

SUR UN HYDRATE DE SOUFRE (1).

On sait que par leur réaction au sein de l'eau, l'acide sulfhydrique et l'anhydride sulfureux engendrent des acides polythioniques, tandis que du soufre se trouve libéré en forte proportion.

H. Debus (2), qui s'est occupé le dernier de cette réaction, a décrit ce soufre (3) comme étant une nouvelle *modification allotropique*, caractérisée surtout par sa faculté de former avec l'eau une solution partielle, *colloïdale*. Il l'a nommé *soufre δ*.

Ayant préparé, par la réaction qui vient d'être rappelée, une solution d'acides polythioniques en vue de montrer aux Membres du Congrès de chimie, siégeant alors à Liège, que le prétendu *acide pentathionique* se comporte dans un faisceau de lumière intense comme une solution colloïdale et non comme un corps homogène (4), je me suis trouvé en possession d'une grande quantité de ce soufre δ et j'ai profité de l'occasion pour l'examiner de plus près.

Ce corps n'est pas ce que H. Debus a pensé, savoir une nouvelle modification du soufre, mais essentiellement une *combinaison du soufre avec l'eau*, répondant à la formule S_8H_2O ; c'est ce qu'établissent les expériences dont voici un résumé.

(1) Extrait des *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 7, pp. 452-459, 1906.

(2) *Chem. Soc. J.*, LIII; 1888.

(3) *Chem. News*, LVII; 87.

(4) *La lumière comme détective de la constitution des corps*. Publication du Congrès de chimie et de pharmacie de Liège, 1905.

Le soufre formé par la réaction de $H_2S + SO_2$ dans l'eau, ne pouvant être lavé sur filtre par suite de son état colloïdal, a été débarrassé complètement des acides qui l'accompagnaient, par la *dialyse*. On a fait durer celle-ci jusqu'à ce que le liquide sulfuré, enfermé dans une vessie dégraissée plongeant dans l'eau pure, n'accusât plus trace d'acide au tournesol. Le résultat a été atteint seulement après avoir renouvelé l'eau tous les jours pendant plus d'un mois.

Le contenu de la vessie, une boue jaune mêlée de grumeaux, a été exposé dans le vide sec, à la température ordinaire, jusqu'à constance de poids. On a obtenu de la sorte une masse à cassure conchoïde, translucide sur les bords et même transparente dans les lamelles qui étaient appliquées sur les parois du vase. La masse a été pulvérisée finement, puis la poudre, blutée au tamis de soie, a été exposée de nouveau dans le vide sec pendant quelques jours; elle n'a pas perdu de son poids. On l'a lavée, alors, à l'aide de sulfure de carbone, pour lui enlever tout le soufre soluble qu'elle pouvait contenir. Elle en a perdu 51.6% de son poids.

En vue de comparer le résidu insoluble dans le sulfure de carbone avec les autres variétés de soufre insoluble, j'ai essayé de déterminer la quantité de chaleur que ce soufre pouvait absorber, depuis la température ordinaire jusque quelques degrés au-dessus de son point de fusion, et de constater si celle-ci différait de la chaleur absorbée dans les mêmes conditions pour les autres variétés de soufre. A cette fin, un même poids des diverses variétés de soufre, contenu dans un vase en verre mince, devait être introduit dans une étuve, chauffée à une température absolument constante. Un thermomètre, dont la boule

occupait le milieu des masses de poudre de soufre, permettait de mesurer la durée de la chauffe de chaque variété. Des expériences préalables avaient montré que, pour une même variété de soufre, la durée de la chauffe depuis 20° jusque 127°, variait de 8 à 10 secondes seulement pour une durée totale d'environ 1,540 secondes, ce qui accuse une erreur de 6 à 7 pour mille, c'est-à-dire sans importance vis-à-vis des grandeurs à constater.

En passant alors à la chauffe du soufre qui nous intéresse, on put voir qu'à partir de 80° environ, il abandonnait une quantité de vapeur d'eau telle que la partie supérieure du vase en verre qui dépassait l'étuve se tapissait intérieurement de gouttelettes, bien qu'elle fût loin d'être froide.

Ce fait inattendu rendit vaine toute tentative de mesure thermique en démontrant que la poudre d'apparence absolument sèche renfermait de l'eau combinée.

Il y avait à déterminer la proportion de celle-ci et à s'assurer si elle se trouvait en rapport moléculaire simple avec le soufre.

Deux dosages d'eau ont été faits en dégageant l'eau par la fusion du soufre :

	I.	II.
Poids avant la fusion . . .	1.1526	1.1014
Poids après la fusion . . .	1.0783	1.0312
Eau dégagée (différence) . .	0.0743	0.0702

ce qui donne pour 100 :

	I.	II.
Soufre.	93.56	93.63
Eau	6.44	6.37
	100.00	100.00

Cette composition est représentée par la formule $S_8 \cdot H_2O$, car celle-ci donne 6.47 % d'eau. A la vérité, le résultat de l'analyse est un peu faible, mais le fait n'est pas pour surprendre si l'on tient compte de la dessiccation à laquelle la substance a été soumise.

Il est intéressant de constater que le groupement S_8 de cet hydrate est aussi celui que l'on a trouvé pour la grandeur moléculaire du soufre solide par les méthodes de chimie physique modernes.

On a déterminé ensuite la *densité* de cette combinaison nouvelle.

La substance en poudre fine ne se prêtant pas à une mesure de l'espèce, je l'ai façonnée en cylindres par la compression. Il ne s'est pas échappé trace d'eau pendant cette opération, ce qui prouve d'abord que la substance ne renferme pas d'eau *interposée* et ensuite que la compression n'a pas modifié l'état de la matière.

La densité prise à 19° et rapportée à l'eau à 4° a été trouvée égale à :

1.9597

1.9385

1.9374

Moyenne : 1.9385

En possession de cette donnée, on peut calculer le changement de volume qui accompagnerait la combinaison de l'eau avec le soufre dans l'hypothèse où l'hydrate de soufre contiendrait le S amorphe insoluble dans le sulfure de carbone, tel qu'on l'extrait de la fleur de soufre ou du soufre plastique. On sait que la densité moyenne de ce soufre est 1.95; alors l'hydrate renfermant 93.6 de S et 6.4 de H_2O , le volume résultant d'une simple juxtaposition des constituants serait donné par :

$$\frac{93.6}{1.95} + \frac{6.4}{1} = 54.4$$

et la densité par :

$$\frac{100}{54.4} = 1.8582.$$

On devrait conclure de là que la formation de l'hydrate de soufre est accompagnée d'une contraction énorme, dépassant 5 % du volume total, comme on peut le calculer. La chose n'est pas impossible, mais elle sort des proportions ordinaires et elle porte à admettre plutôt que le soufre de l'hydrate n'est pas dans un état correspondant au soufre amorphe connu.

Si, d'autre part, on prend pour base du calcul la densité 2.07 du *soufre octaédrique*, on arrive au volume

$$\frac{93.6}{2.07} + \frac{6.4}{1} = 51.6$$

et à la densité

$$\frac{100}{51.6} = 1.9380,$$

nombre qui est presque égal à celui de la densité trouvée pour l'hydrate de soufre. Quoi qu'il en soit, on ne regardera pas non plus comme démontré que le soufre de

l'hydrate correspondrait au soufre octaédrique, sinon le départ de l'eau devrait rétablir la solubilité dans le sulfure de carbone, ce qui n'est pas le cas, ainsi qu'on va le voir.

L'hydrate de soufre a été abandonné pendant près de sept mois (deux cent cinq jours) dans un exsiccateur à acide sulfurique, en vue de vérifier si l'eau combinée possédait une tension de vapeur.

On a constaté effectivement une perte de poids après ce temps; elle a été de 2.41 % pour le soufre resté en poudre non comprimé, et de 1.33 % seulement pour le soufre comprimé. Cette différence se comprend facilement, le soufre en poudre présentant plus de surface à l'évaporation que le soufre comprimé. On doit donc regarder l'eau combinée avec le soufre comme ayant une tension de vapeur réelle, mais plus faible que celle de la plupart des combinaisons hydratées.

Le départ de l'eau a causé, naturellement, une augmentation de la densité; celle-ci est devenue 1.9507 pour la substance comprimée; mais il y a lieu de signaler encore un fait inattendu : cette densité ne s'est pas maintenue constante quand le corps se trouvait au contact de l'eau, car le poids du soufre n'est pas resté le même pendant la pesée dans l'eau. Il a diminué continuellement pendant sept jours, pour perdre finalement 0^{gr}0214 sur un poids primitif de 2^{gr}5006. Cette dilatation du soufre au sein de l'eau ne peut s'expliquer que par une restauration de l'hydrate de soufre que la dessiccation avait partiellement détruit; elle tend donc à montrer qu'il existe une variété de soufre ayant pour l'eau une affinité suffisante pour s'y combiner directement, aussi longtemps que la masse active de l'eau est assez grande, mais qui abandonne l'eau dans un milieu sec.

Le soufre partiellement déshydraté sous l'exsiccateur a été traité de nouveau par le sulfure de carbone, afin de vérifier si le départ de l'eau laissait du soufre soluble. Le soufre non comprimé a abandonné 3.1 % de soufre soluble et le soufre comprimé 3.8 %. La grande différence de ces quantités doit être le fait de la compression qui, ainsi que je l'ai montré il y a déjà longtemps, favorise le passage de la matière solide vers l'état de plus grande densité.

Voyons à présent si l'on peut regarder le départ de l'eau comme la cause essentielle, sinon unique, de la production du soufre soluble.

L'hydrate de soufre renfermant 93.6 de S et 6.4 de H₂O, il devrait se former $\frac{93.6}{6.4} = 14.6$ de soufre soluble par unité de poids d'eau dégagée, si la raison de l'insolubilité du produit se trouvait dans l'existence de l'hydrate. Or le soufre non comprimé qui a perdu le plus d'eau, 2.41 %, n'a abandonné que 3.1 au sulfure de carbone au lieu de $2.41 \times 14.6 = 35.186$. Ce résultat exclut définitivement la pensée de voir dans l'hydrate de soufre une combinaison de soufre soluble et d'eau, ainsi que la grandeur de la densité, signalée plus haut, pouvait engager à l'admettre. Cet hydrate dérive d'une variété de soufre amorphe, instable, différente des variétés connues, qui se transforme, lentement dans les conditions ordinaires et plus rapidement sous pression, en soufre soluble.

En résumé, les observations précédentes montrent que le produit décrit par H. Debus comme une variété nouvelle de soufre n'est pas un état allotropique, mais un hydrate de soufre S₈.H₂O. La facilité avec laquelle ce corps s'associe avec l'eau, fait qui a frappé tous les chi-

mistes, pour donner des *solutions ne se clarifiant pas par le repos*, doit être attribuée plutôt à la composition de la matière qu'à un état particulier du soufre.

Il est bien entendu que l'hydrate $S_8.H_2O$ n'a rien de commun avec les prétendus hydrates du soufre qu'on a signalés il y a déjà longtemps et dont Bischof ainsi que Berzelius ont contesté la réalité.

Liège. Institut de chimie générale.
Juin 1906.



ULg - BGPhL-CICB



700904923