

N° 34. — Note sur les polysulfures de potassium ;
par MM. W. SPRING et J. DEMARTEAU.

On a proposé plusieurs formules pour représenter la constitution des polysulfures alcalins. Les plus intéressantes sont certainement celles de M. Drechsel (1), qui considère ces corps comme des sulfites, ou des sulfates, dans lesquels l'oxygène serait complètement remplacé par du soufre. De cette façon, les atomes de soufre ne rempliraient pas tous le même rôle chimique dans une molécule de polysulfure.

Cependant, d'après les expériences de Boettger (2) et de Geuther (3), ces corps se comporteraient plutôt comme une dissolution de soufre dans du monosulfure de potassium ; c'est-à-dire qu'il n'existerait, en somme, au point de vue chimique, qu'une seule véritable combinaison du soufre et du potassium K^2S .

Nous avons fait quelques expériences en vue de nous assurer de

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. **16**, p. 238; 1871.

(2) *Liebigs Annalen der Chemie*, t. **223**, p. 342.

(3) *Ibid.*, t. **226**, p. 232.

l'exactitude de l'une ou de l'autre opinion ; nous demandons la permission d'en faire connaître, en résumé, le résultat.

I. *Solubilité du soufre dans une solution de monosulfure de potassium.* — Nous avons vérifié, en premier lieu, si la solubilité du soufre dans le monosulfure de potassium varie, avec la température et le degré de dilution, d'une manière plus ou moins continue, ou si l'on peut saisir, dans ces variations, la trace de degrés successifs comme on en observe dans la tension de dissociation des sels cristallisés avec plusieurs molécules d'eau. On se rappelle que l'on a conclu de l'existence de ces degrés de tension, à des corps chimiquement définis ; par exemple, pour les phosphates de sodium, on a reconnu de cette façon $\text{Na}^2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}^2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, parce que, pour le dernier corps, la tension de la vapeur d'eau reste sensiblement la même tant que le sel n'est pas passé entièrement à l'état de $\text{Na}^2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons préparé trois solutions de monosulfure de potassium dans l'eau, contenant respectivement 21^{gr},608, 10^{gr},804 et 5^{gr},401 de K^2S par 100 centimètres cubes ; la dilution variant, par conséquent, suivant une progression géométrique. Ces solutions ont reçu un excès de fleur de soufre lavée, puis elles ont été exposées, dans des flacons hermétiquement fermés, aux températures constantes de 12°, 60° et 99° pendant environ six heures. Après ce temps, c'est-à-dire quand les liquides étaient saturés de soufre, on filtrait à chaud sur du coton de verre, et l'on déterminait le rapport pondéral du soufre au potassium dans chaque essai.

Voici le tableau des résultats :

TEMPÉRATURES.	SOLUTIONS		
	à 21.608 %.	à 10.804 %.	à 5.401 %.
12°	$\text{K}^2\text{S}^{4.48}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.48}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.48}$
60°	$\text{K}^2\text{S}^{4.70}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.75}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.77}$
99°	$\text{K}^2\text{S}^{4.90}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.83}$	$\text{K}^2\text{S}^{4.83}$

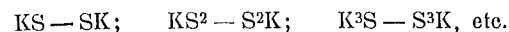
On le voit, la dilution n'a pas d'influence sensible sur la quantité proportionnelle de soufre dissous par le monosulfure ; ensuite, la température n'agit activement qu'après la formation de la solution $\text{K}^2\text{S}^{4.48}$, ou, en nombres ronds, $\text{K}^2\text{S}^4 + \text{K}^2\text{S}^3$. La sulfuration de K^2S paraît donc s'achever par continuité, les solutions ayant

une composition variant avec la température. La dissolution du soufre est régulière ; elle s'exprime par l'équation :

$$S_t = S_0(1 + 0,000956t + 0,00000193t^2),$$

où S_t représente la quantité de soufre dissous à la température t et S_0 la quantité de soufre dissoute (ou combinée) au potassium à 0°.

II. — Il est bien connu que l'iode donne des polysulfures par sa réaction avec les monosulfures. On admet que l'iode enlève un élément métallique à 2 molécules, et que les résidus sulfurés s'unissent ensuite. Si cette manière de voir était exacte, on devrait formuler les sulfures pairs de potassium ainsi :

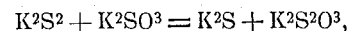


ces formules supposent l'égalité de fonctions chimiques des atomes de soufre des polysulfures.

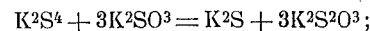
Or, si l'on mélange des solutions de K^2S avec des solutions d'iode (dans KI) en proportions voulues pour arriver finalement à K^2S^2 , K^2S^3 , ..., K^2S^8 , on observe, dans chaque cas, la mise en liberté d'une abondante quantité de soufre. Celui-ci se dissout ensuite complètement si le polysulfure possible n'est pas à un degré plus élevé que K^2S^4 , sinon, le soufre se dépose et cristallise, à la longue, dans la variété octaédrique. Il résulte de cette réaction que l'iode ne fait pas la *synthèse* des polysulfures ; ceux-ci se produisent par voie de dissolution, ils devraient être écrits $\text{K}^2\text{S} \cdot \text{S}^n$ si l'on concluait de cette seule réaction.

III. — Les sulfites alcalins dissolvant facilement le soufre libre pour passer à l'état d'hyposulfites, nous avons traité tous les polysulfures de potassium en solution par une solution équivalente de sulfite de potassium, dans des conditions diverses de température et de concentration, afin de vérifier si la désulfuration aurait lieu par degrés successifs ou d'une manière continue.

Nous avons obtenu, chaque fois, de l'hyposulfite de potassium et du monosulfure de potassium, sans pouvoir observer de différence dans la force avec laquelle les atomes de soufre sont unis à K^2S ; par exemple la réaction :

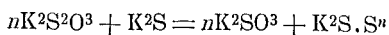


paraît se faire avec la même facilité que



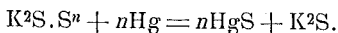
nous n'avons pas remarqué de différence de vitesse sensible dans les conditions de nos expériences.

La formule $K^2S.S^n$ semble donc justifiée ici. On s'est assuré que la réaction



n'a pas lieu.

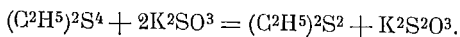
IV. — Si l'on agite les polysulfures de potassium, en solution, avec du mercure, ils passent tous aussi à l'état de *monosulfure*, suivant :



V. — Les solutions de polysulfures subissent la dialyse, à travers le papier parcheminé, sans éprouver la moindre décomposition. Ils se comportent donc, cette fois, comme des combinaisons réelles. Ce fait mérite d'être noté, parce que le soufre admet un état colloïdal, et que l'on pouvait s'attendre à un résultat analogue à celui qui se produit quand on soumet à la dialyse un oxychlorure de fer soluble.

VI. — On a fait réagir, enfin, du bromure et de l'iodure d'éthyle avec les divers polysulfures de potassium. Cette fois on n'a pas observé une différence dans l'aptitude réactionnelle des divers atomes de soufre. Il s'est formé du *bisulfure d'éthyle* qui a dissous plus ou moins de soufre devenu libre pendant la réaction, mais il ne s'est pas produit de monosulfure organique. Les polysulfures de potassium se comportent donc autrement vis-à-vis des corps organiques; ils paraissent alors être une solution de soufre dans du bisulfure de potassium $K^2S^2.S^n$.

Afin de comparer les polysulfures organiques aux polysulfures alcalins, nous avons préparé le tétrasulfure d'éthyle par l'action du chlorure de soufre S^2Cl^2 sur le mercaptan C^2H^5SH , et nous l'avons traité par le sulfite de potassium. La réaction a eu lieu conformément à l'équation suivante :



Conclusions. — Il résulte des faits précédents que les polysulfures K^2S^4 et K^2S^5 ne peuvent en aucune façon être considérés comme des thiosulfites $K^2S.S.S^2$ ou des thiosulfates $K^2S.S.S^3$; la composition de ces corps n'est même définie qu'à des températures données. Deux atomes de soufre forment seuls, avec le potassium, des corps pouvant faire la double décomposition; mais à mesure que la quantité de soufre augmente, on obtient des corps qui se rapprochent de plus en plus, tant par leurs caractères physiques, que par leurs propriétés chimiques, des dissolutions proprement dites. C'est dans cette circonstance que l'on doit cher-

VIGNON. — OXYDABILITÉ ET DÉCAPAGE DE L'ÉTAIN. 315

cher, uniquement, pensons-nous, la raison de l'aptitude réactionnelle différente de leurs atomes de soufre.