxyméthylène, se transformant en combinaison bisulfite sous l'influence du sulfite de soude et d'un composé phénolique, a été calculée et comparée à celle qui est nécessaire pour former un sel alcalin avec 1 gr. d'hydroquinone.

Ce calcul montre que 1 gr. d'hydroquinone peut se combiner à 0,72 gr. de soude caustique. Or 0,8 gr. de trioxyméthylène libère 1,08 gr. de soude en se combinant au bisulfite de soude en proportion équimoléculaire ; tandis qu'il peut

en libérer 0,71 gr. (quantité que peut absorber 1 gr. d'hydroquinone) si la combinaison a pour formule :



Dans la composition du révélateur normal à l'hydroquinone indiquée plus haut :

Eau	100 gr.
Hydroquinone	1 gr.
Formosulfite à 3 %	9 gr. (soit 0 gr. 26 de trioxyméthylène pur)

1 gr. d'hydroquinone peut absorber 0,77 gr. de soude caustique, et 0,26 gr. de trioxyméthylène ne peut en libérer au maximum que 0,35 gr. en admettant que la combinaison soit équimoléculaire, et 0,23 gr. si la combinaison renferme 3 molécules de formaldéhyde pour 2 molécules de bisulfite.

Cette quantité est donc trois à quatre fois plus petite que celle qui est nécessaire pour salifier l'hydroquinone.

On peut supposer que la soude est constamment régénérée, au fur et à mesure du développement. Par exemple, le bromure de sodium qui prend naissance aux dépens de la soude et du brome du bromure d'argent, serait décomposé par le sulfite de soude qui, en absorbant le brome, régénérerait l'alcali.

c) On a vérifié si l'alcali caustique ajouté directement à un révélateur donne des résultats comparables à ceux que produit le mélange de trioxyméthylène et de sulfite de soude. On a préparé deux révélateurs à l'hydroquinone renfermant des quantités de soude caustique égales à celles que peuvent libérer 10 gr. de *formosulfite*, suivant qu'on admet pour formule de la combinaison bisulfitique :



ou



Voici la composition de ces deux révélateurs :

I.	2.
Eau 100 gr.	Eau 100 gr.
Hydroquinone 1 gr.	Hydroquinone 1 gr.
Sulfite de soude anhydre 9 gr.	Sulfite de soude anhydre 9 gr.
Soude caustique 0,35 gr.	Soude caustique 0,23 gr.

On a développé dans les mêmes conditions des clichés (posés le même temps), d'une part dans ces deux révélateurs, et d'autre part dans le révélateur normal au *formosulfite*.

Nous avons constaté que le mélange renfermant 0,4 gr. d'alcali caustique se comporte exactement comme celui qui contient 10 gr. de *formosulfite* à 3%, au point de vue de la rapidité du développement et de l'intensité de l'image, tandis que celui renfermant seulement 0,27 gr. agit beaucoup plus lentement que les autres. Les deux clichés développés avec l'alcali caustique présentent un voile assez intense qui n'existe pas sur l'image obtenue avec le *formosulfite*.

Conclusions.

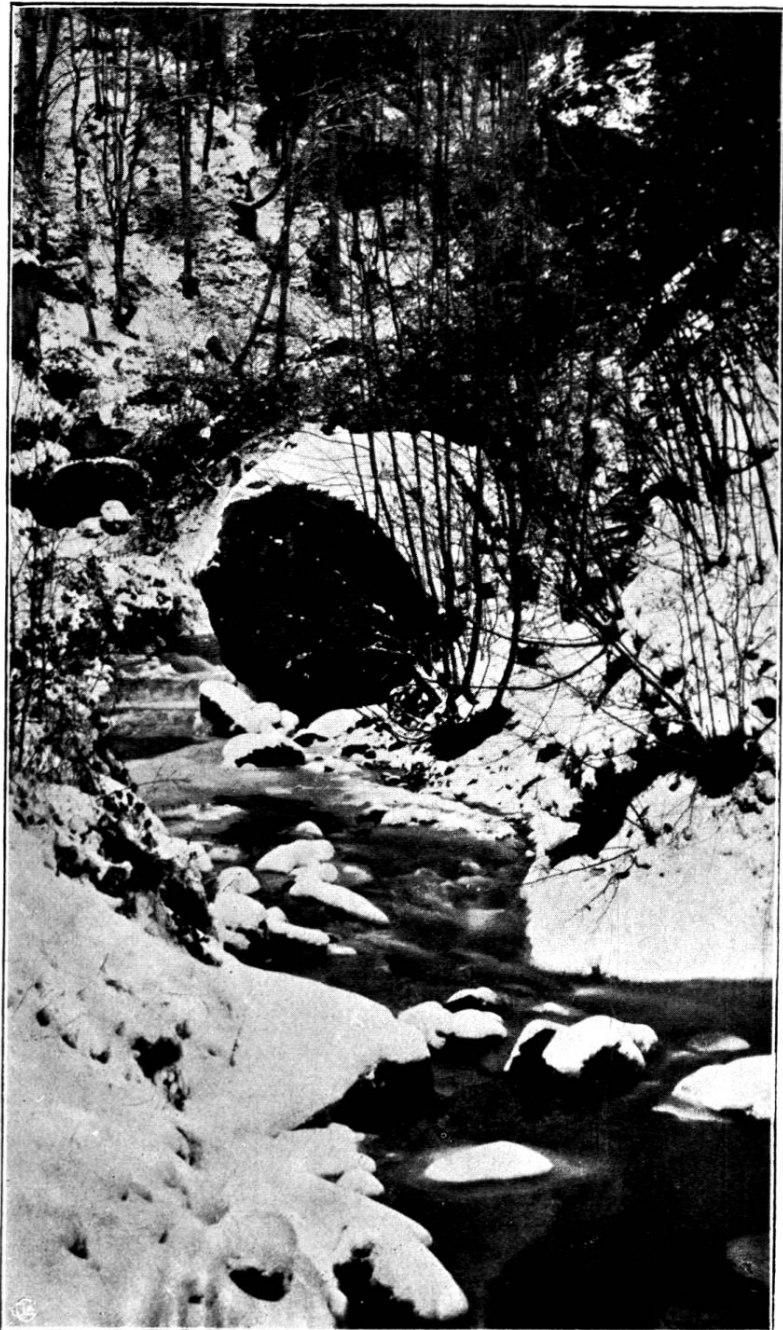
1° Les expériences précédentes montrent que le trioxyméthylène, en présence du sulfite de soude, peut remplacer avantageusement les alcalis carbonatés ou caustiques dans la préparation des divers révélateurs phénoliques. Avec cette substitution, on n'a pas à redouter les accidents produits par un excès d'alcali, mais grâce à la propriété que possède le trioxyméthylène d'insolubiliser la gélatine, les couches gélatinées tendent à être plus résistantes.

2° On peut employer des mélanges en poudre de trioxyméthylène et de sulfite de soude pour remplacer à la fois les alcalis et le sulfite de soude dans la préparation des révélateurs. On n'a pas à craindre ainsi l'altération de l'alcali caustique, puisque ce dernier ne prend naissance qu'après la dissolution du mélange dans le révélateur.

B. Emploi du Trioxyméthylène dans les bains de virage et de fixage des papiers pour remplacer l'alun.

Comme les solutions de trioxyméthylène dans le sulfite de soude insolubilisent la gélatine, nous avons essayé de les substituer à l'alun dans les viro-fixateurs.

Nos essais nous ont montré que pour ne pas modifier les propriétés du virage, il faut employer une très faible quantité de sulfite. Le *formosulfite* renfermant 3% de trioxyméthylène ne peut pas être utilisé dans ce cas. On a obtenu de bons résultats en remplaçant une portion notable du sulfite par une substance inerte, le chlorure de sodium. On a ajouté au trioxyméthylène son poids d'un mélange de 10 parties de sulfite de soude anhydre avec 40 parties de chlorure de sodium. On a dissous 2 gr. de ce produit dans un litre de bain de virage-fixage. La quantité de trioxyméthylène ainsi employée, soit 1,5 gr., remplace environ 10 à 15 gr. d'alun.



Le ruisseau en hiver.

Phot. R.-A. Reiss.

On peut également employer le mélange de trioxyméthylène et de sulfite alcalin dans les proportions que nous avons indiquées plus haut, pour insolubiliser la gélatine des papiers au point de la rendre résistante à l'action de l'eau bouillante. Une solution aqueuse à 1 % de ce mélange donne de très bons résultats, et après quelques minutes d'immersion la couche gélatinée du papier peut être traitée impunément par l'eau bouillante.

Dans les bains destinés au fixage des plaques, l'emploi du trioxyméthylène n'est possible qu'à dose très faible, dans les proportions que nous avons indiquées à propos de l'emploi du formosulfite dans les révélateurs.

De plus grandes quantités déterminent une contraction exagérée de la couche. Cet accident ne se produit pas avec le papier, car ce dernier suit facilement la contraction de la couche qu'il porte.

Les avantages que présentent le mélange de trioxyméthylène et de sulfite alcalin sur l'alun dans la préparation des virages sont les suivants :

1° Sa réaction est alcaline, et la décomposition de l'hypo-sulfite de soude n'a pas lieu comme avec les virages acides. Introduit dans les bains de virage-fixage, il ne produit donc pas de précipité de soufre. Cette propriété permet de préparer à froid les bains de virage-fixage contenant du trioxyméthylène, tandis qu'avec l'alun la préparation doit se faire à l'ébullition afin d'éliminer l'abondant précipité de soufre qui prend naissance.

2° Les bains de virage-fixage restent indéfiniment limpides, tandis qu'ils se troublent constamment dans l'emploi de l'alun.

3° Lorsqu'on traite les épreuves sur papier sortant d'un bain de virage-fixage ou de fixateur par une solution d'alun afin de rendre la couche gélatinée résistante à l'action de



Phot. Ph. et E. Link. Zurich.

Le soir.

l'eau chaude, il peut se produire au sein de la gélatine imprégnée d'hyposulfite de soude un précipité de soufre.

Avec le trioxyméthylène, on obtient l'insolubilité de la couche gélatinée sans qu'on ait à redouter le précipitation de soufre.

4° Enfin on sait que la réaction acide de l'alun qui imprègne finalement la couche gélatinée est nuisible à la conservation de l'image, si toute trace d'hyposulfite n'a pas été soigneusement éliminée. Cette altération est moins à craindre avec le trioxyméthylène par suite de la réaction alcaline des solutions aqueuses de cette substance.

