

Sur la composition de la gélatine insolubilisée par les sels de sesquioxyde de chrome et la théorie de l'action de la lumière sur la gélatine additionnée de chromates métalliques

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

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-524947>

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 la composition de la gélatine insolubilisée

PAR LES

SELS DE SESQUIOXYDE DE CHROME

ET LA THÉORIE DE

L'ACTION DE LA LUMIÈRE

SUR LA

gélatine additionnée de chromates métalliques ¹

par MM. A. et L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ.



Composition de la gélatine insolubilisée par les sels de sesquioxyde de chrome.

L'alun du chrome ajouté à une solution aqueuse de gélatine détermine, comme on le sait, une modification profonde des propriétés de la gélatine. Avec des proportions convenables d'alun la solution une fois prise en gelée ne peut plus être liquéfiée lorsqu'on la chauffe avec de l'eau et la gélatine devient insoluble dans l'eau bouillante.

On observe le même phénomène d'insolubilisation avec des feuilles de gélatine sèches qui ont été immergées pendant un temps suffisant dans l'alun de chrome. Cette propriété paraît présenter une grande analogie avec celle que possède la peau de devenir imputrescible sous l'influence

¹ Communication destinée à la XI^e session de l'Union internationale de photographie à Lausanne.

Par suite d'un malentendu, l'intéressante communication de MM. Lumière frères et Seyewetz a été imprimée avant que les épreuves revues par les auteurs nous fussent rentrées. Quelques erreurs assez graves s'étant glissées dans la composition, nous prions nos lecteurs de prendre note de l'errata ci-dessous :

Page 355, ligne 2, lire : Procter.

„ 356, „ 7, „ alun.

„ 356, „ 14, „ jusqu'à.

„ 360, „ 15, ajouter : *de* avant „ sel neutre “.

„ 363, „ 1, „ *la gélatine* avant „ la quantité d'ammoniaque “.

„ 363, „ 30, „ *qui peut être* après „ alcalis “.

„ 364, „ 13, lire : *du* sel.

„ 366, „ 18, „ les nombres obtenus.

„ 367, „ 29, „ à $\frac{1}{1000}$.

de l'alun de chrome dans le procédé de tannage au chrome.

Les travaux de Proctet et Griffiths¹ et ceux de Krutwig et Dalimier² ont permis de faire diverses hypothèses sur la composition de la peau tannée, mais jusqu'ici on ignorait à la suite de quelles réactions précises les sels de sesquioxyde de chrome peuvent rendre la gélatine insoluble.

C'est la nature de ces réactions complexes que nous avons cherché à élucider dans la première partie de cette étude.

Nous nous sommes proposés de résoudre les problèmes suivants :

I. Déterminer quels sont les composés du sesquioxyde de chrome pouvant insolubiliser la gélatine. Quel est, pour un poids déterminé de gélatine, la quantité minimum de chrome aux divers états qui permet l'insolubilisation, et la quantité maximum qui peut être fixée? Ces quantités dépendent-elles du degré de concentration de la solution de gélatine?

II. Rechercher à quel état le chrome se trouve associé à la gélatine et si l'acide du sel de chrome intervient dans l'insolubilisation. Fixer le rapport du poids de gélatine à celui du chrome dans la gélatine insolubilisée dans des conditions variables.

III. Etudier les propriétés de la gélatine chromée et en déduire les meilleures conditions de l'insolubilisation, ainsi que les hypothèses que l'on peut faire sur la constitution de la gélatine chromée.

Nous examinerons successivement ces différentes subdivisions de notre étude.

¹ *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1900), p. 223.

² *Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts*, t. XLVIII (1899), p. 23. Voyez aussi : *La Tannerie*, par L. Meunier et C. Vaney (Gauthier-Villars, éditeur).

I.

Nous avons d'abord expérimenté l'action des sels normaux : sulfate, sulfite, nitrate, chlorure, fluorure, acétate, formiate, citrate, tartrate, lactate, obtenus en dissolvant un poids connu de sesquioxyde de chrome précipité dans la quantité juste suffisante de l'acide correspondant, en solution aqueuse à 10 % environ. Tous ces composés nous ont paru insolubiliser la gélatine comme l'album de chrome. Le produit insolubilisé semble résister d'autant mieux aux traitements à l'eau bouillante que le sel est moins acide, c'est-à-dire qu'il est nécessaire de lui ajouter, pour une même teneur en chrome, une moins grande quantité d'alcali pour déterminer la formation d'un précipité permanent d'hydrate de sesquioxyde de chrome. Namias¹ a montré que l'alun de chrome neutralisé par un alcali jusqu'au commencement de précipitation possède un pouvoir insolubilisateur pour la gélatine plus grand que l'alun non neutralisé. En confirmant ces résultats, nous avons indiqué les réactions auxquelles peut donner lieu l'alun de chrome par l'addition d'un alcali et montré la possibilité de la formation d'un sel basique².

Afin de confirmer les résultats favorables obtenus avec les sels basiques, nous avons expérimenté, comparativement aux composés cités plus haut, l'action du *sulfate basique de chrome*. Ce composé peut être préparé, d'après Recoura, en précipitant par un alcali l'alun vert obtenu en portant à l'ébullition une solution aqueuse d'alun violet, puis en redissolvant l'hydrate de sesquioxyde de chrome obtenu ($\text{Cr}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$) dans la quantité juste suffisante d'acide sulfurique. Le sulfate ainsi obtenu répond, d'après Recoura, à la formule $\text{Cr}^2 (\text{SO}^4)^2$, sa solution est verte et conserve indé-

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

² *Bulletin de la Société française de photographie*, septembre 1902.

finiment cette couleur sans rétrograder au violet comme celle de l'alun vert. La gélatine insolubilisée par ce composé résiste bien mieux aux lavages répétés à l'eau bouillante que celle qui a été traitée par les sels normaux.

Cette action favorable des sels basiques nous a fait étudier l'emploi de la solution de sesquioxyde de chrome dans les alcalis, mais cette solution n'insolubilise pas la gélatine. C'est probablement parce que le dissolvant alcalin dissocie le composé de gélatine et de chrome qui se forme dans le phénomène de l'insolubilisation, ainsi que nous le verrons plus loin.

Il n'en est pas de même du sesquioxyde de chrome précipité à l'état naissant que l'on peut former en additionnant la gélatine d'un poids connu d'ammoniaque, puis de la quantité théorique d'alun de chrome. La gélatine ainsi insolubilisée, dont l'aspect vert opaque indique que l'oxyde de chrome est bien précipité, résiste aussi bien aux lavages à l'eau bouillante que celle traitée par le sulfate basique de chrome, à condition toutefois qu'il n'y ait pas d'excès d'ammoniaque. Avec une quantité relativement faible d'ammoniaque en excès, la gélatine redevient complètement soluble dans l'eau chaude (voir plus loin).

Nous avons recherché à déterminer la quantité minimum de chrome nécessaire pour rendre la gélatine insoluble dans l'eau bouillante. Avant de comparer entre eux divers composés de chrome, nous avons opéré d'abord avec l'alun de chrome, en employant un produit purifié par quatre cristallisations successives et en utilisant des solutions de gélatine de titre variant depuis 10 jusqu'à 2,5 % (ce titre est celui de la solution finale après addition de l'alun). On a pris des solutions de gélatine à trois titres différents: 20 %, 10 % et 5 % et on les a additionnés de quantités croissantes d'une solution titrée d'alun de chrome, en ramenant tous les essais au même volume par addition d'eau. On a eu ainsi des solu-

tions renfermant 10 %, 5 % et 2,5 % de gélatine et des proportions d'alun de chrome variant depuis 0,5 gr. jusqu'à 10 gr. pour 100 gr. de gélatine. On a prélevé une portion de ces essais quelques heures après leur préparation et on les a soumis à l'action de l'eau bouillante.

Avec la gélatine à 10 % le mélange renfermant 2 gr. d'alun de chrome pour 100 gr. de gélatine est celui qui résiste le mieux à l'action de l'eau bouillante, pour la plus petite quantité de chrome.

Avec la gélatine à 5 %, cette quantité d'alun de chrome doit atteindre 3 gr. pour 100 gr. de gélatine ; enfin aucun des mélanges renfermant 2,5 % de gélatine n'est infusible dans l'eau bouillante.

Si l'on recommence ces essais de fusibilité douze heures après leur préparation, on trouve qu'avec la gélatine à 5 % l'essai renfermant 2 gr. d'alun pour 100 gr. de gélatine est devenu insoluble. Avec la gélatine à 2,5 % les essais renfermant le plus d'alun de chrome fondent beaucoup moins facilement qu'au début, mais aucun ne résiste encore complètement à l'eau bouillante.

Après dix-huit heures on trouve que les essais renfermant au moins 5 % d'alun de chrome sont insolubilisés, puis l'insolubilisation augmente avec le temps et finalement après cinquante heures environ, l'essai ne renfermant que 2 gr. d'alun pour 100 gr. de gélatine résiste également à l'eau bouillante. Aucun changement nouveau dans l'insolubilisation n'a été remarqué pour les essais faits avec la gélatine à 10 et à 5 %. *La quantité minimum d'alun de chrome permettant à la gélatine de résister à l'action de l'eau bouillante est donc de 2 gr. pour 100 gr. de gélatine.* Cette quantité est la même quelle que soit la concentration de la solution de gélatine, mais à partir de la teneur de 5 % l'insolubilisation complète n'est obtenue qu'après un temps variable d'autant plus long que la dilution est plus faible. Ce temps

paraît atteindre cinquante heures environ avec la gélatine à 2,5 %.

Après avoir déterminé la quantité minimum d'alun de chrome qui peut insolubiliser 100 gr. de gélatine, nous avons recherché quelle est la quantité maximum d'alun de chrome que peut fixer ce même poids de gélatine en opérant comme précédemment avec des solutions à 10, 5 et 2,5 % de gélatine (teneur après addition de l'alun de chrome). Trois séries d'essais faits comme plus haut en ajoutant à des solutions de gélatine de titre variable des quantités croissantes d'alun de chrome, ont permis de constater que dès que la solution gélatinée renferme plus de 21 gr. d'alun de chrome pour 100 gr. de gélatine, la masse solidifiée abandonne du chrome par traitement à l'eau froide, quelle que soit la concentration de la solution de gélatine. *Pour saturer de chrome 100 gr. de gélatine, il faut donc une quantité d'alun environ dix fois plus grande que la quantité minimum nécessaire pour insolubiliser ce même poids de gélatine.*

Nous avons examiné si la nature de l'acide combiné au chrome a une influence sur la quantité de chrome nécessaire à l'insolubilisation. Pour obtenir des résultats comparables, il n'était pas possible d'utiliser les sels chromiques cristallisés du commerce dont la composition est très variable au point de vue de la teneur en chrome et de l'acidité. Nous avons préparé de l'hydrate de sesquioxyde de chrome précipité pur à partir d'un poids connu d'alun de chrome pur. L'hydrate de sesquioxyde de chrome a été dissous dans la quantité correspondante d'acide titré et on a étendu les solutions ainsi obtenues à un volume connu, le même dans tous les cas, de façon à avoir des poids comparables de chrome dans toutes les solutions.

Nous avons expérimenté le sulfate, le chlorure, le nitrate et l'acétate chromique préparés ainsi. Il a fallu avec ces divers sels employer des quantités de sels correspondant

sensiblement à 2 gr. d'alun de chrome pour insolubiliser 100 gr. de gélatine. La nature de l'acide combiné au chrome paraît donc être sans influence sur la quantité minimum de chrome nécessaire pour insolubiliser un poids déterminé de gélatine.

II.

L'incinération de la gélatine insolubilisée par les sels de sesquioxyde de chrome donne dans tous les cas le chrome à l'état de Cr^2O^3 , on peut donc supposer, *a priori*, que c'est à l'état de composé chromique que le chrome se fixe sur la gélatine dans la réaction insolubilisante. La couleur violette ou verte de la gélatine insolubilisée suivant qu'on emploie un sel vert ou violet plaide encore en faveur de cette hypothèse. Jusqu'ici on ignorait si le composé chromique se fixait à l'état d'oxyde, de sel basique ou sel neutre. On peut faire à ce sujet plusieurs hypothèses dont les plus vraisemblables sont les suivantes :

1° Ou bien le sel de chrome se fixe intégralement sur la gélatine comme dans la formation des sels doubles en donnant un produit d'addition ;

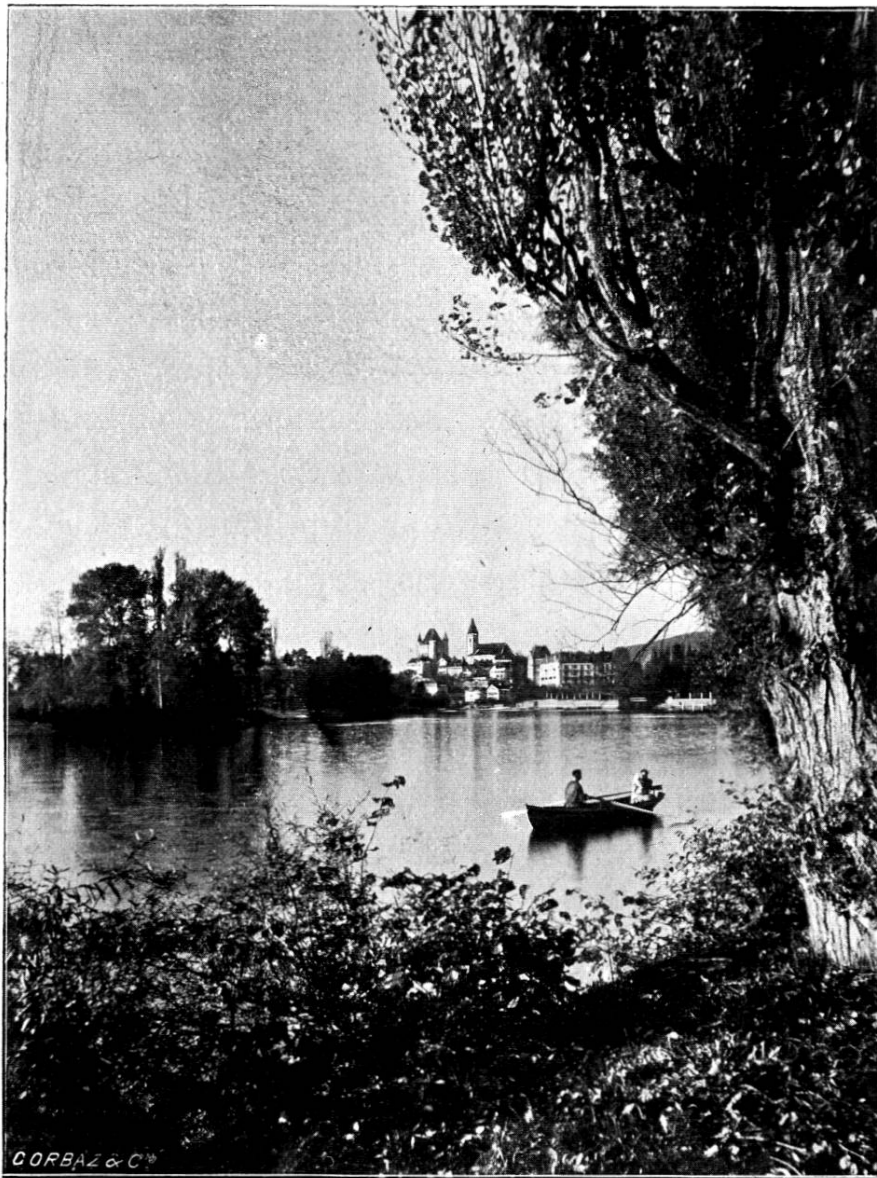
2° Ou bien la gélatine jouant le rôle d'acide faible décompose le sel chromique en donnant un sel basique qui se combine ou forme un produit d'addition avec la gélatine ;

3° Ou bien la gélatine jouant le rôle d'un acide fort se combine à la totalité du sesquioxyde de chrome et libère tout l'acide combiné à ce dernier.

Pour résoudre cette question nous avons tout d'abord examiné quelle variation on apporte dans le rapport du chrome à l'acide sulfurique lorsqu'on plonge de la gélatine sèche ou gonflée par l'eau dans une solution d'alun de chrome.

On a dosé le chrome et l'acide sulfurique dans une solution d'alun de chrome pur avant et après y avoir immergé

des plaques de gélatine pendant plusieurs jours. Qu'on opère en solution concentrée ou étendue, en employant même une quantité de gélatine suffisante pour produire la



Thoun. Vue de la Promenade du lac.

Phot. Nikles, Interlaken.

décoloration presque totale du liquide, on trouve sensiblement le même rapport entre le chrome et l'acide sulfurique avant et après l'immersion.

Ces résultats tendent donc à prouver que l'alun de chrome se fixe à l'état d'alun sur la gélatine.

Les mêmes résultats ont été obtenus avec le chlorure chromique. On pourrait donc supposer que l'alun de

chrome ou le sel de chrome forme un véritable composé d'addition avec la gélatine. Pourtant si on lave à l'eau de la gélatine insolubilisée par un sel chromique on constate qu'elle abandonne des quantités importantes de l'acide du sel ayant produit l'insolubilisation, mais le titrage de l'acide éliminé dans les premiers lavages effectués même à l'eau bouillante, montre que la quantité d'acide libérée est notablement inférieure à celle qui correspond à la salification du chrome fixé. En multipliant le nombre des lavages, on constate, après chacun d'eux, l'élimination d'une petite quantité d'acide libre, mais il faut soumettre la gélatine insolubilisée à un très grand nombre de traitements par l'eau bouillante pour obtenir l'élimination complète de toute trace d'acide¹. Après quelques lavages à l'eau bouillante, le produit se gonfle et devient de plus en plus perméable à l'eau en même temps qu'une portion de la gélatine se dissout dans l'eau chaude et le composé s'enrichit en chrome².

On pourrait croire, d'après cela, que l'acide du sel de chrome entre dans la composition de la gélatine insolubilisée, et que l'élimination progressive de cet acide détermine le gonflement et la dissolution partielle de la gélatine. Mais il n'en est rien, car il n'est pas possible de rendre à la gélatine son imperméabilité primitive en la faisant digérer à froid ou bouillir dans une solution aqueuse acidulée par une quantité d'acide comparable à celle éliminée.

En outre, nous avons montré plus haut qu'il est possible d'obtenir l'insolubilisation par l'alun de chrome, en ajoutant

¹ On s'assure que cette élimination est complète, en faisant bouillir la gélatine chromée avec de l'acide nitrique pur pour détruire la matière organique et en s'assurant que la solution ne donne plus de précipité par le chlorure de baryum.

² Cet enrichissement en chrome est très notable. On trouve en effet que la gélatine ainsi traitée peut donner par incinération un résidu de 5,4 à 5,6 pour 100 gr. de gélatine, alors que la gélatine insolubilisée complètement comme nous l'indiquons plus loin ne donne que 3,3 à 3,5 %.

à la quantité d'ammoniaque juste correspondante à l'acide du sel de chrome employé pour saturer la totalité de l'acide de ce sel. Nous avons même fait observer à ce sujet que l'aspect de la gélatine ainsi insolubilisée était opaque et que la totalité de l'oxyde de chrome paraissait précipitée au sein de la gélatine. La gélatine ainsi traitée peut être bouillie un très grand nombre de fois avec l'eau sans se gonfler et sans abandonner de la gélatine comme dans le cas de l'insolubilisation par les sels normaux de chrome. La possibilité d'insolubiliser la gélatine par l'hydrate de sesquioxyde de chrome paraît donc prouver que l'acide du sel de chrome n'intervient pas dans le phénomène.

On peut supposer que c'est la présence de cet acide retenu par la gélatine et s'éliminant peu à peu dans les traitements successifs par l'eau bouillante qui décompose lentement à chaud la gélatine insolubilisée.

Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'on peut empêcher complètement le gonflement de la gélatine dans les traitements à l'eau bouillante, ainsi que la dissolution d'une partie de la gélatine, en lui faisant subir des lavages à l'eau alcaline avant de la traiter par l'eau bouillante.

Pour obtenir de bons résultats il est indispensable d'employer des solutions suffisamment diluées et sans excès notable d'alcali par rapport à l'acide du sel de chrome, sans quoi la gélatine chromée se décompose. Nous avons essayé de laver la gélatine insolubilisée par l'alun de chrome, comparativement avec de l'eau alcalinisée par de l'ammoniaque, par de la soude caustique et par du carbonate de soude. On a déterminé la quantité maximum de chacun de ces alcalis employée pour ces lavages sans risquer de produire avec l'excès d'alcali un commencement de décomposition de la gélatine chromée. Dans ces essais, la gélatine a été insolubilisée par un excès d'alun de chrome, puis lavée à l'eau froide jusqu'à élimination de toute trace de chrome.

Avec dix fois la quantité théorique d'ammoniaque nécessaire pour saturer l'acide du sel de chrome employé, en solution à 1 %, le gonflement de la gélatine se produit à nouveau dans les lavages ultérieurs à l'eau bouillante, ce qui indique un commencement de décomposition de la gélatine chromée. On obtient le même résultat avec le carbonate de soude mais on peut l'employer en solution à 3 %. Avec la soude caustique le gonflement de la gélatine ne se produit pas en employant juste la quantité théorique de soude en solution à 0,4 gr. %, mais il a lieu dès qu'on double cette quantité dans le même volume d'eau.

L'influence favorable des lavages alcalins paraît bien prouver que c'est l'acide de sel de chrome libéré dans le phénomène de l'insolubilisation qui réagit sur la gélatine chromée en présence de l'eau bouillante et tend à la désorganiser. L'acide du sel de chrome est nuisible et non utile dans la réaction insolubilisante. Il est donc avantageux de l'éliminer si on veut avoir une gélatine résistant complètement à l'action de l'eau bouillante. Nous avons reconnu que pour obtenir ce résultat dans les meilleures conditions possibles, il faut d'abord laver à l'eau froide la gélatine insolubilisée pour éliminer le chrome qui peut se trouver en excès. On traite alors la gélatine par une quantité d'eau ammoniacale renfermant environ 0,3 gr. d' AzH^3 dans 100 cc. (soit 1,5 cc. d'ammoniaque du commerce) employé en quantité à peu près double de la quantité théorique nécessaire pour saturer l'acide du sel de chrome. Si on remplace l'ammoniaque par du carbonate de soude, on pourra l'employer en quantité correspondante à l'ammoniaque, mais en solution à 1 %.

Lorsqu'on insolubilise la gélatine par la plus petite quantité possible d'alun de chrome (soit 2 gr. pour 100 gr. de gélatine) on constate que si le produit résiste bien à un premier traitement à l'eau bouillante il se gonfle déjà après le

deuxième lavage à l'eau bouillante et ne résiste pas aux lavages suivants. Si l'on essaie d'augmenter l'insolubilisation comme précédemment par traitement à l'eau ammoniacale, on peut remarquer qu'en employant pour le lavage une quantité d'ammoniaque suffisamment faible à un degré de dilution convenable (0,05 %) on arrive à retarder le gonflement de la gélatine, mais non à l'empêcher. A mesure qu'on augmente le nombre des lavages, on dissout chaque fois une nouvelle quantité de gélatine et finalement on obtient la dissolution complète du produit ; l'insolubilisation ainsi produite est donc très incomplète. On peut supposer que la gélatine insolubilisée est un mélange de substance infusible et de substance fusible et que c'est grâce à la présence d'une quantité suffisante de substance infusible que la masse ne fond pas. Dès que cette masse a été désagrégée par plusieurs lavages à l'eau bouillante, on arrive à dissoudre la partie soluble.

Les lavages à l'eau alcaline de la gélatine insolubilisée par un excès d'alun de chrome nous ont permis de faire subir à cette gélatine un nombre suffisant de lavages à l'eau bouillante pour éliminer toute trace de produit soluble sans risquer de dissoudre une certaine quantité de gélatine. Il nous a donc été possible de déterminer avec certitude le rapport de la gélatine au chrome, ce qui ne pouvait avoir lieu avant les traitements alcalins puisque la gélatine se dissolvait pendant ces lavages. Ces déterminations ont été faites avec une solution de gélatine à 20 % dont 50 cc. ont été additionnés de la quantité maximum d'alun de chrome qu'elle peut absorber, avec un léger excès pour être bien sûr de ne pas être au-dessous du maximum. Après solidification la gélatine a été divisée en petits fragments, puis lavée à l'eau froide jusqu'à élimination de toute trace de chrome en excès. On a fait ensuite deux lavages à l'eau ammoniacale (chacun avec 100 cc. d'eau renfermant 1,5 cc.

d'ammoniaque ordinaire), puis deux lavages à l'eau froide pour éliminer l'ammoniaque. Enfin toute trace de sels solubles a été éliminée par de nombreux lavages à l'eau bouillante (25 lavages avec 150 cc. d'eau chacun), puis la gélatine a été séchée à l'étuve vers 80° jusqu'à poids constant¹.

Les mêmes essais ont été faits en remplaçant l'alun de chrome par le chlorure chromique qui a été utilisé dans des conditions tout à fait comparables. Après dessiccation la gélatine a été pesée puis incinérée. On a obtenu ainsi le sesquioxyde de chrome retenu par la gélatine mélangé à la petite quantité de substances minérales contenues dans la gélatine qui sont insolubles dans l'eau bouillante (phosphates).

Dans une série d'essais faits d'une part avec une même quantité d'alun de chrome en excès et d'autre part avec des quantités croissantes d'alun de chrome, on a trouvé des poids de cendres sensiblement concordants. Avec le chlorure chromique le nombre obtenu est également voisin de ceux qu'a donnés l'alun. Ils varient entre 3,8 et 4 gr. de cendres pour 100 gr. de gélatine (dix essais). Si l'on déduit de ce poids celui correspondant au phosphate, le poids de Cr^2O^3 fixé par 100 gr. de gélatine devient entre 3,3 gr. et 3,5 gr.².

III.

La gélatine insolubilisée par l'alun de chrome se présente avant traitement par l'eau alcaline et avant dessiccation, sous forme d'une masse transparente élastique colorée en violet rougeâtre avec un dichroïsme verdâtre, ou en vert suivant qu'elle a été insolubilisée avec un sel normal ou un

¹ Après chaque lavage la gélatine était fortement pressée dans un nouet de toile pour bien éliminer les eaux de lavage.

² Ce nombre correspond sensiblement à celui que donne le calcul avec la quantité maximum d'alun de chrome que nous avons trouvée expérimentalement pouvant être absorbée par 100 gr. de gélatine. Ce calcul donne 3,31 gr. de Cr^2O^3 .

sel basique de chrome. Cette couleur est très voisine de celle du composé chromique qui a servi à l'insolubilisation. Les lavages de la gélatine par l'eau alcaline faible comme ceux que nous avons indiqués pour obtenir l'insolubilisation complète, font perdre à la gélatine sa transparence, elle devient translucide. En augmentant la quantité d'alcali elle devient tout à fait opaque, probablement à cause de l'oxyde de chrome qui se précipite dans la masse. On observe, du reste, un aspect analogue lorsqu'on produit l'insolubilisation au moyen de l'oxyde de chrome en ajoutant l'alun de chrome à la gélatine additionnée de la quantité théorique d'ammoniaque pour décomposer l'alun.

Une fois desséchée, la gélatine insolubilisée est brillante, sa couleur est vert foncé, elle est cassante, très dure, se laisse facilement réduire en poudre en donnant une poudre verte. Par incinération, elle laisse Cr^2O^3 pur, mélangé aux substances que l'on trouve dans les cendres de la gélatine et qui ne se dissolvent pas dans l'eau chaude. Lorsque les lavages ont été faits comme nous l'avons indiqué on ne retrouve pas trace de l'acide employé¹ sauf pourtant dans l'insolubilisation par le chlorure chromique où, malgré les lavages répétés à l'eau chaude, nous avons toujours retrouvé de petites quantités de chlore.

Les acides ainsi que les alcalis employés en quantité relativement faibles rendent de nouveau la gélatine soluble dans l'eau bouillante. Les acides agissent à dose très faible. Ainsi, si l'on traite 10 gr. de gélatine insolubilisée au maximum à l'état de solution à 10 % (solution finale) et non desséchée, par 1 litre d'eau sulfurique au $\frac{1}{1000}$ cc., la gélatine se gonfle très rapidement si on porte la liqueur à l'ébullition. Dans cette réaction la solution se colore en vert, le

¹ Ainsi dans l'insolubilisation avec l'alun de chrome la gélatine insolubilisée avec l'acide nitrique pur pour détruire la matière organique ne donne pas de précipité par le chlorure de baryum.

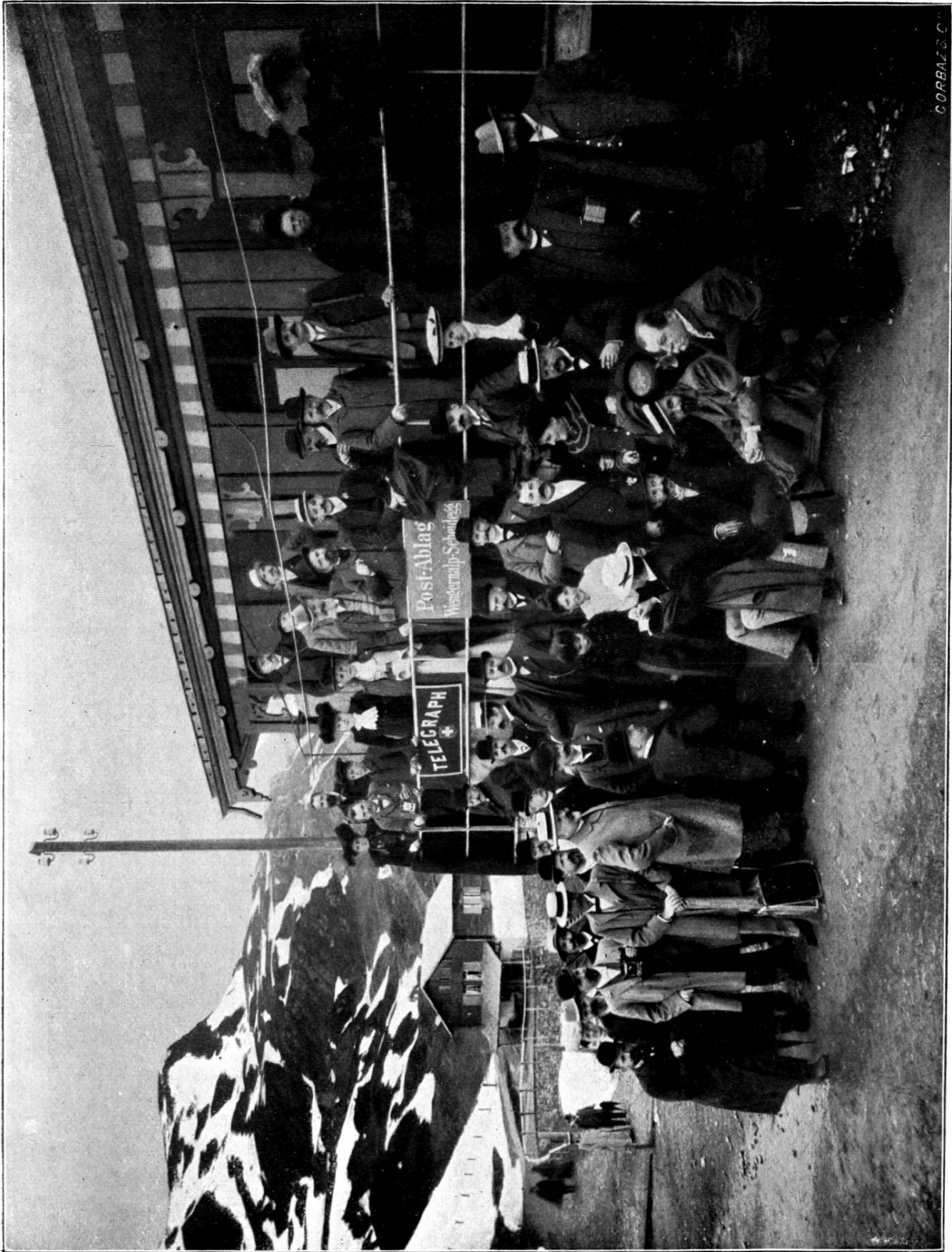
chrome donne le sel de chrome correspondant à l'acide et la solution se prend en gelée par refroidissement. Dans le cas du traitement par les alcalis, il paraît y avoir simplement désorganisation de la gélatine par l'ébullition avec l'eau alcaline après que la gélatine s'est gonflée par absorption d'eau et le sesquioxyde de chrome se sépare peu à peu.

Lorsqu'on additionne la gélatine de quantités croissantes d'alun de chrome, on pourrait croire que les divers degrés d'insolubilisation de la gélatine se traduisent par des points de fusion différents et qu'avant d'arriver à l'infusibilité complète de la gélatine on a des produits ayant des points de fusion de plus en plus élevés, au fur et à mesure qu'on se rapproche de la quantité d'alun produisant l'infusibilité complète.

Nous avons reconnu l'inexactitude de cette hypothèse en ajoutant à un même volume d'une solution de gélatine à 7 % dans une série de dix essais, des quantités croissantes d'une solution d'alun et en atteignant dans le dixième essai la quantité la plus faible d'alun nécessaire pour produire l'insolubilisation.

Les diverses gélatines se solidifient à des températures un peu différentes. Ainsi le point de solidification de celle ne renfermant pas d'alun se trouve entre 26 et 26°5 tandis que celui de la gélatine renfermant la quantité d'alun la plus faible pour produire l'insolubilisation est de 30°5. Mais les points de fusion des gélatines pouvant fondre est sensiblement le même qu'elles soient ou non additionnées d'alun de chrome.

Il n'y a donc pas comme on pourrait le croire des mélanges d'alun de chrome et de gélatine dont le point de fusion est supérieur à celui de la gélatine.



CORBAZ & C.

A la Petite Scheidegg.

Phot. Gabler, Interlaken.

Conclusions.

De l'étude précédente on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Dans les traitements par les sels de chrome, la gélatine semble bien fixer directement du chrome puisque ses propriétés subissent des modifications profondes et que le chrome ne peut être éliminé par de nombreux lavages à l'eau bouillante.

2° L'acide du sel de chrome, bien que retenu avec énergie par la gélatine, ne semble nullement intervenir dans le phénomène de l'insolubilisation puisqu'on peut l'éliminer sans modifier les propriétés de la gélatine insolubilisée¹.

3° Un poids déterminé de gélatine fixe une quantité maximum constante de sesquioxyde de chrome comprise entre 3,3 gr. et 3,5 gr. pour 100 gr. de gélatine quelle que soit la nature du sel chromique employé pour l'insolubilisation, ce qui semble indiquer que l'on a affaire à un composé parfaitement défini.

4° En raison de sa facile dissociabilité, la gélatine insolubilisée est plutôt un composé d'addition qu'une véritable combinaison.

5° La dissociation de la gélatine chromée par traitements répétés à l'eau bouillante peut être empêchée, soit en lavant dans des conditions convenables à l'eau ammoniacale la gélatine additionnée du composé chromé, soit en ajoutant dans la gélatine, avant l'addition du sel de chrome, la quantité théorique d'ammoniaque pour saturer l'acide de ce sel.

¹ On peut supposer que c'est grâce aux fonctions à la fois basiques et acides de la gélatine que cette substance retient à la fois l'oxyde de chrome et l'acide qui lui est combiné.

