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

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

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Revue suisse de photographie**

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

PDF erstellt am: **15.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-523828

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

SUR L'ALTÉRATION A L'AIR

DU

SULFITE DE SOUDE CRISTALLISE

par MM. A. et L. Lumière et A. Seyewetz.

En se basant, d'une part, sur l'efflorescence rapide qui se produit dans certaines conditions, quand on expose à l'air le sulfite de soude cristallisé, et, d'autre part, sur l'augmentation de la teneur de ce produit en sulfate, un grand nombre d'auteurs ont conclu à son oxydation rapide à l'air.

Namias [1] a signalé le peu de constance de la composition du sulfite de soude cristallisé résultant de sa tendance à perdre à l'air un peu d'eau de cristallisation, ce qui le rend plus riche en sulfite proprement dit.

Il a indiqué aussi qu'en déshydratant le sulfite cristallisé par chauffage, on le transforme en sulfite anhydre, mais que cette opération, faite au contact de l'air, transforme une partie du sulfite en sulfate. Le même auteur a montré récemment que le sulfite cristallisé conservé en flacons bouchés ne s'altère pas sensiblement, surtout si on remplace l'air du flacon par du gaz d'éclairage [2].

Devant cette diversité d'opinions, nous avons cherché à déterminer d'une façon précise, les causes qui favorisent l'oxydation du sulfite de soude cristallisé, afin d'établir les précautions à prendre pour empêcher cette oxydation. Nos expériences ont été faites dans des conditions comparables à celles que nous avons décrites dans notre précédente étude sur l'altération à l'air du sulfite de soude anhydre. Nous avons examiné, d'une part, l'altération du produit à l'état solide et, d'autre part, celle de ses solutions aqueuses.

---

1 Namias, *Chimie photographique*, p. 274 (C. Naud, édit., Paris).

2 *Revue suisse de Photographie*, décembre 1903.

A. BERGERET & Cie

PHOTOTYPIE D'ART

LONDRES **ZURICH** NANCY

DUFOURSTRASSE

Travaux d'arts

et industriels -

Cartes postales

EN PHOTOTYPIE ET
EN PHOTOCHROMIE

Demandez prix

et spécimens -

Phot. Schmidhauser, Hérisau

Une rue à Tunis.

1° Sulfite de soude cristallisé à l'état solide.

Nous avons exposé à l'air, en couche mince, dans des conditions variables, diverses portions d'un même échantillon de sulfite de soude cristallisé. L'une des portions était abandonnée dans de l'air relativement sec à la température de 15°, l'autre dans une atmosphère très humide également à 15°, une troisième portion était maintenue à la température de 45° et une quatrième à 100°. Au début de ces essais, chaque portion était titrée au moyen de la liqueur d'iode, comme nous l'avons indiqué pour le sulfite anhydre, puis, tous les jours, un nouveau titrage indiquait la quantité de sulfite restant dans la solution. Dans le tableau suivant, nous avons indiqué les résultats de ces titrages exprimés en centimètres cubes de liqueur d'iode, demi décime normale correspondant à 10 cc. de liqueur de sulfite cristallisée à 2 °/₀.

Date du titrage	Sulfite cristallisé exposé dans l'air relativement sec. Tempér. 15°	Sulfite cristallisé exposé dans l'air très humide. Tempér. 15°	Sulfite cristallisé maintenu à 45°	Sulfite cristallisé maintenu à 100°
	Liq. d'iode	Liq. d'iode	Liq. d'iode	Liq. d'iode
21 décembre (titrage initial)	26,1 cc.	26,1 cc.	26,1 cc.	26,1 cc.
24 décembre	28,2	28,1	58,2	57,4
27 "	29,3	28,4	58,2	58,1
30 "	30	28,8	58,2	58,1
3 janvier	30,1	28,8	58,1	58,1
6 "	30,3	28,7	58,1	58,1
9 "	30,4	28,7	—	—
12 "	30,9	28,7	—	—
15 "	31,6	28,7	—	—
18 "	34	28,5	—	—
21 "	36,3	28,7	—	—
24 "	39,5	28,7	—	—
27 "	41,4	28,8	—	—

Les chiffres précédents semblent donc montrer que le sulfite de soude cristallisé exposé à l'air sec s'anhydrifie peu à peu sans qu'il paraisse s'oxyder sensiblement (son aspect cristallin disparaît peu à peu et après s'être effleuri à la surface, il tombe en poudre). Il est impossible, d'après le titrage de l'acide sulfureux, de déduire la teneur en acide sulfurique, mais un dosage d'acide sulfurique effectué sur le produit initial et sur le même produit après 37 jours d'exposition dans l'air sec (du 21 décembre au 27 janvier), donne des poids de sulfate de baryte qui sont sensiblement entre eux comme les nombres trouvés dans les titrages 26,1 et 41,4. La quantité d'acide sulfurique trouvée dans le sulfate initial correspond à 1 °/₀ de $SO_4 H_2$ pour 100 gr. de sulfite cristallisé.

Dans l'air très humide, il y a eu au début un très faible enrichisse-

ment, puis la teneur en acide sulfureux est restée sensiblement constante. On peut supposer dans ce cas que la déshydratation se produit lentement, mais étant accompagnée d'une oxydation, le titre en acide sulfureux n'augmente pas notablement. Quoique l'aspect des cristaux à peine effleuris paraisse plutôt indiquer que la déshydratation se produit d'une façon peu appréciable et qu'il n'y a pas lieu de faire l'hypothèse d'une oxydation pour expliquer la constance du titre en acide sulfureux, nous avons, par un dosage d'acide sulfurique, vérifié cette hypothèse. Les poids de sulfate de baryte obtenus avec le sulfite cristallisé initial et ce même sulfite à la fin de l'expérience après son exposition dans l'air très humide, sont sensiblement entre eux comme les nombres 26,1 et 28,8 trouvés dans les dosages avec la liqueur d'iode, ce qui prouve qu'il n'y a pas eu d'oxydation. Enfin, le sulfite de soude cristallisé, exposé soit à 45°, soit à 100°, s'enrichit très rapidement en acide sulfureux en s'anhydrifiant. Le chiffre final trouvé est supérieur au double du chiffre initial, ce qui semble prouver que le sulfite cristallisé renfermait une certaine quantité d'eau d'interposition indépendante de l'eau de cristallisation [1].

Influence de l'alcalinité ou de l'acidité du sulfite cristallisé sur son altérabilité a l'air.

Comme les sulfites de soude cristallisés commerciaux ont une réaction alcaline plus ou moins marquée, suivant qu'ils ont été cristallisés en présence d'un petit excès de bisulfite ou d'un excès de carbonate alcalin, nous avons examiné l'influence de cette plus ou moins grande alcalinité sur l'altérabilité à l'air du sulfite cristallisé. Dans ce but, nous avons préparé deux échantillons distincts, l'un cristallisé au sein d'une liqueur à réaction très alcaline et l'autre dans une solution fortement acidulée par le bisulfite de soude. La première solution renfermait 2 kg. de sulfite cristallisé, 2 litres d'eau et 100 grammes de carbonate de soude Solway, dans la deuxième, on avait remplacé le carbonate de soude par 200 cc. de bisulfite de soude commercial. Bien que cristallisant dans une liqueur fortement acide à la phénolphtaleïne, ce dernier sulfite présentait, après avoir été essoré, une réaction faiblement alcaline à ce même réactif, ce qui prouve bien que l'alcalinité du sulfite est sa réaction propre et non celle de l'excès d'alcali dont il peut être souillé.

L'échantillon cristallisé, en présence de l'excès de carbonate de soude, colore la phtaleïne en un rouge beaucoup plus intense que celui obtenu en liqueur acide. Quatre échantillons de chacun de ces sulfites ont été étalés à l'air dans les mêmes conditions que celles indiquées plus haut pour le sulfite cristallisé normal. Les résultats des titrages

[1] Le rapport entre les poids d'acide sulfurique trouvés dans le sulfite initial et le sulfite, maintenu 3 jours à 100° est sensiblement le même que celui des nombres 26,1 et 58,2 obtenus par le titrage avec la liqueur d'iode.

exprimant le nombre de centimètres cubes de liqueur d'iode $^1/_2$ décime normale, correspondant dans chaque cas à 10 cc. de solution de sulfite à 2 °/₀, sont consignés dans les tableaux suivants :

	SULFITE DE SOUDE CRISTALLISÉ EN SOLUTION ALCALINE				SULFITE DE SOUDE CRISTALLISÉ EN SOLUTION ACIDE			
Date du titrage	Exposé à l'air sec. Temp 15°	Exposé à l'air très humide. Temp. 15°	Maintenu à 45°	Maintenu à 100°	Exposé à l'air sec. Temp. 15°	Exposé à l'air très humide. Temp. 15°	Maintenu à 45°	Maintenu à 100°
30 décemb. (titrage initial)	26,1	26,1	26,1	26,1	27,5	27,5	27,5	27,5
31 décemb.	26,4	26,1	54,4	56,2	28,1	27,6	56	56,1
3 janvier	27,3	26,3	54,3	56,2	29,3	27,9	56,1	56,1
6 "	28,2	27,2	56	56,1	30	28	56,1	56,1
9 "	29,5	27,3	56	56,1	30,9	28,1	56	56,1
12 "	31,3	27,4	—	—	32,1	28,1	—	—
15 "	33,7	27,3	—	—	33,6	28,1	—	—
18 "	35,9	27,4	—	—	35,4	28,3	—	—
21 "	39	27,3	—	—	36,4	28,3	—	—
24 "	43,4	27,3	—	—	37,7	28,4	—	—
27 "	46,5	27,4	—	—	37,5	28,6	—	—
6 février	50,6	27,6	—	—	34,8	28,2	—	—

Les chiffres précédents ont été, dans chaque cas, complétés par un dosage d'acide sulfurique fait au début sur le sulfite initial et à la fin de chaque essai sur l'échantillon correspondant. Dans tous ces dosages, sauf dans le cas de sulfite cristallisé en solution acide exposé à l'air sec, la quantité d'acide sulfurique trouvée est toujours sensiblement proportionnelle à la teneur en sulfite, ce qui tend à prouver que dans les autres cas aucune oxydation appréciable n'a accompagné la déshydratation, même dans le cas de l'exposition à l'air très humide. Les résultats ainsi obtenus montrent donc que dans la majorité des cas, le seul phénomène qui semble se produire est une déshydratation. La perte d'eau est insignifiante quand on opère dans l'air très humide, à la température ordinaire, mais elle devient importante quand le sulfite est exposé dans l'air sec, surtout si ce sulfite provient d'une cristallisation en présence d'un excès de carbonate de soude.

L'anhydrification est très rapide vers 45° et 50°, et encore plus rapide à 100°, mais, à partir de 50°, le sulfite commence à fondre dans son eau de cristallisation avant de se déshydrater.

(A suivre.)