

Ref : Manipulations d'électrochimie
 J. Besson et J. Guillon
 Masson p 122

MANIPULATION XVI

PRÉPARATION DES PEROXODISULFATES

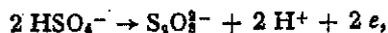
XVI-A. — PRINCIPES

Le peroxodisulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ est un oxydant énergétique employé dans la chimie organique industrielle. Il constitue également un produit intermédiaire dans la fabrication du peroxyde d'hydrogène par électrolyse.

Le peroxodisulfate d'ammonium et l'acide peroxodisulfurique $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (acide de Marshall) sont préparés par oxydation anodique des sulfates ou des hydrogènesulfates. Le peroxodisulfate de potassium, peu soluble, est obtenu par double décomposition avec de l'hydrogènesulfate de potassium.

A-1. — Réaction anodique.

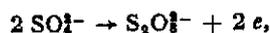
L'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est obtenu par oxydation de l'ion HSO_4^- ou de l'ion SO_4^{2-} , le bilan des réactions s'écrivant :



avec :

$$e_{\text{th}} = 2,123 - 0,06 \text{ pH} + 0,03 \log \frac{|\text{S}_2\text{O}_8^{2-}|}{|\text{H SO}_4^-|^2} \quad (\text{V/ENH})$$

ou



avec :

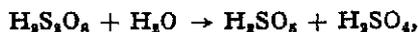
$$e_{\text{th}} = 2,010 + 0,03 \log \frac{|\text{S}_2\text{O}_8^{2-}|}{|\text{SO}_4^{2-}|^2} \quad (\text{V/ENH}).$$

Les tensions thermodynamiques correspondant à ces deux réactions sont très élevées. L'oxydation anodique est donc pratiquement la seule méthode d'obtention de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et le peroxodisulfate est très instable en présence d'eau (cf. fig. XVI-1).

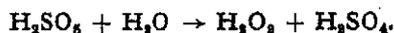
La réaction de production est concurrencée par plusieurs autres :

1° Réaction de dégagement d'oxygène à la tension $e_{th} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ (V/ENH). Pour l'éviter, on utilise des anodes en platine poli et on travaille à pH peu élevé.

2° Réaction de dismutation hydrolytique de l'acide peroxodisulfurique formé en acide peroxomonosulfurique (acide de Caro) et acide sulfurique :



puis hydrolyse de H_2SO_5 en peroxyde d'hydrogène et acide sulfurique :



Pour contrebalancer cette évolution, il faut utiliser de très fortes concentrations en ion SO_4^{2-} ou HSO_4^- (ce qui abaisse en outre la tension anodique de leur oxydation), travailler avec une très forte densité de courant ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se forme alors plus vite qu'il ne s'hydrolyse) et fixer la température à une valeur peu élevée.

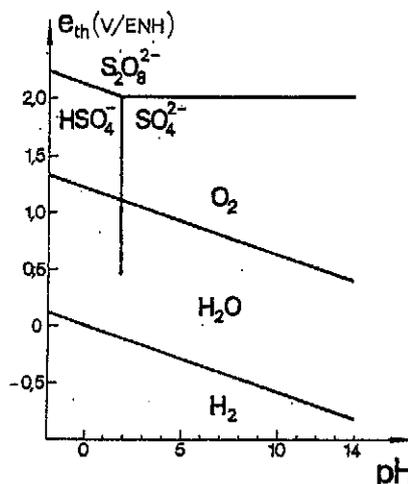


FIG. XVI-1. — Diagramme tension-pH du système $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

A-2. — Réaction cathodique.

L'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ formé peut être réduit à la cathode. Pour l'éviter :

1° On utilise une forte densité de courant cathodique, ce qui favorise le dégagement d'hydrogène et consomme l'hydrogène adsorbé à partir duquel se ferait éventuellement la réduction.

2° On ajoute une petite quantité de chromate de potassium (cf. manip. XV, § A-2.2).

XVI-B. — MANIPULATION

B-1. — Conditions opératoires.

Nous travaillerons d'abord en milieu presque neutre ($\text{pH} = 6$), puis en milieu légèrement acide ($\text{pH} = 4$).

— Cellule : un béccher de 1 l muni d'un serpentin de refroidissement en plomb.

— Anode : première et deuxième expériences : 1 feuille de platine de $5 \times 5 \text{ cm}$ ($S_a = 50 \text{ cm}^2$); troisième expérience : fil de platine ($S_a = 0,5 \text{ cm}^2$).

— Cathode: treillis de fer entourant l'anode.

— Électrolyte: 700 cm³ d'une solution contenant par litre 700 g de (NH₄)₂SO₄ et 4 g de K₂CrO₄. 1^{re} expérience: pH = 6 (fixé par H₂SO₄). 2^e et 3^e expériences: pH = 4.

— Contrôle du pH: en milieu neutre, c'est-à-dire lorsque c'est l'ion SO₄²⁻ qui s'oxyde, seule la réaction cathodique consomme des ions H⁺ et provoque ainsi une élévation du pH. Pour maintenir celui-ci à la valeur choisie, ajouter goutte à goutte pendant toute la durée de l'expérience de l'acide sulfurique dilué. S'assurer que le pH reste constant à l'aide de touches sur papier pH et corriger la vitesse d'addition s'il y a lieu.

En milieu acide, la production d'ions H⁺ à l'anode compense leur consommation à la cathode, et le dégagement gazeux aux électrodes agite suffisamment le bain pour que le pH reste constant.

— Montage intensiostatique, $\bar{I} = 5$ A.

— Durée de chaque expérience: 30 mn.

B-2. — Dosages.

Au bout d'une demi-heure, agiter l'électrolyte et en prélever 5 cm³ pour doser le peroxodisulfate formé.

Pour cela, on le réduit à chaud par 40 cm³ de sel de Mohr 0,2 N dont on dose l'excès par du permanganate de potassium N/10.

Faire un essai à blanc sur la solution initiale pour déterminer la correction due au chromate.

B-3. — Résultats.

Chaque expérience consomme la quantité d'électricité:

$$Q = \frac{5 \times 1800}{96\,500} = 9,34 \cdot 10^{-2} \text{ faraday.}$$

Les résultats des dosages et les valeurs calculées des rendements sont rassemblés dans le tableau suivant:

N° de l'expérience	1	2	3
Densité de courant anodique en A. dm ⁻²	10	10	1 000
pH	6	4	4
$n_{4g} = nb$ d'éq.-gr. d'ions S ₂ O ₈ ²⁻ formés	$4,34 \cdot 10^{-2}$	$4,66 \cdot 10^{-2}$	$7,10 \cdot 10^{-2}$
$Pr = \frac{n_{4g}}{9,34 \cdot 10^{-2}}$	0,465	0,50	0,76

L'effet de l'augmentation de la densité de courant est donc particulièrement important.

N.B. — Il serait intéressant de compléter ces résultats par des mesures à $\text{pH} = 1$ ou 0 . Les quelques manipulations que nous avons faites dans ce domaine conduisent à des rendements beaucoup plus bas, peut-être par suite de la dismutation rapide de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (catalyse par les ions H^+). Il est probable, compte tenu de la pratique industrielle, que ce rendement augmenterait à nouveau si le pH devenait < 0 (régression de l'équilibre d'hydrolyse par augmentation de teneur en H_2SO_4 ?).
