8° Z 28960 (1254)

5 / 28

que sais-je ?

LE SOUFRE

PAR CLÉMENT DUVAL



PRESSES UNIVERSITAIRES
DE FRANCE

LE SOUFRE

oZ
8960
(1254)

QUELQUES OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

L'analyse chimique qualitative, 1965, « Que sais-je ? », n° 189 (traduit en japonais).

L'analyse chimique quantitative, 1965, « Que sais-je ? », n° 1180.

L'eau, 1962, « Que sais-je ? », n° 266.

L'air, 1963, « Que sais-je ? », n° 1034 (traduit en espagnol).

Les nouveaux corps simples, 1963, « Que sais-je ? », n° 1005 (traduit en japonais).

Le verre, 1966, « Que sais-je ? », n° 264.

Manipulations de chimie, Paris, Masson & Cie, 2e éd., 1951.

Inorganic Thermogravimetric Analysis (texte en anglais), Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 2e éd., 1963.

Traité de micro-analyse minérale en 4 vol. (avec préface de P. Chevenard), Paris, Presses scientifiques internationales 1954-1958.

Dictionnaire de la chimie et de ses applications (en collaboration avec R. Duval et R. Dolique) (honoré d'un prix Paul Doisteau-Emile Blutet (1960) par l'Académie des Sciences), Paris, Presses scientifiques internationales, 2e éd., 1959.

Science is Power (cours d'anglais scientifique pour les débutants), Editions du Centre national de la Recherche scientifique, 3e éd., 1962.

English for the Scientist (cours d'anglais scientifique pour les vétérans), Editions du Centre national de la Recherche scientifique, 6e éd., 1964.

Besser spät als nie (cours d'allemand scientifique pour les débutants), Editions du Centre national de la Recherche scientifique, 8e éd., 1966.

Wer sucht, der findet (cours d'allemand scientifique pour les vétérans), Editions du Centre national de la Recherche scientifique, 6e éd., 1965.

IIIe Rapport de la Commission des Réactifs nouveaux de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée (en français, anglais, allemand), Paris, Librairie Istra, 1949.

Colorimétrie minérale, Inorganic Colorimetry, Anorganische Kolorimetrie (avec préface de C. J. Van Nieuwenburg), Paris, Editions S.E.D.E.S., 1954.

Guide pratique de bibliographie (en collaboration avec F. Calot et G. Thomas), Paris, Delagrave, 2e éd., 1950.

Chemical English Reader (cours de 1re et de 3e année, professé à l'Ecole nationale supérieure de Chimie de Paris), Paris, Presses scientifiques internationales, 1954.

« QUE SAIS-JE ? »
LE POINT DES CONNAISSANCES ACTUELLES
N° 1254

LE SOUFRE

par

Clément DUVAL
Directeur scientifique au C.N.R.S.
Directeur de l'Enseignement préparatoire aux Techniques de la Recherche



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS
1967
DL - 24 4 1967 - 06940

DÉPOT LÉGAL

1re édition .. .. .. 2e trimestre 1967

TOUS DROITS

de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays

© 1967, *Presses Universitaires de France*



INTRODUCTION

Le soufre est un corps simple de symbole S, occupant la seizième case de la table de Mendéleeff et, par suite, de numéro atomique 16. Son poids atomique est fixé à 32,066 ; ce nombre n'est connu qu'à $\pm$ 0,003 près, à cause de l'existence de 4 isotopes stables :

32	95,1 %
33	0,74 %
34	4,2 %
36	0,016 %

dont les proportions s'écartent légèrement des valeurs moyennes dans des échantillons d'origine différente. Le soufre présente aussi trois isotopes radio-actifs indiqués ci-dessous avec leur nombre de masse, leur période (temps au bout duquel la radio-activité a diminué de moitié), la nature de l'émission et le mode de préparation :

31	2,40 secondes	β^+	à partir de ^{31}P
35	87,1 jours	β^-	à partir de ^{35}Cl ou de ^{34}S
37	5,04 minutes	β^- et γ	à partir de ^{37}Cl

Le soufre se présente sous les aspects physiques les plus différents, conséquence de l'existence de plusieurs états moléculaires, en phase solide, liquide ou gazeuse.

Se trouvant dans la colonne VI B de la table périodique, la couche externe de l'atome renferme 6 électrons, ce qui laisse prévoir, qu'étant situé 2 cases avant un gaz rare (l'argon), le soufre aura tendance à gagner deux électrons et à donner un ion bivalent négatif S^{--} comme celui des sulfures ; mais il se trouve aussi 6 cases après un autre gaz rare (le néon), d'où son autre tendance à perdre ses 6 électrons péri-

phériques et à fournir, par exemple, le fluorure SF_6, l'anhydride sulfurique SO_3 et les sulfates. Cependant, cette couche externe se subdivise en deux sous-couches renfermant 2 et 4 électrons, d'où sa nouvelle aptitude à présenter les valences 2 et 4 respectivement dans SO et SO_2. Le soufre est donc un élément de *valences paires*. On lui connaît aussi, sous des valences impaires et instables, quelques composés comme l'acide dithionique avec la valence cinq, l'acide dipersulfurique avec la valence sept (?).

Le soufre est connu depuis la plus haute Antiquité puisqu'il est rejeté par les volcans, qu'il forme des dépôts importants et que tout le monde a perçu l'odeur de l'hydrogène sulfuré. Il présente un nombre immense de composés tant en chimie minérale qu'en chimie organique. Dans le premier cas, son dérivé le plus important est assurément l'acide sulfurique qui domine une foule d'industries. On a même pu dire que l'activité économique d'un pays industriel se mesurait pas son tonnage de production sulfurique. Introduit en chimie organique, le soufre donne des composés hétérocycliques de la plus haute importance jouant un rôle économique dans la synthèse de colorants, comme le bleu de méthylène et, surtout, présentant une importance biologique considérable comme la vitamine B_1 indispensable à la vie. L'intérêt des amino-acides soufrés n'est pas moins remarquable, si l'on songe à l'équilibre d'oxydo-réduction qui s'établit entre la cystéine et la cystine. Des polypeptides dérivés de ces deux derniers corps cités comme le glutathion, comme l'insuline sont également nécessaires pour le bon fonctionnement de l'organisme. D'ailleurs, le soufre joue un grand rôle en agriculture, non seulement comme engrais (soufre lui-même, superphosphates) et comme pesticide dans les vignobles, mais aussi parce que c'est un agent dynamique essentiel dans la structure de la terre arable. Le soufre effectue dans la nature un cycle à la manière du carbone et de l'azote.

Il doit donc nous intéresser pour tous ces points de vue, allant de la science pure à la chimie appliquée (allumettes, sulfure de carbone, vulcanisation du caoutchouc), à la médecine (l'isotope 35 est maintenant commercial et peut servir à marquer des substances biologiques), en passant par la physiologie végétale, la géologie, la minéralogie et par la chimie biologique.

I. — Historique

Le mot *soufre* vient du sanscrit *sulvere* par l'intermédiaire du latin *sulfur*. Le corps fut fréquemment désigné par *lapis ardens*. Il est mentionné dans les écrits les plus reculés car, avant de servir à faire la poudre à canon et les pièces d'artifice, on l'utilisait, à cause de son pouvoir hautement combustible, pour la destruction des villes, et, grâce au pouvoir antiseptique du gaz sulfureux, guérir toutes sortes de maladies, pour empêcher la peste et « calmer les Dieux ». Il est cité dans la Bible, dans l'Odyssée ; on l'utilisait pendant les cérémonies religieuses, le plus souvent par le concours des œufs. Avec Dioscoride, Juvénal, Martial, Ovide, Pline, on trouve des indications sur la préparation, la purification et l'obtention de la fleur de soufre ; le dernier auteur indique aussi que le soufre avait déjà, de son temps, des applications en dermatologie. Pendant le Moyen Age, les méfaits du diable étaient souvent accompagnés d'une odeur sulfureuse, sans doute d'hydrogène sulfuré, et, habituellement, après un orage ou une tempête de vent. Dans son célèbre traité *De Re Metallica* (1556), Agricola purifiait le soufre par fusion en se servant de deux pots de terre superposés, le pot supérieur étant percé de trous à sa base, tandis qu'Albert le Grand, dans son *Compositum de Compositos*, savait combiner le soufre aux métaux connus de son époque et faire, en particulier, la synthèse du cinabre HgS.

Cependant, les impuretés toujours présentes dans le soufre empêchaient de se faire une idée de sa nature exacte. Dans son *Cours de Chymie* (1675), Nicolas Lémery n'écrit-il pas : « Le soufre est une espèce de bitume que l'on trouve en Italie et en Espagne. » Kunckel, l'inventeur du phosphore, croyait, avec bien d'autres, que le soufre était formé d'acide sulfurique et d'une matière éminemment combustible) qui devait devenir le phlogiston de Stahl). Le soufre fut souvent considéré comme une cire naturelle. Les alchimistes donnèrent même le mot *soufre* à toute substance combustible et Basile Valentin obtint un produit pur qu'il put dissoudre intégralement dans le sulfure de carbone. Voici les différents symboles que nous avons relevés au cours des âges pour le représenter (fig. 1).

C'est Lavoisier qui, en 1777, attribua le caractère élémentaire au soufre, idée qui devait être confirmée en 1810 par les célèbres travaux de Gay-Lussac et Thénard, mais, entretemps, des savants respectables comme Berthollet, comme Curaudau, comme Davy, etc., en faisaient un mélange de carbone, d'hydrogène et d'oxygène !

La première idée de transmutation, d'ailleurs vite infirmée, a été émise par Cross en 1893 qui électrolysa un mélange de sulfate et de sulfure d'argent et appela *bythium* le prétendu soufre nouveau apparu. On trouve encore vers 1903 une soi-disant transformation du soufre en fer, mais il fallut encore attendre une trentaine d'années pour voir de véritables transmutations comme la préparation du phosphore-32, utilisable

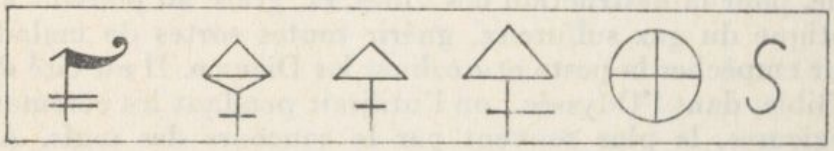

Fig. 1. — *De gauche à droite :*
XVe siècle, XVIe siècle, XVIIe siècle, 1783 (Bergman)
1808 (Dalton), 1814 (Berzelius)

en biologie, à partir du soufre-32. Citons encore les réactions remarquables

$$^{32}S\ (t, n)^{34}Cl \qquad \text{et} \qquad ^{32}S\ (\gamma, d)^{30}P$$

obtenues respectivement avec des tritons et avec des rayons gamma.

II. — État naturel

Le soufre est très répandu et forme 0,06 % en poids d'après Clarke (oxygène : 49,20 %) de la croûte terrestre jusqu'à 20 km de profondeur. On le trouve natif aux environs du lac Charles en Louisiane sur l'emplacement d'anciens geysers tronconiques dont la petite base supérieure atteint 60 m de diamètre et la grande 600 m. Les réserves de la côte du Texas sont estimées à 40 millions de tonnes. Les gîtes calcaires contiennent de 75 à 80 % de soufre. On a découvert aussi d'importants gisements en 1945 dans la Cordillère des Andes. Jusqu'en 1907, le producteur le plus important du monde était la Sicile (Campo Franco, Inura) où les dépôts (solfatares ou soufrières) se trouvent entre 300 et 700 m de profondeur ; le soufre natif est orthorhombique. Un

produit de Java à 30 % d'arsenic porte le nom de sulfurite ; certains soufres volcaniques sont riches en sélénium (volcanite) et même en tellure. Le soufre est connu aussi en Norvège, à Chypre, au Portugal, à Formose, en Islande, en Grèce, en Egypte, en Tunisie, en Nouvelle-Zélande, en Nouvelle-Calédonie, à l'île Hokaïdo (Japon), au Venezuela, au Pérou, etc. En France, on cite dans le Vaucluse les mines de Saignon et des Tapets, dans l'Aude, celle de Malvezy et dans les Bouches-du-Rhône, Les Camoins et Les Accates. Le soufre existe aussi dans de nombreux charbons, dans les schistes, les lignites, les pétroles. On l'a décelé dans les météorites, le Soleil, les étoiles chaudes, les nébuleuses.

Sous la valence — 2, on trouve l'hydrogène sulfuré H_2S dégagé des ordures, des fosses d'aisances, des aliments gâtés (œufs, radis, raiforts), de divers geysers, de sources intermittentes (comme celle de Vals), de sources minérales improprement appelées sulfureuses (Allevard, Barèges, Enghien, Forges-les-Eaux) ; on observe alors des dépôts, des incrustations de soufre libre sous plusieurs centimètres d'épaisseur. La situation économique de la France pour le soufre a été longtemps critique car elle importait le corps simple du Texas et se servait des pyrites d'Espagne. Le problème s'est brusquement inversé depuis la découverte du gaz de Lacq qui contient 15,2 % d'hydrogène sulfuré environ. Nous verrons qu'on en extrait un soufre pur. Les sels de l'acide sulfhydrique, les sulfures sont très répandus et certains sont importants comme minerais du ou des corps simples combinés :

réalgar.....	As_4S_4	cinabre	HgS
stibine.....	Sb_2S_3	argentite	Ag_2S
molybdénite .	MoS_2	stromeyerite ...	$Ag_2S.Cu_2S$
tétradymite .	$2Bi_2Te_3.Bi_2S_3$	alabandine	MnS

greenockite	CdS	chalcosine.....	Cu_2S
millerite	NiS	sternbergite ...	$Ag_2S.Fe_4S_5$
covellite	CuS	oldhamite	CaS
chalcopyrite	$CuFeS_2$	pentlandite ...	$(Fe, Ni)S$
bornite	Cu_5FeS_4	wurtzite	ZnS
orpiment	As_4S_6	troïlite	FeS
bismuthine	Bi_2S_3	pyrrhotine	Fe_xS_y
tungsténite	WS_2	pyrite, marcas-	
galène.....	PbS	site	FeS_2
sphalérite.....	ZnS		

On connaît aussi des arséniosulfures comme le mispickel FeAsS, la cobaltine CoAsS, la gersdorffite NiAsS et des antimoniosulfures comme l'ulmannite NiSbS, la pyrargyrite $3Ag_2S.Sb_2S_3$. L'argyrodite $4Ag_2S.GeS_2$ a été exploitée pour son germanium.

Sous la valence 4, nous avons surtout affaire au gaz sulfureux SO_2 dégagé des fumerolles de volcans. Il peut provenir de l'action de la vapeur d'eau sur divers sulfures et se montre à mi-chemin de l'obtention du soufre :

$$3PbS + 2H_2O \rightarrow 3Pb + 2H_2S + SO_2 \rightarrow 3Pb + 3S + 2H_2O$$

On prétend aussi que le soufre très divisé s'oxyde lentement à l'air, d'où l'emploi de la fleur de soufre pour éloigner les fourmis et les chiens du pied des devantures. Mais c'est surtout sous la valence 6, c'est-à-dire à l'état de sulfates, que le soufre est répandu.

Le plus important est assurément le gypse $CaSO_4.2H_2O$, monoclinique, que l'on peut trouver cristallisé en magnifiques fers de lance facilement clivables, sous forme fibreuse (le spath satiné) et sous forme massive, donnant notamment la butte de Montmartre et ses blocs historiques connus sous le nom de « miche de quatorze sous ». Une variété décorative, diaphane constitue l'albâtre. Quoique peu soluble, le sulfate de calcium figure dans la plupart des eaux. On connaît aussi une variété

anhydre appelée précisément anhydrite mais orthorhombique. A noter que l'epsomite a été rencontrée dans la célèbre météorite tombée en 1865 à Orgueil et qu'elle est plus riche en eau lourde de cristallisation que les variétés terrestres.

Voici une liste des sulfates naturels les plus importants :

mirabilite (sel de Glauber)	$Na_2SO_4.10H_2O$
glauberite	$Na_2SO_4.CaSO_4$
mascagnite	$(NH_4)_2SO_4$
thénardite	Na_2SO_4
glasérite	$(K, Na)SO_4$
taylorite	$(NH_4)_2SO_4.5K_2SO_4$
langbeinite	$K_2Mg_2(SO_4)_3$
vanthoffite	$3Na_2SO_4.MgSO_4$
chalcanthite (vitriol)	$CuSO_4.5H_2O$
boothite	$CuSO_4.7H_2O$
hydrocyanite	$CuSO_4$
brochantite	$CuSO_4.3Cu(OH)_2$
alunite	$K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$
jarosite	$K_2F_6(OH)_{12}(SO_4)_4$
barytine (spath lourd)	$BaSO_4$
célestine	$SrSO_4$
anglésite	$PbSO_4$
zinkosite	$ZnSO_4$
epsomite	$MgSO_4.7H_2O$
goslarite	$ZnSO_4.7H_2O$
morenosite	$NiSO_4.7H_2O$
mélantérite	$FeSO_4.7H_2O$
biebérite	$CoSO_4.7H_2O$
pisanite	$(Fe, Cu)SO_4.7H_2O$
mallardite	$MnSO_4.7H_2O$
kaïnite	$MgSO_4.KCl.3H_2O$
alunogène	$Al_2(SO_4)_3.16H_2O$
halotrichite	$FeSO_4.Al_2(SO_4)_3.22H_2O$
lecontite	$(Na, K, NH_4)SO_4.2H_2O$
leadhillite	$PbSO_4.2PbCO_3.Pb(OH)_2$
kieserite	$MgSO_4.H_2O$
szomolnokite	$FeSO_4.H_2O$, etc.

Le soufre est l'un des onze éléments représentant 99 % du poids de l'organisme. Il occupe le 8e rang

avec 0,16 %. On trouve des sulfates dans tous les liquides du corps (sang, urine, sueur, larmes, humeur vitrée, etc.) ; de plus, des thiocyanates existent dans la salive, l'indoxylsulfate de potassium dans l'urine ; le cerveau contient des lipides soufrés ou sulfatides avec ou sans phosphore ; comme nous l'avons déjà écrit, des corps à fonction thiazolique comme la vitamine B_1 ou à fonction aminée : cystéine et cystine figurent normalement chez les êtres vivants. Cohn (1875) a trouvé du soufre chez certains types de bactéries des sources et, par exemple, *Chromatium okeini* semble tirer son énergie de l'oxydation du soufre alors que la plupart des animaux et des plantes tirent la leur de l'oxydation du carbone.

On signale aussi le soufre dans les cheveux, la laine de mouton, la graisse de porc, les plumes d'oiseau, le lait de vache, dans le foie atteint de dégénérescence graisseuse et, naturellement, dans les fèces.

On en trouve également dans les plantes, notamment dans les oignons, l'ail, la moutarde, les radis, le raifort, le riz et dans diverses huiles. Le soufre s'introduit donc dans l'organisme par ces aliments, par l'eau et les boissons diverses (qui amènent les sulfates). On connaît d'ailleurs pour les expériences des biologistes un certain nombre d'aliments synthétiques ; voici, par exemple, le détail de celui de McCollum :

$MgSO_4$, 0,266 g ; NaCl, 0,173 g ; $NaH_2PO_4.H_2O$, 0,347 g K_2HPO_4, 0,954 g ; $Ca(PO_4H_2)_2$, 0,540 g ; lactate de fer, 0,118 g lactate de calcium ($5H_2O$), 1,300 g.

Il est bien évident que, dans le bouillon obtenu avec l'eau, ces molécules ne restent pas individualisées mais qu'il s'établit des équilibres fort compliqués entre leurs ions simples et complexes.

CHAPITRE PREMIER

LE SOUFRE EN CHIMIE MINÉRALE

I. — La valence zéro du soufre

1. **Extraction.** — A) *A partir du gaz de Lacq* qui contient, avons-nous dit, jusqu'à 15,2 % d'hydrogène sulfuré sous une pression initiale de 100 kg/cm², ce qui condense les hydrocarbures combustibles, on procède au lavage avec la triéthanolamine $N(CH_2 — CH_2OH)_3$, ce qui donne des combinaisons instables avec l'hydrogène sulfuré et le gaz carbonique. Un léger chauffage avec vide partiel permet de récupérer ces deux gaz. On pratique alors une réaction d'oxydo-réduction. Le gaz carbonique ne peut brûler, mais l'hydrogène sulfuré subit, dans un four chauffé vers 1 200°, une combustion incomplète qui fournit une première récolte de soufre et du gaz sulfureux SO_2. Ce dernier est alors mélangé de deux fois son volume d'hydrogène sulfuré dans un four horizontal atteignant 20 m de long ; il se produit la réaction :

$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$$

Le rendement en soufre d'assez bonne pureté atteint 95 %.

B) *A partir du soufre de Louisiane*, on utilise le procédé Frasche (1890). On sait que la couche de minerai de pureté 80 %, de 85 m d'épaisseur repose à partir de 165 m sur un lit gypseux et calcaire et qu'elle est séparée du niveau du sol par une couche triple d'argile, de sable et de calcaire, ce qui empêche de creuser des puits et des galeries. Le