

BULLETIN MENSUEL

DE LA

SOCIÉTÉ LINNÉENNE DE LYON

FONDÉE EN 1822

RECONNUE D'UTILITE PUBLIQUE PAR DECRET DU 9 AOUT 1937

des SOCIÉTÉS BOTANIQUE DE LYON. D'ANTHROPOLOGIE ET DE BIOLOGIE DE LYON
REUNIES

et de leurs GROUPES REGIONAUX : ROANNE, VALENCE, etc

Siège Social et Secrétariat Général : 33, rue Bossuet, Lyon (6^{me})Trésorier : M. H. BONVALLET, 20, rue Molière, Lyon (6^e).

ABONNEMENT ANNUEL : France et Union	10 F	— C.C.P. Lyon 101-98
Etranger	11 F	
Scolaires	5 F	

800 F pièce ; Marabout 900 F pièce ; Paon bleu 200 F pièce ; Otarie : 2 000 F pièce ; Tortue terrestre malgache : 50 F le kg ; Girafe 12 000 F pièce ; Hippopotame 15 000 F pièce ; Rhinocéros noir : 40 000 F pièce ; Gorille : 30 000 F pièce ; Chimpanzé 2 000 F pièce.

Après la naissance rarissime d'un jeune Mandrill, soulignons celle de deux flamants roses (*Phoenicopterus ruber*) au mois d'août. De ce fait le zoo de Lyon devient le second d'Europe, après celui de Vincennes, à pouvoir s'enorgueillir de cet événement.

Enfin, avec de la chance, nous aurons le plaisir de voir un éléphant en août 1966.

Nous ne saurions terminer sans rappeler les naissances les plus remarquables :

— Deux hybrides (Zébrules) nés de l'accouplement d'un Zèbre et d'une Anesse. L'un en septembre 1960, l'autre en mai 1963.

— Un petit Mandrill (*Papio sphinx*), en janvier 1964, du sexe ♂ qui sera certainement, comme son père, un très beau singe au mufle rehaussé de rouge écarlate avec les joues sillonnées de bleu azur.

N.B. — Cette note fait suite à celle que nous avons publiée dans le numéro de novembre 1963 de ce bulletin : « Comment on soigne les animaux sauvages en captivité au Parc Zoologique de Lyon ».

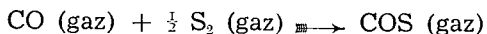
Présenté à la Section Générale en sa séance du 19 mai 1964.

UN PRODUIT DE L'ACTIVITE FUMEROLLIENNE : L'OXYSULFURE DE CARBONE

par J. MOMOT.

Les vapeurs fumerolliennes de certains centres volcaniques de la chaîne du Kamtchatka (les volcans Shevelich Schiwelutch, 3 206 m — Klutchevskaja, 4 916 m) montrent un composé chimique assez particulier, il s'agit de l'oxysulfure de carbone. Comme la température est un facteur qui détermine la composition chimique des gaz volcaniques, l'oxysulfure de carbone apparaît dans la phase initiale, c'est-à-dire, dans des domaines de températures relativement élevées (500 à 800° C) des émanations fumerolliennes. D'autres combinaisons chimiques comme H₂O (vapeur à l'état supercritique), HCl, HF, SO₂, H₂S, CO₂, H₂, CO, etc. accompagnent ce composé.

L'identité réelle de l'oxysulfure de carbone a, d'abord, été établie par THAN (1867), qui obtint ce composé par la réaction de l'oxyde de carbone sur le soufre à l'état de vapeur :

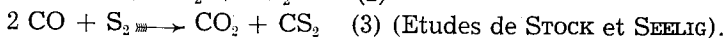
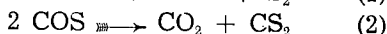
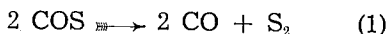


L'oxysulfure de carbone montre des propriétés intermédiaires entre celles du sulfure de carbone et celles du gaz carbonique. Purifié, l'oxysulfure de carbone est un gaz incolore, sans odeur et sans saveur. Sa viscosité en micropoises serait de 119,0 à 15°C et 154,1 à 100° C. Ce gaz serait moins soluble dans l'eau que le gaz carbonique.

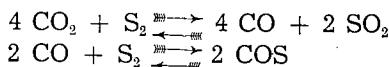
Au laboratoire, par passage d'un mélange gazeux d'oxyde de carbone et de vapeur de soufre en excès à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, on obtient par une réaction d'addition directe une quantité importante d'oxysulfure de carbone. Cette réaction est très rapide, elle peut se formuler comme suit :



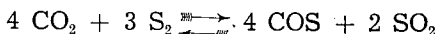
Suivant WINTERNITZ, la vitesse de formation de COS est déjà considérable à 300° C. L'action du gaz carbonique ou de l'oxyde de carbone sur le sulfure de fer, entre 600 et 1700° C, donne également de l'oxysulfure de carbone. Il en est de même de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde de carbone, au rouge sombre sur un support argileux ou dans un tube de porcelaine. D'autres réactions avec formation de sulfure de carbone ont été envisagées :



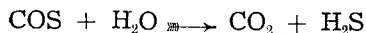
A 800° C, la réaction (1), qui est l'inverse de celle qui conduit à la formation de COS est très rapide, par contre, la réaction (2) est très lente. A cette même température de 800° C la décomposition de l'oxysulfure de carbone est 64 %, elle atteint 76 % à 900° C. A des températures plus élevées, les réactions sont mal connues. Suivant FERGUSON, l'action du gaz carbonique sur le soufre donnerait également une certaine quantité de COS.



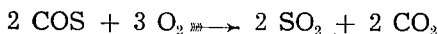
La combinaison des deux équilibres donnerait la réaction globale suivante :



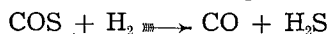
La réaction de l'oxysulfure avec l'eau est d'ordre monomoléculaire :



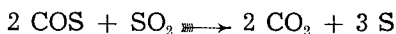
Cette dernière réaction est catalysée par de nombreuses substances et surtout par des ions. L'oxysulfure de carbone est hautement inflammable, il brûle avec une flamme bleue très lumineuse :



Un mélange gazeux d'un volume d'oxysulfure de carbone et de 1,5 volume d'oxygène brûle avec une petite explosion. L'oxysulfure de carbone est également réduit par l'hydrogène suivant l'équation



entre 125 et 200° C en présence de sulfure de nickel (S Ni). Enfin, on sait que le soufre à l'état élémentaire peut être obtenu en faisant agir de l'oxysulfure de carbone sur un excès de gaz sulfureux par chauffage au rouge sur un support de brique de ce mélange gazeux :



Le meilleur rendement est obtenu entre les températures de 400 et 425° C et sur un catalyseur à base de scories métallurgiques titrant près de 55 % d'oxyde d'aluminium.

D'une manière générale, ces divers mécanismes réactionnels peuvent très bien expliquer le chimisme de la formation de l'oxysulfure de

carbone dans les phénomènes fumerolliens, quand on sait que l'on peut retrouver en quantités importantes dans les émanations gazeuses volcaniques les combinaisons oxygénées classiques du carbone telles que CO₂ et CO, et certains dérivés soufrés bien connus, comme SO₂, SH₂, etc. Ainsi pour le Vésuve la composition centésimale en volume pour le total (CO₂ + SH₂) est de 2,95. Pour le Kilanée (basalte) 49,1 de CO₂, 43,7 de SO₂, Soufrière de la Guadeloupe (andésite) 69,0 de CO₂, 23,8 de SO₂, etc. Rappelons que le soufre à l'état élémentaire se rencontre fréquemment près des édifices volcaniques. C'est ainsi que les Romains exploitèrent des dépôts de soufre natif formés au voisinage des volcans Etna et Vésuve, il en est de même de la région des champs phlégréens « campi phlégraei ».

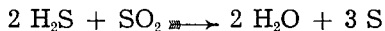
« Dicitur insidiis flagrans Aenaria quondam,
 « Nunc extincta super ; testique Neapolin inter
 « Et Cumas locus en multis iam frigidus annis,
 « Quamvis aeternim pingui scatet ubere sulphur :
 « In mercem legitur, tanto est fecundius Aetna ! ».

(Dans un endroit situé entre Naples et Cumes, d'où le feu a disparu depuis de longues années, le sol y fournit sans interruption du soufre en abondance, on le recueille pour le commerce, tellement il s'y trouve en plus grande quantité que dans l'Étna).

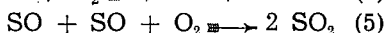
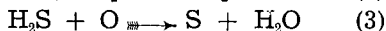
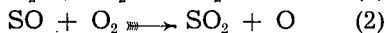
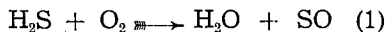
Poème de l'Étna, trad. J. VESSEREAU, « Les Belles Lettres »,
 vers 428-433.

Ces champs phlégréens sont des régions volcaniques situées au Nord de Pouzzoles et particulièrement riches en vapeurs de soufre.

Pour expliquer la formation de ce soufre natif, diverses hypothèses ont été envisagées. ILOSVAY suppose que l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux des émanations volcaniques ont réagi l'un sur l'autre en donnant du soufre.



Pour LASCAULX, des sources souterraines riches en H₂S ont déposé du soufre, ou encore la désagrégation de sulfures métalliques conduirait au soufre élémentaire, HABERMANN, que l'hydrogène sulfuré des sulfures a été oxydé en soufre par l'oxygène de l'air. Enfin pour expliquer ce mécanisme, on peut faire appel au schéma de SEMENOFF :



La chaîne étant susceptible d'être interrompue par fixation d'atomes d'oxygène et de soufre sur les parois rocheuses, par exemple, au niveau réactionnel (3). Rappelons que l'hydrogène sulfuré sous l'influence de la chaleur se dissocie en S et H₂. A haute température (1 273 à 1 673° C) la décomposition thermique du sulfure d'hydrogène est une réaction en phase homogène du second ordre (B. de B. DARWENT et R. ROBERTS, Proc. Roy. Soc., 216 A 344, 1953). Au-dessous de 650° C, l'ordre de la réaction décroît et sa vitesse devient sensible aux modifications de surfaces et

au rapport surface/volume. La présence d'un catalyseur permet même d'observer la dissociation dès la température ordinaire. En géochimie, les milieux et les structures catalytiques sont fort variées et nombreuses.

Pour terminer, signalons que A. J. ELLIS a étudié en fonction de la température et de la pression un certain nombre d'équilibres thermodynamiques se rapportant aux différents systèmes suivants : $H_2O - S_2$, $H_2O - S_2 - H_2$, $H_2O - S_2 - O_2$, et, $H_2O - CO_2 - S_2 - H_2$. Et cela avec les mêmes proportions gazeuses que l'on peut rencontrer dans les émanations fumerolliennes et magmatiques. L'étude du système $H_2O - CO_2 - H_2 - S_2$ a montré la présence des constituants suivants : H_2O , H_2S , SO_2 , H_2 , CO_2 , CO et COS . Une augmentation de pression diminuerait le pourcentage de SO_2 , H_2 , CO et S , et augmenterait par contre, les teneurs en H_2O , H_2S , CO_2 et COS .

En conclusion, l'oxysulfure de carbone apparaît comme un thermomètre de l'activité fumerolienne, sa présence indique, en principe, une température supérieure à $400^\circ C$.

BIBLIOGRAPHIE.

- Fred APPLGATH and R.A. FRANZ (Mosanto Chemical Co) : U.S.P. 2 992 896 July 18, 1961.
- L.A. BASHARINA : Fumarole activity of the Bezymyannyi Volcano in 1956-57. Byull Vulkanol Stantsii, Akad. Nauk. SSSR, 1960, n° 29, 15-27.
- Volcanic gases in varioux stages of activity of volcanos. Trudy. Lab. Vulkanol., Akad. Nauk. SSSR, 1961, n° 19, 69-79.
- A.J. ELLIS : Chemical equilibrium in magnetic gases. Am. J. Sc., vol. 255, June 1957, 416-431.
- R.J. FERM : The chemistry of carbonyl sulfide. Chem. Rev., vol. 57, August 1957, 621-636. Cette monographie est suivie d'une bibliographie ne comptant pas moins de 169 références.
- HABERMANN : Z. anorg. Chem., 38, 101, 1904.
- ILOSWAY : Z. Krist., 10-91, 1885.
- LASAULX : Jahrbuch Mineral., 490, 1879.
- J.R. LORENZ : Verfahren zur quantitativen Bestimmung des in gestalt verschiedener Bindungen gleichzeitig gebundenen Schwefelgehaltes der ungarischen Heilwasser. (Hidrol. Közlöny, vol. 37, 69-73, 1957. Budapest Balnol. Forschunginst.).
- PASCAL : Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome XIII, Masson Edit.
- POHLE G. : COS-Bildung in CO und H_2S enthaltenden komprimierten technischen Gasen. Chem. Tech., vol. 13, Heft 10, Okt. 1961.
- A. RITTERMANN : Les volcans et leur activité. Trad. J. FRIDMANN. Edition française par H. TAZIEFF. Masson et Cie, 1963.
- N. SEMENOFF : Bull. Acad. URSS, Sc. Chim., 210, 1945.
- F.G. SMITH : Physical Geochemistry. Addison-Wesley Publishing Company Inc. (USA), 1963.
- Physico-chemical systems and petrogenesis.
- Silicate-metallic oxide and sulfide systems and magmatic processes. Metallic sulfide-water systems and hydrothermal processes.
- THOMPSON, HOVDE, CAIRNS : J. Chem. Soc. London, 208, 1933.
- Ces auteurs ont obtenu en combustion explosive un diagramme dans l'oxydation d'un mélange 1 $COS - 1,5 O_2$. Ils ont mis en évidence une deuxième limite pour un seul point expérimental.

Nous tenons à remercier tout particulièrement M. Y. TUPINIER pour les compléments bibliographiques qu'il nous a si aimablement communiqués.

Présenté à la Section Générale en sa séance du 15 février 1964.