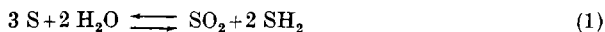


98. Sur l'hydrolyse du soufre par l'eau au-dessous de 100°

par E. Cherbuliez et R. Weibel.

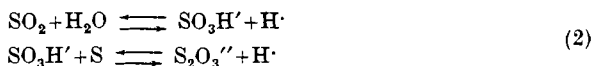
(29. V. 1936.)

L'action hydrolysante de l'eau sur le soufre est représentée généralement par l'équation schématique suivante:



Pratiquement, l'équilibre sera déplacé entièrement à gauche, si bien que l'hydrolyse ne serait appréciable que lorsqu'on élimine les produits de réaction, par exemple par distillation; en effet, dans ce cas on constate aisément un dégagement d'hydrogène sulfuré. Dans le distillat¹⁾ (mais seulement dans le distillat²⁾ — pourquoi ?), on trouve de petites quantités d'acides polythioniques formés par réaction secondaire entre l'anhydride sulfureux et l'hydrogène sulfuré, à côté de soufre élémentaire formé par réversibilité selon l'équation citée plus haut ou entraîné par la vapeur d'eau. On peut d'autre part rompre l'équilibre de la réaction en alcalinisant; dans ces conditions, les sulfure et sulfite formés d'abord fixeraient encore du soufre élémentaire pour se transformer en les produits finaux que l'on obtient par ébullition d'une suspension de soufre en milieu alcalin: un mélange de thiosulfate et de polysulfures.

Par des travaux faits par l'un de nous avec Madame *Herzenstein*³⁾, la facilité inattendue avec laquelle l'ion thiosulfurique prend naissance à partir d'acide sulfureux et de soufre élémentaire, non seulement en milieu alcalin, mais encore à des p_H allant au moins jusqu'à 6, a été mise en évidence, ainsi que la stabilité inattendue de l'ion thiosulfurique en solution très étendue à des p_H s'abaissant jusqu'à cette même limite. Il faut donc s'attendre à voir également intervenir, dans le phénomène de l'hydrolyse du soufre par l'eau, la formation de l'acide thiosulfurique. Il y a lieu par conséquent, en tenant compte de ce fait, de compléter l'équation schématique (1) par les équations suivantes:



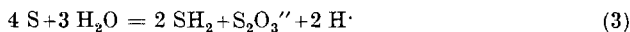
Quelques expériences très simples montrent en effet que ceci est bien le cas, et l'on voit immédiatement alors que la formation d'acide thiosulfurique, acide aussi fort que l'acide sulfurique, va

¹⁾ O. v. Deines, *Naturwissenschaften*, **22**, 129 (1934).

²⁾ Cross et Higgins, *Soc.* **35**, 249 (1879) n'ont pas trouvé de polythionates dans le résidu.

³⁾ E. Cherbuliez et A. Herzenstein, *Helv.* **17**, 1582 (1934).

amener rapidement le p_H d'une suspension aqueuse de soufre à des valeurs incompatibles avec la stabilité précisément de l'ion thio-sulfurique. C'est ce phénomène qui met un terme à l'hydrolyse du soufre par l'eau. Si l'on admet que l'ion S_2O_3'' est stable jusqu'au p_H 5 (ce qui est certainement exagéré), on arrive à la conclusion que l'hydrolyse de 0,6 mgr. de soufre par litre suffit déjà pour atteindre ce p_H ; en d'autres termes, l'hydrolyse du soufre par l'eau ne se fait pratiquement pas. Mais il suffit d'empêcher le p_H du milieu aqueux de s'abaisser — par un système tampon par exemple — pour constater une hydrolyse très appréciable du soufre par l'eau à des températures n'atteignant même pas 100° . Cette hydrolyse se traduit par la formation à peu près exclusive de thiosulfate et d'hydrogène sulfuré, selon l'équation globale:



Certaines observations nous font même croire que la formation de l'ion thiosulfurique n'est pas un phénomène secondaire, mais représenterait peut-être le phénomène primaire¹⁾, qui s'exprimerait par l'équation (3).

Nous allons examiner successivement ces deux points:

I. Hydrolyse du soufre par l'eau.

Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons porté à l'ébullition, à des pressions variables²⁾, c'est-à-dire à des températures variables, une suspension de soufre dans de l'eau tamponnée par des phosphates alcalins.

Dans un ballon pyrex de deux litres, on introduit 750 cm³ d'eau plus 20 à 40 cm³ de tampon aux phosphates ($PO_4HNa_2 + PO_4H_2K$); par ébullition d'une demi-heure, dans un courant d'hydrogène, on débarrasse la solution d'air.

Par un entonnoir à robinet, on introduit alors 30 cm³ d'une solution de soufre dans de l'alcool absolu bouillant; on porte à une faible ébullition pendant une demi-heure en recevant le distillat, toujours dans un courant d'hydrogène, dans une suspension de carbonate de cadmium. On termine l'opération en laissant le tout se refroidir sous pression d'hydrogène.

Analyse.

SH_2 dans le ballon et dans le distillat par précipitation au CO_3Cd et titrage à l'iode³⁾.

Pouvoir réducteur (iode) après élimination de SH_2 .

Pouvoir catalysant ($N_3Na + I$)³⁾.

éventuellement:

Sulfates.

S polythionique + thiosulfurique par oxydation par le brome d'une prise désulfurée au carbonate de cadmium, oxydée par l'iode et débarrassée des sulfates éventuellement présents.

¹⁾ En 1869 déjà, *Blomstrand* avait envisagé cette interprétation de l'hydrolyse alcaline du soufre (*Chemie der Jetztzeit*, p. 258).

²⁾ Obtenues à l'aide d'un dispositif décrit dans la note précédente, *Cherbuliez*, *Helv.* 19, 794 (1936).

³⁾ *Cherbuliez et Herzenstein*, loc. cit.

Identification de l'ion $S_2O_3^{''}$ par le rapport des pouvoirs réducteur et catalysant, et comparaison de ce rapport à celui que présente une quantité de thiosulfate équivalente au pouvoir réducteur primitif, ajoutée à la solution titrée; par sa stabilité en milieu à peu près neutre.

Voici quelques résultats numériques, les quantités de dérivés réducteurs du soufre étant exprimées en cm^3 0,01-n. par $100 cm^3$ de solution restant dans le ballon.

p_H	tampon	temp.	durée d'ébullition	$S_2O_3^{''}$	SH_2		
					ballon	dist.	total
7,3	phosph.	98°	30 min.	5,6	1,2	10,1	14,3
7,0	„	98°	„	4,4	1,2	10,7	11,9
6,7	„	98°	„	3,1	1,0	0,7	7,7
6,4	„	98°	„	1,5	0,8	3,9	4,7
6,1	„	98°	„	0,7	0,4	1,2	1,6
7,3	„	83°	60 min.	2,4	1,0	1,13	2,3
7,0	„	83°	„	0,95	0,5	1,25	1,75
7,0	„	60°	36 heures	0,5			0,8
7,0—7,5	eau du robinet telle quelle ¹⁾	98°	30 min.	3,7	4,0	6,8	10,8

On ne trouve ni sulfate, ni polythionates en quantité appréciable dans le ballon.

D'après l'équation globale (3), les pouvoirs réducteurs de l'hydrogène sulfuré et du thiosulfate devraient être dans le rapport 4 à 1. Les écarts considérables (trop peu de SH_2) sont dus à l'élimination incomplète de l'oxygène atmosphérique et à la rétention incomplète de l'hydrogène sulfuré dans le distillat. Dans les essais sous pression réduite, cette perte est encore plus sensible; le rapport entre l'hydrogène sulfuré du distillat et du contenu du ballon tombe par exemple au p_H 7,3, de 10 à 1,3.

Ces chiffres montrent deux choses: l'hydrolyse du soufre est très appréciable dès que le p_H est maintenu aux environs de 7; même une eau potable ordinaire est déjà suffisamment tamponnée par la dureté transitoire pour que l'hydrolyse du soufre devienne considérable. Cette hydrolyse correspond qualitativement à l'équation (3): le soufre se transforme en hydrogène sulfuré et en thiosulfate.

Essais quantitatifs.

Pour supprimer les causes d'erreur dues à l'élimination incomplète de l'oxygène atmosphérique et à la précipitation incomplète de l'hydrogène sulfuré dans le distillat, et pour éliminer l'influence possible de la petite quantité d'alcool introduite selon le mode opéra-

¹⁾ Alcalinité de cette eau: 8,5°, soit $17 cm^3$ 0,01-n. bicarbonate dans $100 cm^3$.

toire décrit, nous avons procédé comme suit: Nous avons suspendu de la fleur de soufre lavée à fond dans une solution tampon contenue dans un ballon étiré en capillaire. Après ébullition dans le vide pendant une demi-heure (élimination de l'oxygène), on scelle le capillaire.

Le ballon est chauffé au bain-marie à une température et pendant un laps de temps donnés.

Pour l'analyse, le capillaire est relié par un caoutchouc à un entonnoir contenant une suspension de carbonate de cadmium, la pointe est cassée, la suspension de carbonate est aspirée, et l'hydrogène sulfuré formé est immédiatement précipité sous forme de sulfure de cadmium. On dose le sulfure précipité et filtré; dans le filtrat, on détermine les pouvoirs réducteur, catalysant, etc.

Il suffira de donner le détail d'un de ces essais à titre d'exemple.

360 cm³ d'eau + 20 cm³ PO₄KH₂ 0,1-m + 40 cm³ PO₄Na₂H 0,1-m. (p_H 7,0) sont portés à l'ébullition pendant une demi-heure, puis additionnés d'une suspension de soufre dans 10 cm³ d'eau portée à l'ébullition; après refroidissement à la trompe, le ballon est scellé et chauffé à 80° pendant 22 heures.

Dosages: hydrogène sulfuré précipité par CO₃Cd: 59,5 cm³ 0,01-n. thiosulfate: 110 cm³ du filtrat désulfuré (340 cm³) réduisent 5,0 cm³ 0,01-n. I, soit pour 340 cm³: 15,2 cm³ 0,01-n.

Rapport des pouvoirs réducteurs de l'hydrogène sulfuré et du thiosulfate: 59,5 : 15,2 = 3,9 (au lieu de 4).

Sulfates (par précipitation des 110 cm³ de filtrat désulfuré par Cl₂Ba et acidulés par ClH dil.): traces.

S thionique + polythionique (par oxydation au brome de 55 cm³ du filtrat précédent, dont le volume total a passé à 128 cm³) 0,0102 gr. SO₄Ba. Calculé pour le thiosulfate titré: 0,0101 gr., donc pas de polythionates.

Les résultats confirment au point de vue quantitatif le résultat qualitatif de la série d'expériences faites par distillation: l'hydrolyse du soufre a lieu, aux températures ne dépassant pas 100°, et à des p_H voisins de la neutralité, selon l'équation globale (3).

II. Sur le mécanisme de la formation du thiosulfate.

L'équation globale (3) ne peut être considérée que comme résultant d'une succession de transformations que subit, au contact de l'eau, la molécule du soufre, essentiellement S₈ aux températures inférieures à 100°. Si un phénomène correspondant à l'équation (1) intervenait d'abord, on aurait de la peine à comprendre l'absence pratiquement complète d'acides polythioniques — produit normal, à côté du soufre, de l'interaction de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux en solution aqueuse — ceci d'autant plus que, lorsqu'on distille du soufre en suspension dans de l'eau, on obtient un distillat qui contient de petites quantités d'acides polythioniques à côté d'hydrogène sulfuré et de soufre élémentaire. Cette contradiction apparente disparaît si l'on ne considère l'ion thiosulfurique, plus comme un produit secondaire, mais comme un produit primaire, se scindant en soufre et anhydride sulfureux (qui distille et réagit.

avec l'hydrogène sulfuré du distillat) lorsque le p_H de la solution au sein de laquelle il se forme n'est pas maintenu au-dessus de 6. Ainsi, tant que le p_H d'une suspension aqueuse de soufre reste aux environs de 7, la formation de l'anhydride sulfureux, partant celle d'acides polythioniques par son interaction avec l'hydrogène sulfuré, n'aura pas lieu.

Pour étayer cette supposition, nous avons fait agir au bain-marie l'eau sur le soufre en présence d'iode. Si l'acide sulfureux prend naissance avant l'acide thiosulfurique, on n'obtiendra que de l'acide sulfurique. Si, par contre, l'acide thiosulfurique est un produit primaire par rapport à l'acide sulfureux, on observera la formation d'acide tétrathionique (accompagné d'acide sulfurique formé dans ces conditions par l'oxydation lente de l'acide tétrathionique par l'iode). L'expérience confirme la seconde alternative.

Hydrolyse du soufre en présence d'iode.

400 cm³ d'eau + 10 cm³ 0,1-n. I + 0,2 gr. S sont chauffés une heure au bain-marie, et additionnés progressivement de 40 cm³ 0,1-m. PO₄Na₂H (p_H maintenu aux environs de 7).

La solution est peu colorée, mais l'addition d'acide chlorhydrique provoque la mise en liberté d'iode (au p_H 7, au bain-marie, en solution tamponnée, l'iode est déjà très nettement hydrolysé).

Sulfates précipités de la solution acidulée par l'addition de chlorure de baryum: 0,0136 gr. SO₄Ba.

Tétrathionates du filtrat, oxydés par le brome au bain-marie: 0,0195 gr. SO₄Ba.
Rapport du soufre sulfurique au soufre tétrathionique: 0,7.

Oxydation du tétrathionate par l'iode au bain-marie.

Pour montrer que les sulfates obtenus dans l'essai précédent ont dû se former à partir de tétrathionate par oxydation par l'iode, on oxyde environ 5 cm³ de thiosulfate 0,1-n. (exempt de sulfate) par 5 cm³ d'iode décimormal en tétrathionate; la solution additionnée de 200 cm³ d'eau, de 20 cm³ de phosphate primaire et de 20 cm³ de phosphate secondaire 0,1-m. est chauffée au bain-marie pendant une heure après addition de 5 cm³ I 0,1-n. Deux fois, la solution étant à peu près décolorée, on ajoute encore 5 cm³ d'iode; iode total ajouté au tétrathionate: 15 cm³.

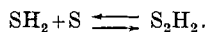
Sulfate 0,0821 gr. SO₄Ba
Tétrathionate 0,1301 gr. SO₄Ba.

Rapport du soufre sulfurique au soufre tétrathionique: 0,6. Ce rapport est donc du même ordre de grandeur que dans l'essai d'hydrolyse du soufre en présence de l'iode, malgré l'absence d'un excès d'iode (présent dans l'essai d'hydrolyse; exigé pour l'oxydation intégrale du tétrathionate de 5 cm³ thiosulfate 0,1-n. 15 cm³ I 0,1-n.).

S'il est ainsi établi que la formation de l'acide thiosulfurique précède, dans l'hydrolyse du soufre, celle de l'acide sulfureux, nous ne savons par contre encore rien sur les produits premiers oxygénés; l'acide thiosulfurique est tout de même probablement un produit secondaire. Les produits primaires — l'acide thiosulfureux par exemple ou son anhydride — seront certainement doués de propriétés réductrices très énergiques, rappelant celles des acides sulphydroxylique ou hydrosulfureux. Pour rechercher la formation de composés

oxygénés instables, intermédiaires de ce genre, nous avons provoqué l'hydrolyse du soufre en présence de carmin d'indigo, réduit facilement par les dérivés oxydés inférieurs du soufre. Or, la coloration de l'indigo subsiste malgré la formation d'hydrogène sulfuré et de thiosulfate. Si des dérivés oxygénés inférieurs interviennent comme produits intermédiaires dans l'hydrolyse du soufre, leur concentration ne saurait atteindre qu'une limite supérieure extrêmement basse. Cette conclusion est confirmée par le fait qu'on ne trouve pas de substances réductrices, rapidement altérées à l'air, dans les liqueurs d'hydrolyse débarrassées de l'hydrogène sulfuré.

Si le premier produit oxygéné saisissable jusqu'à présent est un corps renfermant un groupe de deux atomes de soufre, on ne peut par contre rien affirmer concernant les produits premiers hydrogénés de l'hydrolyse du soufre. Lorsqu'on travaille à 100°, à des p_H égaux ou supérieurs à 7, on constate bien une coloration jaune-verdâtre très pâle, due à la présence de polysulfures, mais cette coloration disparaît au cours du refroidissement, aux environs de 85°, pour être remplacée d'une manière réversible par un trouble. Il s'agit tout simplement de la formation et de la dissociation réversible des polysulfures, selon :



Ce changement d'aspect cesse de se produire en effet dès qu'on a éliminé l'hydrogène sulfuré; une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré d'autre part, additionnée de soufre colloïdal (S dans de l'alcool ou SH_2 oxydé par l'iode) se comporte exactement de la même manière.

Genève, Laboratoire de Chimie organique et pharmaceutique de l'Université.

99. Sur la portée géochimique de l'hydrolyse du soufre par l'eau

par E. Cherbuliez et Anna Herzenstein.

(29. V. 1936.)

Dans la note qui précède¹⁾, l'un de nous, en collaboration avec M. R. Weibel, a exposé les données expérimentales qui mettent en évidence la facilité avec laquelle le soufre élémentaire est hydrolysé à des températures ne dépassant pas 100°, non seulement en milieu alcalin, mais aussi en milieu neutre, voire même légèrement acide (jusqu'au p_H 6). Une eau de dureté transitoire moyenne est déjà suffisamment tamponnée pour provoquer une hydrolyse très appréciable du soufre.

¹⁾ E. Cherbuliez et R. Weibel, *Helv.*, **19**, 796 (1936).