

Sur l'altération à l'air du sulfite de soude anhydre

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

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Revue suisse de photographie**

Band (Jahr): **16 (1904)**

PDF erstellt am: **22.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-523802>

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'ALTÉRATION A L'AIR

DU

SULFITE DE SOUDE ANHYDRE

par MM. A. et L. LUMIÈRE et SEYEWETZ.



Le sulfite de soude est, comme on le sait, habituellement employé pour empêcher l'oxydation à l'air des solutions révélatrices, grâce à sa propriété de se transformer facilement en sulfate. Il absorbe, en effet, rapidement l'oxygène de l'air qui pourrait agir sur le développateur. On sait que cette oxydation peut se produire spontanément avant que le sulfite ait été employé dans la préparation des révélateurs, soit pendant sa fabrication, soit dans les vases où on le transporte, soit en solution, lorsqu'on prépare celle-ci à l'avance. Par suite de cette oxydabilité, le sulfite de soude est donc susceptible d'altération, ce qui rend son action incertaine et empêche d'obtenir dans la préparation des révélateurs des résultats constants.

Tout récemment, Namias¹ a montré par l'analyse de divers échantillons de sulfites anhydres et cristallisés commerciaux, que ces produits ont une teneur variable en sulfite pur, pouvant dans certains cas s'abaisser jusqu'à 44,2 %, mais ne s'élevant pas au-dessus de 90 %. Il a reconnu, en outre, que l'altération à l'air est plus rapide avec le sulfite de soude anhydre, qu'avec le produit cristallisé. Il a enfin confirmé les expériences d'Ellis et de divers auteurs² sur l'oxydation rapide des solutions aqueuses de sulfite de soude commercial dans une bouteille à moitié pleine. Cette altération aurait lieu même en opérant à l'abri de l'air.

En raison de l'altérabilité du sulfite de soude, Namias conseille de

¹ *Revue suisse de Photographie*, p. 513 (1903).

² Hauberrisser, *Das Atelier des Photographen*, p. 129 (1903).

renoncer à l'emploi de ce corps et de le remplacer par le métabisulfite

de potasse $\left. \begin{array}{l} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{O K} \\ \text{O} \\ \text{O K} \end{array}$ corps très peu altérable. Malheureusement, ce

corps a une réaction acide et retarde notablement le développement, aussi, pour l'utiliser dans les mêmes conditions que le Sulfite de soude, il est nécessaire d'additionner ses solutions de quantités convenables de potasse ou de soude caustique (3,5 gr. de soude ou 5 gr. de potasse pour 10 gr. de métabisulfite, d'après Namias).

Nous avons pensé qu'il était préférable, avant de condamner l'emploi si pratique du Sulfite de soude en photographie et son remplacement par un corps acide qui doit être neutralisé au moment de son emploi, d'étudier quelles sont les conditions d'altération du Sulfite. Il sera alors possible d'indiquer les moyens à employer pour empêcher ou réduire à son minimum cette altération.

Nous nous sommes proposés de déterminer les causes qui favorisent l'oxydation à l'air non seulement du *sulfite de soude anhydre* et du *sulfite de soude cristallisé*, mais aussi du *métabisulfite de potasse* ou du *bisulfite de soude*, c'est-à-dire tous les dérivés de l'acide sulfureux les plus couramment employés en photographie.

Dans l'étude suivante nous nous bornerons à exposer les premiers résultats de nos travaux; ils sont relatifs seulement à l'altération à l'air du Sulfite de soude anhydre.

1° Altération du sulfite de soude anhydre à l'état solide.

Nous avons d'abord recherché si le sulfite de soude anhydre s'oxyde à l'air lorsqu'on l'expose en couche mince à la température ordinaire, soit dans l'air relativement sec, soit dans l'air très humide, ainsi qu'aux températures de 50° et de 100°. Pour suivre l'altération du sulfite, nous y avons dosé l'acide sulfureux au moyen d'une liqueur d'iode demi décime normale, qu'on ajoute dans 10 cc. de liqueur de sulfite ramenée par dilution dans tous les cas à une teneur de 1 %. Ces 10 cc. de liqueur placés dans un verre et étendus de leur volume d'eau sont additionnés de quelques gouttes d'empois d'amidon. On introduit peu à peu dans ce mélange la liqueur d'iode titrée jusqu'à coloration bleue persistante.

Voici les résultats des titrages effectués sur un sulfite anhydre :

Date du titrage	Air relativement sec. Tempér. 15°	Air très humide. Tempér. 15°	Sulfite maintenu à 50°	Sulfite maintenu à 100°
	Liq. d'iode	Liq. d'iode	Liq. d'iode	Liq. d'iode
5 décembre	29 cc.	29 cc	29 cc.	29 cc:
8 "	29,1	28,7	29	29
12 "	29	26	29	29,1
16 "	28,8	25,5	28,9	29,2
21 "	29	24,1	28,7	29,1
30 "	28,5	24	28,5	29
5 janvier	28,5	21	28,7	29

Les résultats précédents montrent donc que le sulfite de soude anhydre¹ à l'état solide et sec ne s'altère pas sensiblement à l'air, même s'il est porté à une température de 100°. L'altération a lieu, mais lente



Baulmes.

Photo. A. Deriaz, Baulmse.

ment lorsque ce produit est exposé à l'air très humide. Dans tous les cas, du reste, on s'est placé dans les conditions les plus favo-

¹ Ce sulfite anhydre dont 10 cc. de solution à 10 % exigent 29 cc. de liqueur demi-décime normal (6,35 gr. par litre) renferme, d'après le calcul, 91,35 gr. % de sulfite pur $\text{SO}_3 \text{Na}_2$.

rables a l'oxydation, le sulfite ayant été placé à l'air en couche très mince.

2° Altération des solutions de sulfite de soude anhydre.

Divers auteurs ont signalé l'altération que subissent les solutions de sulfite de soude, mais aucune observation précise n'a été faite jusqu'ici sur la rapidité de cette altération pour une concentration déterminée ainsi que sur l'influence de la température et de la concentration sur la vitesse de l'oxydation.

A. Influence de la concentration pour une même température.

On a fait avec un même échantillon de sulfite de soude anhydre deux litres de solutions à 1 %, 3 %, 5 %, 10 % et 20 %. Chacune de ces solutions a été divisée en deux parties égales et chaque portion, soit un litre, a été mise dans deux flacons de deux litres, dont l'un a été bouché et l'autre est resté débouché, afin d'étudier l'influence du bouchage dans un flacon à moitié plein. Chaque solution a été titrée journellement.

Pour ce titrage, toutes les liqueurs ont été convenablement diluées de façon à ne renfermer que 1 % de sulfite. On a employé 10 cc. de liqueur en opérant exactement comme nous l'avons indiqué plus haut.

Les résultats trouvés dans ces titrages ne sont pas absolus, leur comparaison seule est intéressante. Les nombres obtenus varient, en effet, suivant la dimension des flacons, la quantité de liquide qu'ils renferment, la surface de contact du liquide avec l'air, la température extérieure.

En outre, pour une même solution un nombre n'est pas tout à fait comparable aux suivants et cela d'autant moins que la quantité de liquide contenu dans le flacon devient plus faible au fur et à mesure des titrages quotidiens.

La surface d'absorption de l'oxygène reste, en effet, toujours la même quelle que soit la quantité de liquide.

Aussi remarque-t-on que dans les solutions s'oxydant le moins rapidement, solutions qui sont celles où l'on a fait un très grand nombre de titrages, la vitesse d'oxydation s'accroît au fur et à mesure que le nombre de titrages augmente.

Dans le tableau de la page suivante, nous indiquons les résultats de nos opérations.

Le tableau ci-après montre que le rapport entre le poids de sulfite oxydé au bout du même temps, dans des solutions de concentration variable et le poids total de sulfite que renferme un même volume de solution est d'autant plus faible que la concentration est plus grande.

Ainsi, on voit qu'après sept jours, la totalité du sulfite, soit 100 %, est oxydée dans la solution à 1 %, tandis qu'au bout du même temps

TENEUR DE LA SOLUTION	DURÉE DU CONTACT AVEC L'AIR	POIDS DE SULFITE OXYDÉ pour 100 gr. de sulfite total employé	POIDS DE SULFITE OXYDÉ pour 100 cc. de solution après 7 jours
SOLUTION A 1 %			
Flacon à moitié plein ouvert.	Après 7 jours, oxy- dation totale . . .	100 %	1 gr.
Flacon à moitié plein et bouché.		73 %	0 gr. 73
SOLUTION A 3 %			
Flacon à moitié plein ouvert.	Après 7 jours . . .	61 %	1 gr. 83
	Après 12 jours, oxy- dation totale . . .	100 %	
Flacon à moitié plein et bouché.	Après 7 jours . . .	20 %	0 gr. 6
	Après 1 mois. . .	72 %	
SOLUTION A 5 %			
Flacon à moitié plein ouvert.	Après 7 jours . . .	27 %	1 gr. 35
	Après 18 jours, oxy- dation totale . . .	100 %	
Flacon à moitié plein et bouché.	Après 7 jours . . .	10 %	0 gr. 5
	Après 1 mois. . .	34 %	
SOLUTION A 10 %			
Flacon à moitié plein ouvert.	Après 7 jours . . .	10 %	1 gr.
	Après 1 mois. . .	98 %	
Flacon à moitié plein et fermé.	Après 7 jours . . .	5 %	0 gr. 5
	Après 1 mois. . .	32 %	
SOLUTION A 20 %			
Flacon à moitié plein ouvert.	Après 7 jours . . .	2,4 %	0 gr. 48
	Après 1 mois. . .	14 %	
Flacon à moitié plein et fermé.	Après 7 jours . . .	0,5 %	0 gr. 1
	Après 1 mois. . .	6,5 % ₄₀	

il n'y a que 2,4 % de la totalité du sulfite qui a disparu dans une solution à 20 %¹.

¹ Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, les flacons de deux litres qui renferment un litre de liquide sont à moitié pleins au début des essais, mais lorsque les expériences ont été répétées pendant un mois, il reste finalement environ 50 cc. de liqueur dans le flacon de deux litres.

Si l'on calcule la quantité de sulfite oxydée dans 100 cc. de solution, on voit que c'est avec la solution à 20 % que cette quantité est la plus faible. Ainsi, au lieu de 1 gr. environ de sulfite oxydé après sept jours pour 100 cc. de liquide dans la solution à 1 %, on trouve seulement 0,48 gr. avec la solution à 20 %.

On peut donc considérer l'altération des solutions de sulfite anhydre à 20 % comme notablement plus faible que celle des solutions de concentration moindre.

B. Influence de la température pour une même concentration.

Nous avons répété des expériences semblables aux précédentes, en opérant avec des solutions de sulfite de soude anhydre à 1 % que l'on a maintenues respectivement aux températures de 15, 25, 35 et 45°. Chaque essai avait lieu sur un litre de liquide placé dans un flacon de deux litres et comportait pour une même température un flacon ouvert et un flacon bouché.

Pour les flacons ouverts, on a obtenu l'oxydation totale :

Après six jours, à 15°.

Après quatre jours, à 25°.

Après trois jours, à 35°.

Après deux jours et demi, à 45°.

Dans les flacons fermés, l'altération a été complète :

Après quatorze jours, à 15°.

Après douze jours, à 25°.

Après douze jours, à 35°.

Après onze jours, à 45°.

L'oxydation paraît donc d'autant plus rapide que la température est plus élevée, surtout si l'on opère en flacon ouvert.

C. Altération des solutions à leur température d'ébullition.

Nous avons recherché avec quelle rapidité s'oxydent les solutions de sulfite de soude anhydre à divers états de concentration quand on les fait bouillir en présence de l'air. On a opéré sur des solutions à 1 %, à 3 %, 5 %, 10 % et 20 %. Chaque solution était titrée avant chauffage, puis portée et maintenue à l'ébullition dans des capsules de deux litres, en prenant la précaution de compenser la perte d'eau au fur et à mesure de l'évaporation. On arrêtait chaque opération au bout du temps convenable et on procédait au titrage. Dans tous ces titrages, la solution a été ramenée après refroidissement exactement à son volume primitif, puis diluée de telle sorte que sa teneur correspondît à 1 % par rapport à la liqueur initiale.

Nous indiquons dans le tableau suivant les résultats obtenus dans le titrage des solutions de sulfite anhydre de diverses concentrations, après ébullition pendant des temps variables.

TENEUR DE LA SOLUTION	DURÉE DE L'ÉBULLITION	POIDS DE SULFITE OXYDÉ pour 100 grammes de sulfite total employé	POIDS DE SULFITE OXYDÉ pour 100 cc. de solution après 2 h. d'ébullition
Solution à 1 %	2 heures	97 %	0 gr. 97
	2 1/2 heures	100 %	
Solution à 3 %	2 heures	19 %	0 gr. 57
	4 heures	44 %	
Solution à 5 %	2 heures	13,6 %	0 gr. 68
	5 heures	27,5 %	
Solution à 10 %	2 heures	2,7 %	0 gr. 27
	10 heures	14 %	
Solution à 20 %	2 heures	0,8 %	0 gr. 16
	12 heures	4,5 %	

L'examen des chiffres du tableau précédent montre qu'à leur température d'ébullition, les solutions étendues sont beaucoup plus oxydables que les solutions concentrées. Ce résultat peut se déduire non seulement de l'examen comparatif des poids de sulfite oxydé, par rapport à 100 gr. de sulfite employé, mais aussi par rapport à un même volume de solution.

Si l'on compare, par exemple, les solutions à 1 % et à 20 %, on voit qu'après deux heures d'ébullition il y a eu dans la première 97 % de la totalité du sulfite qui s'est oxydée et 0,8 %, dans la deuxième, soit 0,97 de substance pour 100 cc. de solution à 1 % et 0,16 gr. pour le même volume de solution à 20 %.

Cause de l'oxydation des solutions de sulfite de soude.

Nous avons recherché à quelle cause on peut attribuer l'oxydation des solutions de sulfite de soude. L'oxygène primitivement dissous dans l'eau ne nous a pas paru influencer sensiblement sur cette altération, car on n'observe pas de différence appréciable dans la vitesse d'oxydation en employant des solutions préparées avec de l'eau bouillie ou non bouillie et conservées dans des flacons hermétiquement bouchés.

Dans tous les cas, les solutions de sulfite de soude anhydre ne subissent pas d'altération appréciable quelle que soit leur concentration, même au bout d'un temps très long, si on les conserve en flacon plein et bouché hermétiquement, quelle que soit la température extérieure.

L'oxygène de l'eau ne paraît donc nullement intervenir dans le phénomène et l'oxygène de l'air seul semble être l'agent de la réaction. C'est sans doute en se dissolvant dans le liquide au fur et à mesure de sa fixation que l'oxydation peut se poursuivre.

N'y a-t-il pas lieu de déduire, d'après cela, que si les solutions étendues s'oxydent plus facilement que les solutions concentrées, c'est peut-être parce que l'oxygène est moins soluble dans ces dernières que dans les premières.

Conclusions.

On peut tirer des expériences précédentes une série de conclusions pratiques :

1° Le sulfite de soude anhydre exposé même en couche mince à l'air, à la température ordinaire ou à température élevée, ne subit pas d'altération appréciable, sauf lorsqu'il se trouve dans une atmosphère très humide ;

2° Les solutions de sulfite de soude anhydre de faible teneur s'oxydent très rapidement à l'air à la température ordinaire. Dans des solutions de concentrations diverses, le rapport entre la quantité de sulfite oxydé au bout du même temps et la quantité totale de sulfite dissous est d'autant plus faible que la solution est plus concentrée ;

3° Les solutions concentrées, à partir de la teneur de 20 ‰, sont très peu oxydables, même si elles sont conservées dans un flacon débouché et présentant avec l'air une très grande surface de contact. *Il y a donc avantage, si l'on veut conserver le sulfite en solution, à employer des solutions concentrées ;*

4° A leur température d'ébullition, les solutions de sulfite de soude anhydre s'oxydent d'autant plus rapidement qu'elles sont plus diluées. A partir de la teneur de 20 ‰, on peut maintenir à l'ébullition à l'air ces solutions sans qu'elles s'altèrent sensiblement.

