

Sur la stabilité des sulfites et bisulfites alcalins et sur leur emploi

Autor(en): **Namias, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Revue suisse de photographie**

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

PDF erstellt am: **14.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-525411>

Nutzungsbedingungen

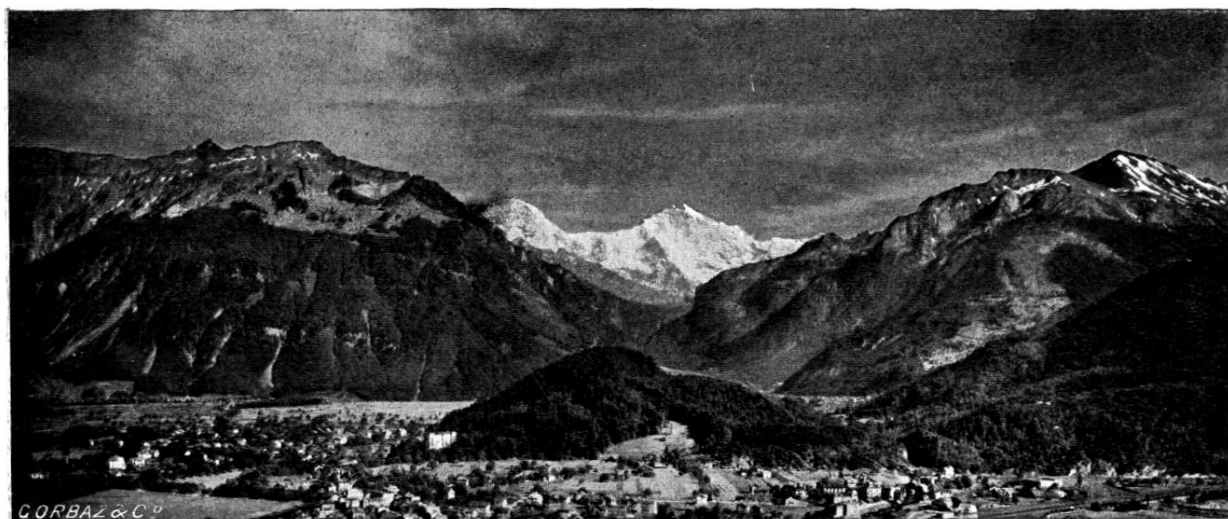
Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

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.



La Jungfrau.

Phot. Nicklès, Interlaken.

SUR LA STABILITÉ

DES

Sulfites et Bisulfites alcalins

ET SUR LEUR EMPLOI

par le prof. R. NAMIAS.



Ces derniers temps, j'ai fait beaucoup de recherches sur la stabilité des sulfites et bisulfites alcalins. Les résultats que j'ai obtenus semblent d'une grande importance pour la pratique.

Je dirai avant tout que la méthode que j'ai trouvée la plus exacte pour le dosage de l'acide sulfureux dans les sulfites et bisulfites est la suivante : on dissout 0,2 à 0,5 gr. de ce composé dans de l'eau distillée bouillie et refroidie. La liqueur est rendue légèrement alcaline (si elle est acide comme dans le cas des bisulfites) en y ajoutant quelques gouttes de potasse caustique étendue. On y ajoute alors, en excès, une solution titrée de iode de manière à avoir la

liqueur colorée en jaune, et on dose l'excès de iode avec une solution titrée d'hyposulfite de sodium. Si l'on veut aussi doser l'acide sulfurique, on ajoute de l'acide chlorhydrique pur et chauffé dans un courant d'acide carbonique pour chasser tout le gaz sulfureux. En employant cette mesure de précaution, j'ai constaté qu'on a des résultats beaucoup supérieurs, car sans cela l'acide sulfureux s'oxyde. Le dosage de l'acide sulfurique sert surtout comme contrôle, car tout ce qui n'est pas du sulfite est en général du sulfate.

J'ai dit en général, car dans quelques cas j'ai trouvé comme impureté du sulfite de soude une quantité non négligeable de carbonate de sodium. Ce carbonate provient sans doute d'une mauvaise fabrication car, comme on le sait, on prépare les sulfites par saturation des carbonates avec de l'acide sulfureux. En dosant l'acide sulfureux et l'acide sulfurique, on trouve les quantités de sulfite et de sulfate alcalins qui leur correspondent et on peut ainsi calculer, par la différence, la quantité de carbonate alcalin.

Le produit le plus commun que l'on emploie en photographie est le sulfite de sodium : on le vend dans le commerce à l'état cristallisé et à l'état anhydre.

Les analyses que j'ai faites avec les produits les plus purs m'ont démontré qu'il est impossible d'avoir du sulfite de sodium exempt de matières étrangères. Les sulfites cristallisés les plus purs que j'ai examinés ne contenaient que 90 % de sulfite de sodium proprement dit.

Les bons produits commerciaux en contiennent en général 60 à 70 % ; les mauvais (et ils ne sont pas rares) 30 à 40 %.

Dans le sulfite de sodium anhydre, la quantité de sulfate est toujours assez considérable ; il est évident qu'en le chauffant pour chasser l'eau de cristallisation, il se produit une oxydation partielle du composé, cela même dans les meilleures conditions.

J'ai trouvé dernièrement dans les produits d'une bonne maison :

Sulfite de sodium crist.	. . .	44,2 % de Na_2SO_3
„	„	anhydre . 55,0 % de Na_2SO_3

Comme on le voit, si l'on s'en tient aux formules pour la préparation des bains de développement et si l'on emploie la moitié de sulfite anhydre par rapport au sulfite cristallisé, on peut obtenir des bains assez mauvais par la quantité insuffisante de sulfite et par la grande quantité de sulfate, dont l'action dans les bains de développement n'est pas encore bien établie, mais que je crois assez mauvaise. D'après mes expériences, le sulfite de sodium cristallisé, conservé au contact de l'air, par exemple dans une caisse couverte, se conserve sensiblement mieux que le sulfite anhydre.

Cela tient au fait que dans les cristaux, surtout s'ils sont gros, l'air ne peut pas avoir une action aussi considérable que sur les petits grains qui ont en proportion avec leur poids une surface de contact beaucoup plus grande. Mais il y a encore, je crois, une autre cause : le sulfite anhydre absorbe facilement de l'eau et s'hydrate, et le dégagement de chaleur qui se produit pendant cette absorption facilite l'oxydation. Donc, bien que le sulfite de sodium anhydre soit théoriquement préférable et pratiquement plus commode (étant déjà en poudre), je ne le recommande pas : personnellement, je ne l'emploie plus du tout. Le plus simple moyen pour conserver le sulfite à l'état solide, c'est de le conserver dans des vases de verre dans lesquels on fait arriver pendant un instant un courant de gaz d'éclairage avant de le fermer. On élimine ainsi l'air. Les solutions de sulfite de sodium se conservent encore beaucoup moins que le composé solide. A ce propos, je ne puis que confirmer les expériences faites dernièrement par M. Ellis.

Une solution à 10 % de sulfite de sodium cristallisé, par exemple, conservée dans une bouteille à demi pleine, ne contenait plus, après cinq jours, qu'à peu près la moitié du produit. Même en chassant complètement l'air, la conservation n'est pas parfaite : je n'ai pas bien pu établir la transformation qui se produit.

Voyons maintenant la conservation des bisulfites. De tous les composés de l'acide sulfureux avec les métaux alcalins, le métabisulfite de potassium se conserve le mieux. Le métabisulfite de potassium correspond à la formule $K_2S_2O_5$; c'est du bisulfite de potassium déshydraté suivant l'équation :



En saturant une solution de carbonate de potassium avec de l'acide sulfureux, si la quantité de ce dernier correspond au bisulfite, il se dépose du métabisulfite à l'état cristallisé. Le métabisulfite se présente sous la forme de beaux cristaux qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation. La composition ne peut donc varier par le contenu d'eau. Il possède une faible odeur d'acide sulfureux, et c'est peut-être ce dégagement très faible d'acide sulfureux qui est la cause principale de sa conservation car l'acide enveloppe pour ainsi dire les molécules et chasse l'air. De même dans les flacons à demi pleins, mais bouchés, la conservation est presque parfaite. Du métabisulfite m'a donné, après deux ans de conservation dans un flacon bouché mais à demi plein, le résultat suivant : acide sulfureux (SO_2) = 55,05 %, tandis que la théorie exige 57,65.

Mais l'on ne devra pas croire que l'acide sulfureux manquant se retrouve à l'état d'acide sulfurique : il s'est simplement dégagé. En effet, en dosant l'acide sulfurique, je n'ai trouvé que 0,37 % de SO_3 , quantité absolument négligeable, et cela d'autant plus qu'en employant la méthode de traitement par l'acide chlorydrique, même dans un cou-

rant d'acide carbonique, on n'est pas sûr de ne pas oxyder une très petite quantité d'acide sulfureux.

Le métabisulfite de potassium est donc le produit qui contient la plus grande quantité d'acide sulfureux et qui se conserve le mieux à l'état sec. Cela posé, on peut bien se demander comment un produit si pur ne trouve pas, dans la préparation des bains de développement, la faveur qu'il mérite. En calculant, on trouve que le meilleur sulfite de sodium cristallisé, qui, comme nous l'avons dit, ne contient, en général, plus que 90 % de sulfite crist. proprement dit, a à peu près 22 % d'acide sulfureux tandis que le métabisulfite en a au moins 55 %. On pourrait donc payer le bisulfite deux fois et demi plus cher que le sulfite crist. (en réalité dans le commerce il ne coûte pas beaucoup plus cher) et cela avec l'avantage considérable d'avoir un produit qui se conserve bien mieux. En outre, on peut employer le métabisulfite, sans distinction, dans tous les bains de développement en prenant la précaution de n'en mettre à peu près que les $\frac{2}{5}$ de la quantité demandée pour le sulfite de sodium crist., et en neutralisant l'acidité par une certaine quantité de soude ou potasse caustique. Ce fait est très important, car l'acidité du métabisulfite neutralise partiellement l'alcalinité du bain et l'action de celui-ci change. Il est donc bon, surtout pour certains révélateurs, de neutraliser l'acidité du métabisulfite, non pas par l'emploi d'une plus grande quantité de carbonates alcalins, mais par un alcali caustique, car l'acide carbonique qui est mis en liberté est retenu sous forme de bicarbonate et retarde l'action du bain.

Pour l'hydroquinone, par exemple, la présence de l'acide carbonique a une influence qui n'est pas négligeable. Pour chaque 10 gr. de métabisulfite employé, on ajoutera, pour neutraliser l'acidité, environ 3,5 gr. de soude caustique ou environ 5 gr. de potasse caustique. Ainsi, on peut employer

le métabisulfite, comme substituant du sulfite de sodium, dans n'importe quel bain. Pour certains bains, à action énergique, comme ceux à base de métol, d'édinol, etc., on augmentera simplement un peu la quantité de carbonate sans employer de l'alcali caustique. Le métabisulfite, qui est un produit se conservant très bien à l'état sec, ne l'est plus en solution. Ses solutions conservées dans des bouteilles pleines et bouchées se conservent pourtant beaucoup mieux que celles du sulfite. Cela provient surtout du fait que l'acide sulfureux qui se dégage, protège la surface du liquide du contact de l'air. Dans une cuvette ouverte, la conservation du sulfite et du métabisulfite dissous ne diffère pas beaucoup. Le bisulfite de sodium est un autre bisulfite en usage; théoriquement il devrait contenir un peu plus d'acide sulfureux que le métabisulfite de potassium, mais en pratique il en contient généralement bien moins. Cela tient au fait qu'il est bien moins stable; il perd beaucoup plus facilement l'acide sulfureux en excès et tend ainsi à se transformer en sulfite anhydre qui, comme je l'ai dit plus haut, est beaucoup moins stable.

