

**Sur la formation de l'acide sulfurique pendant la préparation
de l'acide dithionique ; W. SPRING et Ed. BOURGEOIS.**

La plupart des oxydants agissent sur l'anhydride sulfureux (SO_2) dissous dans l'eau, de manière à l'oxyder à l'état d'acide sulfu-

rique : tels sont l'acide azotique, les halogènes, les peroxydes de baryum, de calcium, de plomb, etc. D'autres corps, surtout le peroxyde de manganèse, donnent de l'acide dithionique ; mais on observe que celui-ci est toujours accompagné d'une quantité notable d'acide sulfurique. Ce fait, signalé par Gay-Lussac et Welter à l'occasion de la découverte même de l'acide dithionique (1), a déjà été mentionné alors comme méritant des recherches particulières ; cependant, cette question n'a pas fait l'objet d'une étude proprement dite.

Le seul chimiste qui s'en soit occupé, à notre connaissance du moins, c'est Heeren (2) ; il a montré que la présence éventuelle d'oxydes étrangers au peroxyde de manganèse était sans influence sur la proportion d'acide sulfurique formé par l'action du peroxyde seul ; en d'autres termes, qu'elle n'est pas accidentelle. Il montre aussi qu'il se forme le moins d'acide sulfurique si l'on emploie du peroxyde de manganèse en poudre fine et à basse température. Les faits observés par Heeren ne résolvent la question en aucune façon : de plus, ils contiennent une contradiction. En effet, si l'on voyait la raison de la formation de l'acide sulfurique dans l'élévation de la température pendant la réaction, il serait difficile de concevoir comment l'emploi du peroxyde de manganèse en *poudre fine* diminue la proportion de l'acide sulfurique loin de l'augmenter, alors que, dans cette circonstance, la réaction se trouve être plus énergique, c'est-à-dire accompagnée d'une élévation de température plus grande.

Nous avons repris l'étude de cette question bien qu'elle s'écarte de celles qui se trouvent maintenant à l'ordre du jour, parce que nous avons pensé rencontrer dans les vues reçues aujourd'hui un secours qui faisait défaut à l'époque de Heeren. Il nous sera permis de condenser fortement les résultats obtenus afin que la longueur de cette note reste en harmonie avec l'importance du sujet.

On a vérifié d'abord les faits signalés par Heeren relativement à l'influence de la grosseur des grains des oxydes ainsi que de la température.

Une première série d'essais a eu lieu au moyen de peroxyde de manganèse à la température constante de 21-22°, mais en faisant varier la grosseur des grains de l'oxyde.

1° De la pyrolusite concassée en fragments compris entre les

mailles de deux tamis, dont l'un présente 14 mailles et l'autre 26 par centimètre carré, a donné, tout calcul fait, le rapport :

$$\text{H}^2\text{SO}^4 = 60.98 \text{ \% de la quantité de } \text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6 (1);$$

2° De la pyrolusite très finement pulvérisée :

$$\text{H}^2\text{SO}^4 = 80.00 \text{ \%}.$$

3° Du peroxyde obtenu par oxydation de $\text{Mn}(\text{OH})^2$ par l'eau de chlore et séché à 110° :

$$\text{H}^2\text{SO}^4 = 120.50 \text{ \%}.$$

4° L'hydrate de peroxyde obtenu par réduction d'une solution de permanganate de potassium, se dissout facilement dans SO^2 , quand il n'a pas été séché ; il donne :

$$\text{H}^2\text{SO}^4 = 909.09 \text{ \%}.$$

On le voit, ce résultat est complètement l'opposé de celui signalé par Heeren ; la contradiction, relevée plus haut, disparaît par conséquent : la quantité d'acide dithionique formée est d'autant plus petite que l'activité de la réaction est plus grande par suite de la finesse des grains de peroxyde.

Une deuxième série d'essais a permis de déterminer l'influence de la température sur l'oxydation de SO^2 .

En faisant passer un courant de SO^2 dans des volumes d'eau égaux, pendant le même temps, et sur d'égales quantités de pyrolusite concassée en fragments égaux à ceux de l'essai n° 1, on a obtenu :

5° A une température s'élevant de 0° à 8° :

$$\text{H}^2\text{SO}^4 = 42.92 \text{ \% de la quantité de } \text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6,$$

6° A une température variant de 20° à 23° :

$$\text{H}^2\text{SO}^4 60,97 \text{ \%}.$$

7° A une température variant de 86° à 88° :

$$\text{H}^2\text{SO}^4 = 322.60 \text{ \%}.$$

On peut, au moyen de ces nombres, tracer une courbe dont les abscisses seraient les températures et les ordonnées la proportion d'acide sulfurique relativement à la quantité d'acide dithionique. Le point où cette courbe couperait l'axe des abscisses indiquerait

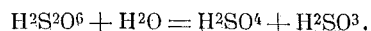
(1) M. H. Trey a démontré (*Journal für praktische Chemie*, t. 31, p. 223 ; 1885) que l'acide dithionique est monobasique ; il ne répond donc pas à la formule $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6$, mais bien à HSO^2 . Si nous conservons la formule $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6$, c'est seulement pour faciliter la comparaison avec H^2SO^4 .

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. 10, p. 312 ; 1819.

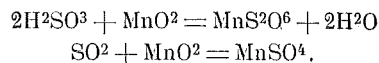
(2) *Annales de Poggendorff*, t. 7, p. 55 ; 1826.

la température à laquelle la formation de l'acide sulfurique est nulle. Or, on voit, en faisant ce tracé, que la courbe est de la famille des logarithmiques, c'est-à-dire qu'elle est asymptotique à l'axe des abscisses. Il n'existe donc pas de température pour laquelle la formation de l'acide sulfurique est nulle. En outre, la forme de la courbe témoigne d'un phénomène de dissociation qui s'accomplit au sein de l'eau. Cela étant, deux hypothèses peuvent être faites sur la raison de la formation de l'acide sulfurique :

1° L'acide sulfurique provient d'une décomposition par la chaleur de l'acide dithionique d'abord formé, selon :



2° Le SO^2 , en se dissolvant dans l'eau, avant toute la réaction avec le peroxyde de manganèse, passerait en partie à l'état de H^2SO^3 et resterait en partie à l'état de SO^2 dissous. L'acide H^2SO^3 demeurerait à cet état parce que sa tension de dissociation serait équilibrée par la présence d'une quantité suffisante de SO^2 . Les réactions dont ce mélange serait le siège pourraient être formulées comme il suit :



En un mot, l'acide dithionique serait le résultat de l'oxydation de l'acide sulfureux, et l'acide sulfurique celui de l'anhydride sulfureux.

Voyons si ces hypothèses conduisent à des conséquences se vérifiant en fait.

La première hypothèse demande, pour être exacte, que l'énergie de la décomposition de l'acide dithionique en solution, sous l'influence de la chaleur, soit du même ordre que la variation de l'acide sulfurique dans les expériences précédentes. Pour s'en assurer, on a soumis une solution de cet acide, à 5 0/0, à l'action de la chaleur dans des tubes scellés, pendant quinze et vingt-cinq minutes, à des températures différentes. Voici les résultats obtenus :

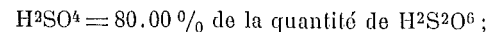
TEMPÉRATURES.	QUANTITÉ 0/0 d'acide décomposée en 15 minutes.	QUANTITÉ 0/0 d'acide décomposée en 25 minutes.
91°.....	9.54	13.73
106°.....	34.15	46.37
114°.....	71.32	83.73

(Il a été tenu compte, bien entendu, par des déterminations préalables, de l'influence du temps nécessaire pour élever la température des tubes jusqu'aux trois températures mentionnées dans la première colonne.)

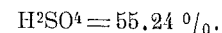
Si l'on construit à l'aide de ces renseignements, deux courbes exprimant comment la décomposition de l'acide grandit avec la température et dont l'une se rapporte au temps de 15 minutes et l'autre au temps de 25 minutes, on voit, immédiatement, que le phénomène de décomposition n'est absolument pas à comparer avec celui auquel conduisent les expériences nos 5, 6 et 7; en outre, on s'assure que, *quel que soit le temps*, l'axe des températures est coupé au même point : environ à 75°; ceci montre que l'influence de la chaleur est nulle ou insensible en dessous de 75°. La première hypothèse doit donc être rejetée.

La seconde hypothèse demande que la quantité d'acide sulfurique formée soit d'autant plus petite que la quantité de SO^2 libre, dans l'eau, est plus faible. Pour vérifier cette conséquence, nous avons préparé une solution de sulfite acide de sodium saturé de SO^2 , au titre de 212 grammes de NaHSO^3 par litre d'eau, et nous l'avons soumise à l'action du peroxyde de manganèse en gros grains et du peroxyde hydraté, obtenu par précipitation, toutes autres conditions restant égales d'ailleurs. On a obtenu à la température de 18°,

pour le peroxyde en gros grains :



pour le peroxyde hydraté :



Ces faits vérifient la conclusion annoncée ; tandis que par l'emploi de SO^2 en solution, on obtient 909,10 0/0 d'acide sulfurique, on n'en a plus obtenu que 55,24 avec NaHSO^3 soit au delà de 16 fois moins.

D'autre part, si le peroxyde en gros grains a donné une plus grande quantité d'acide sulfurique dans le cas présent, c'est parce que la réaction ayant été plus lente, la solution est restée exposée plus longtemps à l'air.

On arrive à des résultats semblables, si l'on emploie, au lieu de MnO^2 , de l'oxyde ferrique ou de l'oxyde nickelique.

En résumé, les faits observés paraissent démontrer que le corps SO^2 forme avec l'eau une combinaison très instable à la vérité et réelle seulement au contact de SO^2 dissous, qui serait

oxydée, par MnO_2 à l'état d'acide dithionique, tandis que SO_2 , *non hydraté*, mais dissous, passerait plutôt à l'état d'acide sulfurique.

S'il en est bien ainsi, des corps, tels que l'iode, qui ne fournissent pas d'acide dithionique dans les conditions ordinaires, ni avec l'acide sulfureux, ni avec les sulfites, pourront peut-être en donner si on les emploie dans des conditions où leur pouvoir oxydant se trouve atténué.

En fait, d'après N. Sokolow et P. Multschewski (1), on réussirait en employant une solution suffisamment étendue d'iode. Cependant, nous ne sommes pas arrivés au résultat annoncé par ces chimistes en répétant leurs expériences. Nous avons même abandonné une solution de NaHSO_3 au-dessus d'une solution étendue d'iode dans le chloroforme jusqu'à réaction complète sans plus de succès. Il ne s'est formé que H_2SO_4 et du sulfate. On doit donc reconnaître que la nature chimique du corps oxydant joue aussi un rôle indépendamment de son pouvoir oxydant.