

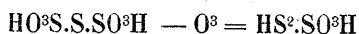
## Mémoire sur la non-existence de l'acide pentathionique.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2<sup>e</sup> sér., t. XLV, n<sup>o</sup> 5, mai 1878.)

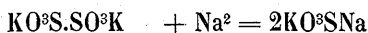
Le mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie renferme l'exposé des recherches expérimentales que j'ai faites sur l'existence de l'acide pentathionique. Ces recherches montrent que le corps auquel on avait donné ce nom n'est autre chose que l'*acide tétrathionique*, et, de plus, elles font connaître un nouveau mode de formation de cet acide, ainsi que celui découvert il n'y a pas longtemps par M. Schutzenberger : l'*acide hydrosulfureux*.

Il sera utile, je crois, d'exposer, en aussi peu de mots que possible, les motifs qui m'ont porté à instituer les expériences que je vais faire connaître; on verra par là que les dispositions dans lesquelles je me trouvais, au début de mes recherches, étaient plutôt favorables que défavorables à l'existence de l'acide pentathionique et que, par conséquent, les erreurs d'observation devaient contribuer bien plus à me faire admettre l'existence de cet acide qu'à faire naître en moi la conviction qu'il doit être rayé du catalogue des combinaisons du soufre.

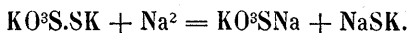
Il y a quelques années déjà, en 1874, j'avais entrepris une série de recherches en vue de m'assurer s'il était possible de transformer les acides polythioniques en acides moins oxygénés : ceux-ci eussent formé une série nouvelle dont le premier terme n'eût été autre chose que l'acide hyposulfureux, comme il est facile de s'en assurer par l'inspection du schème suivant :



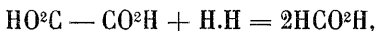
A cet effet, j'avais fait réagir, entre autres, l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse des sels de ces acides, dans l'espoir que l'hydrogène naissant ramènerait ceux-ci à un degré d'oxydation moindre. On le sait, l'expérience a montré (\*) que l'action ne se produisait pas dans la direction présumée, mais dans une autre, tout aussi intéressante : le sodium se glissant entre les atomes de soufre des polythionates de manière à découper, pour ainsi dire, chaque molécule de ces sels en deux autres plus simples. C'est ainsi que



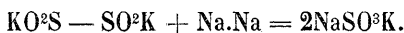
et même



Je n'avais pas résolu le problème que je m'étais proposé, mais j'avais trouvé une réaction montrant la grande analogie, sinon l'identité, des lois qui régissent la formation des combinaisons du soufre et celles du carbone, la chimie organique offrant un nombre assez considérable d'exemples de corps qui s'assimilent les atomes d'un élément, ou d'un corps composé, pour se diviser en molécules moins compliquées; je citerai seulement l'action de l'hydrogène, dans certaines conditions, sur la molécule d'acide oxalique qu'il scinde en deux molécules d'acide formique :



réaction en tous points analogue à la suivante :



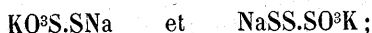
Je n'avais pas fait réagir à cette époque l'amalgame de sodium sur les pentathionates, le temps m'ayant manqué alors pour étendre mes

(\*) Nouvelles recherches sur la constitution des acides polythioniques. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2<sup>e</sup> série, t. XXXVIII, n<sup>o</sup> 7, 1874.)

recherches à ces sels; cependant cette réaction méritait d'être faite, car elle pouvait conduire à la solution du problème dont je viens de parler, tout en montrant cependant que l'action du sodium est générale. En effet, si l'on formule un pentathionate comme il suit :



on voit que si le sodium agit sur ce sel comme il agit sur ceux des acides précédents, on doit obtenir, dans une première phase de la réaction,



ceci, bien entendu, en faisant un raisonnement par analogie avec ce que l'on connaît de la manière de se comporter du sodium vis-à-vis des polythionates. Or l'un des sels obtenus, celui dont la molécule serait exprimée par  $\text{NaSSSO}^{\circ}\text{K}$ , nous représenterait le produit de la réduction des trithionates dont il a été question plus haut.

En résumé, cette action du sodium pouvait conduire à la connaissance d'un acide nouveau du soufre, appartenant à la famille de l'acide hyposulfureux. Il était dès lors intéressant de s'assurer de la chose par l'expérience.

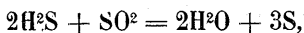
C'est ce que j'ai entrepris depuis environ sept mois. Je me suis attaché, en premier lieu, à me procurer des pentathionates, ou tout au moins un mélange de pentathionates et de tétrathionates, la présence de ceux-ci n'étant pas un obstacle à l'étude que je désirais entreprendre. Eh bien, malgré tous mes efforts, malgré tout le travail auquel je me suis livré pendant cinq mois, il m'a été impossible de me procurer un corps dans lequel je pouvais admettre, d'une façon positive, l'existence d'un pentathionate; les analyses que je faisais des substances engendrées par les méthodes que l'on connaît pour la préparation de l'acide pentathionique, excluaient, chaque fois, la possibilité de la présence, même d'une faible quantité, du sel que je cherchais.

Les choses étant telles, il se pouvait que l'acide pentathionique n'existât pas, cas dans lequel il s'agissait de chercher à quel concours de circonstances était due l'introduction de cet acide dans la chimie et aussi comment il a pu se faire que l'erreur n'ait pas été signalée plus tôt.

J'ai pu trouver réponse à ces questions tant par l'analyse des mémoires publiés sur l'acide pentathionique que par des expériences que j'ai instituées; aussi ai-je acquis maintenant la conviction profonde que l'existence de l'acide pentathionique est illusoire, — pour autant, bien entendu, qu'il ne s'agisse que du corps obtenu jusqu'aujourd'hui, sous ce nom, par les méthodes connues.

Ceci posé, il est nécessaire que je fasse précéder l'exposé de mes expériences de l'examen des mémoires qui ont paru sur l'acide pentathionique. Cet examen ne sera pas long du reste, car il y a bien peu de chimistes qui se soient occupés de ce corps.

On sait que Dalton (\*) observa le premier que l'action réciproque de l'acide sulfhydrique et de l'anhydride sulfureux, en présence de l'eau, n'engendrait pas seulement de l'eau avec mise en liberté de soufre d'après l'équation chimique suivante :



comme on l'avait cru d'abord, mais qu'il se produisait, dans ces conditions, un acide qui restait dissous dans l'eau. Il ne fit cependant aucune recherche pour connaître la nature de cet acide et exprima l'opinion qu'il se formait, pendant cette action, un oxyde du soufre qui serait le dépôt laiteux que l'on observe pendant cette action.

Après Dalton, Thomson (\*\*) observa également cette réaction acide que présente l'eau dans laquelle on a fait passer de l'acide sulfhydrique et de l'anhydride sulfureux, et considéra le corps qui prend naissance comme un sulfate d'hydrogène sulfuré. Plus tard, en 1842, J. Pelouze (\*\*\*) se plaça aussi dans les conditions où il aurait pu étudier l'action de  $\text{H}^2\text{S} + \text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ , puisqu'il décomposa l'hyposulfite de plomb par l'acide sulfhydrique en présence de l'eau; il crut obtenir l'acide hyposulfureux libre, tandis qu'en réalité il avait préparé l'acide signalé par Dalton, l'acide hyposulfureux se décom-

---

(\*) *Neues System d. chem. Theils d. Naturwiss.* Berlin, 1812.

(\*\*) *Ann. Phil.*, t. XII, p. 441.

(\*\*\*) Observations sur la note de M. Langlois. (*Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. IV, p. 85.)



posant, au fur et à mesure de sa formation, en  $\text{H}^2\text{S}$ ,  $\text{SO}^2$ , sans parler des autres produits.

Aucun de ces trois chimistes n'ayant fait une étude approfondie de l'acide qu'ils avaient préparé, nous ne les suivrons pas davantage et nous porterons notre attention sur un mémoire publié en 1847 par M. H. Vackenroder (\*), professeur à Iéna, dans lequel est formulée, pour la première fois, la proposition de l'existence d'un acide du soufre renfermant 5 atomes de soufre dans la molécule.

C'est en cherchant à débarrasser l'acide chlorhydrique du commerce de l'anhydride sulfureux qu'il renferme toujours, par l'action de l'acide sulfhydrique, que Vackenroder découvrit un acide auquel il crut pouvoir assigner la formule  $\text{H}^2\text{O.S}^5\text{O}^5$ . Il pensait, en effet, avec la majorité des chimistes de son époque, que l'acide sulfhydrique décomposait complètement l'anhydride sulfureux, parce que les moindres traces de cet anhydride sont décelées dans les liqueurs aqueuses par  $\text{H}^2\text{S}$ . Voyant qu'il échouait dans ses tentatives de purifier l'acide chlorhydrique par cette méthode, il étudia l'action de  $\text{H}^2\text{S}$  sur  $\text{SO}^2$ .

Il satura d'abord un certain volume d'eau de  $\text{SO}^2$ , puis il y fit passer, à refus,  $\text{H}^2\text{S}$ ; le soufre rendu libre et qui demeure opiniâtrement en suspension, fut éliminé par l'introduction dans le liquide de lames de cuivre poli ou de tournure de cuivre.

La liqueur claire présentait, d'après Vackenroder, toutes les réactions de l'acide tétrathionique, qui venait d'être découvert par MM. Fordos et Gélis; seulement, le sel de baryum ne pouvait être précipité par l'alcool comme cela avait lieu pour le tétrathionate. — Ceci ne peut être un caractère différentiel des deux acides, car, dans les conditions où se plaçait Vackenroder, la solution du sel de baryum devait être très diluée et dès lors non précipitable par l'alcool.

Vackenroder a publié trois analyses de l'acide qu'il a obtenu; voici comment il a procédé: ne pouvant arriver à préparer un sel sec et pur de cet acide, il s'est contenté de neutraliser l'acide par du carbonate de baryum et de déterminer le rapport existant entre le baryum et le soufre.

---

(\*) Sur un nouve acide du soufre. (*Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. XX, p. 144, 1847.)

Dans une première détermination, une portion de la solution du sel de baryum (26<sup>gr</sup>78) lui donna, traitée par de l'acide sulfurique, 5<sup>gr</sup>621 % de sulfate de baryum; une autre portion (25<sup>gr</sup>72) fut traitée par du chlore en excès et additionnée de chlorure de baryum; elle donna 15<sup>gr</sup>020 % de sulfate de baryum. De là on conclut que 100 parties de la liqueur renferment

2,1290 de baryum

et

2,0628 de soufre;

or

$$\frac{2,1290}{137} = 0,01555 \text{ et } \frac{2,0628}{32} = 0,06446$$

d'où

$$0,06446 : 0,01555 = 1 : 4,145.$$

Le baryum est donc au soufre comme 1 : 4,145.

Vackenroder n'a pas fait figurer ces calculs dans son mémoire; il s'est borné à indiquer les documents de son analyse et il dit « qu'il résulte de là que le nouvel acide contient 4 ou 4 1/2 atomes de soufre pour un atome de base ». On voit, d'après les calculs qui viennent d'être faits, que le rapport susdit est bien plus près de 4 que de 4 1/2 et a fortiori de 5.

Dans une autre analyse, Vackenroder a dosé le soufre en évaporant la solution du sel de baryum à sec après l'avoir additionnée de 8 grammes de potasse caustique. Le résidu fut chauffé avec de l'acide nitrique concentré, à son tour évaporé à sec, repris par l'eau et précipité par du chlorure de baryum. Il trouva cette fois que 100 parties de la liqueur renfermaient

0,4583 de baryum

et

0,5600 de soufre,

d'où

$$S : Ba = 1 : 5,23.$$

Soit donc un rapport accusant plus de soufre qu'il ne conviendrait pour justifier la formule de l'acide pentathionique.

Vackenroder dit que cet excès de soufre doit être attribué « à une erreur d'observation inévitable (?). » Il est inutile d'examiner la question de savoir si les erreurs d'observation possibles, dans une analyse de ce genre, bien faite, peuvent atteindre la grandeur accusée par les nombres précédents; tout le monde sera d'accord, je pense, pour considérer cette analyse comme méritant peu de confiance. Du reste, soit dit par anticipation, c'est la seule fois que le rapport Ba : S = 1 : 5 a été atteint; ainsi, dans une troisième analyse du même corps, exécutée de la même manière, Vackenroder a trouvé, sur 100 parties,

0,5409 de baryum

et

0,5306 de soufre,

d'où

Ba : S = 1 : 4,23,

ce qui nous ramène à un rapport plus rapproché de 4 que de 5.

Vackenroder dit, pour expliquer cet écart, que la solution qu'il a soumise à l'analyse avait abandonné du soufre et que si l'on tient compte de la portion qui s'est déposée, « on ne peut douter que la supposition de 5 atomes de soufre dans un atome d'acide ne soit juste ». Cela serait possible si le précipité que Vackenroder a pris pour du soufre en était réellement, mais je ferai voir, par la suite, qu'il n'en est rien et que ces dépôts blanc jaunâtre que le prétendu pentathionate de baryum abandonne, ne sont qu'un mélange de parties presque égales de soufre, de sulfate et de sulfite de baryum, provenant d'une décomposition intime du tétrathionate de baryum.

En résumé, nous voyons que sur les trois analyses publiées par Vackenroder, deux portent plutôt à croire que dans le sel de baryum qu'il a obtenu, il n'y a que quatre atomes de soufre pour un atome de métal, et une seule justifierait l'existence de l'acide pentathionique. Devant des résultats semblables, il est au moins permis de douter des conclusions de ce savant. Je citerai à ce sujet l'opinion de Fordos et Gelis sur le travail de Vackenroder; elle ne sera pas suspecte, puisque ces chimistes ont annoncé, eux aussi, l'existence de l'acide pentathionique.

« Rien ne prouve, jusqu'à présent, que M. Vackenroder ait obtenu

un acide contenant 5 équivalents d'oxygène, car il n'a fait aucune tentative pour doser cet élément dans son acide, et le dosage du soufre même ne lui a donné que des résultats tellement discordants que l'on a peine à s'expliquer comment il a été conduit à la formule consignée dans son mémoire (\*). »

A la même époque, à peu près, où Vackenroder étudia l'action de  $H_2S$  sur  $SO_2$  en présence de l'eau, Fordos et Gélis (\*\*) s'occupèrent de celle du chlorure de soufre sur l'eau. Ils avaient pour objet de vérifier les expériences de Plessy (\*\*\*), qui venait d'annoncer l'existence de deux nouveaux acides du soufre.

Ils firent réagir 150 grammes de  $SO_2$  sur 1500 grammes d'une solution aqueuse de  $SO_2$ , évaporèrent la liqueur à moitié, saturèrent par le carbonate de plomb, et transformèrent le sel de plomb en sel de baryum, après avoir éliminé le chlorure de plomb au moyen de l'alcool. Les analyses du produit obtenu montrèrent que les acides signalés par Plessy ne prenaient pas naissance dans ces conditions, mais qu'il se formait un acide pentathionique.

Voici, en deux mots, comment Fordos et Gélis ont procédé à l'examen de l'acide dont ils signalent l'existence.

La solution de sel de baryum, assez concentrée, était précipitée par de l'alcool, le précipité lavé, séché et pesé. Dans une portion de ce corps, ils déterminaient le baryum par la connaissance du poids de sulfate qu'il laissait par la calcination, et d'un autre côté, ils traitaient 0<sup>gr</sup>100 du sel en solution acide par une solution d'un hypochlorite alcalin, d'après la méthode qu'ils ont fait connaître dans une note spéciale (iv) et déterminaient le nombre d'équivalents de chlore absorbés pour transformer l'acide polythionique en acide sulfurique.

On sait que chaque équivalent de  $H_2O$ ,  $S^5O_5$  demanderait 10 équivalents de chlore pour que tout le soufre fût oxydé à l'état d'acide

---

(\*) M.-J. FORDOS et A. GÉLIS, Nouveau mémoire sur les acides du soufre. (*Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. XX, 1848, p. 74.)

(\*\*) Idem, *ibidem*, p. 66.

(\*\*\*) E. PLESSY, Sur une nouvelle série d'acides du soufre. (*Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. XX, 1847, p. 162.)

(iv) Deuxième note sur l'analyse des composés oxygénés du soufre. (*Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. XX, 1848, p. 60.)

sulfurique. Les sels provenant de trois préparations distinctes furent ainsi analysés et conduisirent aux résultats que je vais faire connaître.

A. — Sels d'une première préparation.

Résidu fixe . . . . .	51.60 %
Équivalents de chlore absorbés . . . . .	9.81

B. — Sels d'une deuxième préparation.

	I.	II.	III.	IV.
Résidu fixe . . . . .	55.2 %	53.2 %	51.6 %	51.4 %
Équivalents de chlore absorbés	9.02	9.69	9.81	9.86

C. — Sels d'une troisième préparation.

	I.	II.	III.	IV.
Résidu fixe . . . . .	60.2 %	?	59.2 %	57.4 %
Équivalents de chlore absorbés	7.39	8.27	7.01	8.35

Comme je l'ai déjà dit, l'acide pentathionique absorberait 10 équivalents de chlore, l'acide tétrathionique 7. Cela étant, on voit, par l'examen des tableaux précédents, que dans aucune des neuf analyses le nombre 10 n'a été atteint et que le nombre 7 a toujours été dépassé; rigoureusement, si l'on s'en tient à ce qui précède, on doit conclure que le sel qui a été soumis à l'analyse n'était pas un corps pur : aussi Fordos et Gélis le considèrent-ils comme un mélange de tétra et de pentathionate de baryum, admettant ainsi l'existence de l'acide qui nous occupe pour le moment. Mais nous allons voir que cette conclusion est absolument sans fondement. Poursuivons, en effet, l'examen du mémoire des deux chimistes.

On se rappelle que c'est par précipitation au moyen de l'alcool que les sels avaient été obtenus à l'état solide; or à la page 79 du mémoire on lit :

« Nous avons dit en commençant que ces sels retenaient toujours de l'alcool : nous n'avons pas tardé à reconnaître qu'ils en contiennent quelquefois des quantités considérables et que souvent l'alcool y remplace presque entièrement l'eau d'hydratation; ce qui explique la faible quantité de résidu qu'on obtient quelquefois.

» Pour nous assurer de la nature de la matière volatile contenue

dans ce sel qui laissait 51.6 % de résidu, nous en avons décomposé une petite quantité dans un tube recourbé, bouché aux deux bouts; on a chauffé à la lampe l'extrémité qui contenait le sel et un liquide est venu se condenser à l'extrémité opposée. Ce liquide était très fluide, son odeur était alliagée, il brûlait facilement avec une flamme blanc verdâtre; enfin il avait tous les caractères de l'alcool mêlé à des traces de sulfure d'éthyle. »

Cela étant, l'acide hypochloreux doit avoir agi sur cette quantité d'alcool que retenait le sel pour donner naissance à divers produits, parmi lesquels le chloroforme devait prédominer et les 9 équivalents de chlore absorbés par un équivalent de sel doivent se diviser en deux parties dont l'une seulement a été employée pour oxyder le soufre. Par conséquent, si le sel que Fordos et Gélis ont eu entre les mains avait été réellement un *pentathionate* souillé par la présence de l'alcool, les résultats de l'expérience eussent dû montrer une absorption de plus de 10 équivalents de chlore, et cela d'une façon constante, à moins d'une faute grave dans la conduite des opérations. Or, le nombre d'équivalents de chlore absorbés varie de 7.01 à 9.86 dans les neuf analyses; on est donc en droit de se demander quelles sont les probabilités qu'il y a pour que ce corps soit du pentathionate de baryum. Je dirai même plus, la seule conclusion plausible à tirer de ces analyses, c'est que ce sel était du tétrathionate de baryum. Quoi qu'il en soit, il devient nécessaire de contrôler ces recherches et de répéter les analyses par une méthode que la présence de l'alcool ne peut rendre défectueuse. C'est ce que j'ai fait. On verra qu'il ne peut exister aucun doute sur la conclusion que je viens de tirer des résultats obtenus par Fordos et Gélis.

Après ces chimistes, Kessler (\*) s'est occupé également de l'étude de l'acide pentathionique; il avait plutôt en vue de chercher des réactions permettant de distinguer facilement les acides de la série thionique les uns des autres, que de contrôler la formule de Vackenroder. Son mémoire n'a donc, pour la question pendante, qu'un intérêt accessoire; cependant, comme Kessler a fait deux analyses de sels qui devaient être des pentathionates, je vais les faire connaître

---

(\*) FRIEDRICH KESSLER, Ueber die Polythionsäuren. (*Ann. von Poggendorf*, t. LXXIV, 1849, p. 249.)

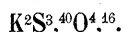
afin que l'on puisse voir que lui non plus n'est pas arrivé à mettre en évidence les 5 atomes de soufre cherchés.

Il a préparé l'acide par la méthode de Vackenroder, en faisant alterner plusieurs fois le passage de H<sup>2</sup>S et de SO<sup>2</sup> dans l'eau afin d'arriver à un acide plus concentré; il a évaporé ensuite la solution, dans le vide, jusqu'à ce qu'elle présentât une densité de 1.6, et s'en est servi pour préparer un sel de potassium et un sel de baryum.

Le sel de potassium, dit-il, *avait la forme et les propriétés du tétrathionate*. Sept analyses en furent faites; celles-ci concordent assez bien entre elles et donnèrent comme résultat moyen :

Potassium. . . . .	30.90 %
Soufre. . . . .	43.17 %
Oxygène . . . . .	25.93 %

d'où l'on déduit ce résultat absurde :

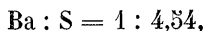


En un mot, la quantité de soufre est même inférieure à celle que renferme le tétrathionate de potassium.

L'analyse du sel de baryum donna les résultats suivants :

Baryum . . . . .	30.98 %
Soufre . . . . .	32.83 %

ce qui donne



soit donc un nombre inférieur à 5 et pouvant porter à admettre que le sel de baryum était un mélange à molécules égales de tétra et de pentathionate, selon une opinion qui avait déjà été exprimée par Ludwig (\*).

Toutefois, Kessler combat cette opinion et affirme qu'il se forme, dans la réaction de Vackenroder, des mélanges de tétra et de penta-

---

(\*) *Archiv der Pharmacie*, [2], t. LI, p. 259, 1847. (Je n'ai pu me procurer ce journal.)

thionates *en proportion quelconque* et non en proportion moléculaire. Cette affirmation de Kessler porte à croire qu'il a fait plusieurs analyses du sel de baryum, bien qu'il n'en ait publié qu'une et que celle qu'il a fait connaître a été l'objet d'un choix.

D'après cela, l'impression qui reste de la lecture du mémoire de Kessler est que la question est bien loin d'être résolue d'une manière satisfaisante.

Je dirai la même chose d'un mémoire publié sur le même objet, en 1850, par Sobrero et Selmi (\*), qui montre qu'en définitive on peut arriver à tel résultat que l'on veut, mais que jamais le rapport Ba : S ne dépasse 1 : 4 1/2. Ils donnent comme motif de ce fait que pendant la réaction de Vackenroder tous les acides de la série thionique se produisent, excepté l'acide dithionique, et qu'ils se transforment successivement en acide pentathionique en absorbant du soufre, de manière qu'à un moment donné, la liqueur peut renfermer un mélange d'un grand nombre de corps.

Cette opinion a été combattue par Fordos et Gélis (\*\*), qui pensent que c'est plutôt l'acide pentathionique qui se décompose en acides moins sulfureux en perdant du soufre. Je montrerai qu'aucune de ces opinions n'est juste.

Depuis l'époque de la publication de ces mémoires jusqu'aujourd'hui, il n'a plus paru qu'en 1862 un travail sur l'acide pentathionique. Il est dû à Risler-Beunat (\*\*\*) et ne renferme aucune donnée analytique; il se rapporte à l'action du zinc sur une solution d'acide sulfureux et a pour objet d'établir qu'il se forme, par là, de l'acide pentathionique. On sait que Schutzenberger a montré, il y a quelques années, que l'acide qui prend naissance dans cette réaction n'est pas l'acide pentathionique, mais l'acide hydrosulfureux.

Enfin, pour être complet, je signalerai encore que j'ai moi-même, en 1873 (iv), annoncé avoir obtenu de l'acide pentathionique en traitant l'hyposulfite de baryum en suspension dans l'eau par le chlo-

---

(\*) Sur les produits de la décomposition des acides sulfhydrique et sulfureux au sein de l'eau. (*Ann. de chim. et de phys.*, [3], t. XXVIII, 1850, p. 210.)

(\*\*) Note sur les acides thioniques. (*Ibidem*, [3], t. XXVIII, p. 451.)

(\*\*\*) Ueber die Einwirkung des Zinks auf wässrige schweflige Säure. (*Ann. von Poggendorf*, t. CXVI, 1862, p. 476.)

(iv) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, [2], t. XXXVI.



rure de soufre. La liqueur à laquelle j'étais arrivé présentait en effet toutes les réactions de l'acide pentathionique. Je montrerai tantôt qu'il n'existe aucune de ces réactions qui n'appartiennent pas à l'acide tétrathionique; en conséquence, c'est bien à l'acide tétrathionique que m'avait conduit la réaction que j'avais instituée.

Je crois avoir épuisé l'examen des mémoires publiés sur l'acide pentathionique. Il résulte de cette revue que l'acide nommé pentathionique n'a été l'objet que d'un petit nombre d'investigations laissant beaucoup à désirer. Il y a même lieu de s'étonner que depuis les travaux de Kessler, qui remontent déjà assez haut, il ne se soit pas rencontré de chimiste s'intéressant à cette question et qu'une illusion ait pu se maintenir dans la science pendant près de trente ans.

Je passe maintenant à l'exposé des vérifications expérimentales que j'ai entreprises.

Deux méthodes différentes peuvent conduire à l'acide dont il est question : celle de Vackenroder et celle de Fordos et Gélis. Je m'occuperai d'abord de la première.

J'ai répété la préparation de Vackenroder plusieurs fois, mais j'exposerai les observations que j'ai faites comme s'il s'agissait d'une seule expérience, et cela en vue d'abrégier le discours en le simplifiant.

J'ai fait passer à la fois, dans un grand flacon à trois tubulures renfermant 2  $\frac{1}{2}$  litres d'eau pure, de l'anhydride sulfureux et de l'acide sulfhydrique. Ce dernier est absorbé lentement; même quand le liquide est déjà saturé de  $\text{SO}_2$ , il traverse la liqueur en ne présentant que de faibles marques d'absorption: ce n'est qu'à la longue que l'odeur de  $\text{SO}_2$  finit par disparaître.

Quand l'anhydride sulfureux est encore en excès, le soufre tenu en suspension ne peut être enlevé que très difficilement par l'agitation du liquide avec des lames de cuivre, selon la recommandation de Vackenroder, ou avec du mercure. Cette difficulté est diminuée, mais non levée, quand  $\text{H}_2\text{S}$  est en léger excès.

Les lames de cuivre enlèvent lentement le soufre; l'opération est rapidement terminée, au contraire, si l'on emploie du cuivre précipité par du zinc et lavé complètement au moyen d'acide chlorhydrique étendu. Il suffit d'agiter la liqueur avec une quantité relativement faible de ce cuivre pour enlever tout le soufre en suspension au bout de quelques minutes; il reste alors en solution une petite quantité d'un sel de cuivre qu'on élimine par  $\text{H}_2\text{S}$ .

La liqueur claire présentait une densité de 1.040. Elle a été concentrée au bain-marie jusqu'à ce qu'elle accusât une densité de 1.50. Dans cet état, l'acide renferme un peu d'acide sulfurique : je l'ai éliminé par la baryte.

Une portion de l'acide ainsi purifié a été traitée par de la baryte, additionnée d'alcool et refroidie à  $-15^{\circ}$  ; il s'est précipité un sel blanc qui se dissolvait dans l'eau en laissant un petit résidu de soufre. Ce sel n'a pas été analysé pour ce motif : le résidu de soufre dénotant nécessairement une décomposition de l'acide, les résultats des analyses n'eussent conduit qu'à des conjectures.

Ne réussissant pas dans la préparation d'un sel de baryum pur, j'ai essayé de préparer un sel de potassium ; j'y suis parvenu, mais indirectement. En effet, si l'on traite l'acide directement par le carbonate de potassium, il se précipite du soufre et il y a décomposition intime de l'acide ; et si l'on traite l'acide par une solution étendue de carbonate de potassium et qu'on ajoute ensuite de l'alcool absolu à la liqueur, on obtient un sel qui ne se dissout pas dans l'eau sans laisser un résidu de soufre ; il est par conséquent impropre à être analysé. J'ai pu préparer un sel n'abandonnant pas de soufre en employant une solution de l'acide dans l'éther.

J'ai observé, en effet, que si l'on verse l'acide dans un vase haut et étroit, et si l'on ajoute de l'éther, le niveau de la séparation des deux liquides étant marqué, on voit, après agitation et repos, que le niveau de la séparation des liquides a monté d'une façon notable. Il y a donc de l'éther qui se dissout dans l'acide et de plus de l'acide qui se dissout dans l'éther, car si l'on évapore, dans un courant d'air, une portion du liquide supérieur, on obtient comme résidu de l'acide tellement concentré qu'il finit par se décomposer spontanément en peu d'instants.

Si l'on emploie l'alcool amylique au lieu d'éther, on remarque que la ligne de séparation des liquides baisse ; l'acide est donc aussi soluble dans l'alcool amylique.

Eh bien, on obtient le sel de potassium pur en ajoutant à l'acide dissous dans l'éther, ou l'alcool amylique, additionné d'alcool absolu, une solution diluée de carbonate de potassium. Le sel se précipite, après agitation ; il est blanc de neige et se dissout entièrement dans l'eau sans abandonner le moindre flocon de soufre. Du reste, pendant toute l'opération il ne se produit pas le moindre trouble. Dans

ces conditions, je pouvais être certain que tout le soufre renfermé dans une molécule de l'acide se trouvait également dans une molécule du sel.

Le sel de potassium préparé de cette manière se présente en aiguilles minces à aspect plus ou moins nacré. Sa solution jouit de toutes les propriétés que Vackenroder, Fordos et Gélis et Kessler assignent à l'acide pentathionique.

J'ai fait deux analyses de ce sel en dosant le potassium à l'état de sulfate et en oxydant le soufre dans la solution de la prise d'essai au moyen du brome dissous dans l'acide chlorhydrique ; voici les résultats obtenus :

Première analyse.

*Dosage du potassium.*

Prise d'essai . . . . .	0,3959
Poids de $K^2SO^4$ . . . . .	0,2280
K . . . . .	0,4022 soit 25.80 %

*Dosage du soufre.*

Prise d'essai . . . . .	0,3900
$BaSO^4$ . . . . .	1,2116
S . . . . .	0,1664 soit 42.66 %

Seconde analyse.

*Dosage du potassium.*

Prise d'essai . . . . .	0,2140
Poids de $K^2SO^4$ . . . . .	0,4231
K . . . . .	0,0551 soit 25.74 %

*Dosage du soufre.*

Prise d'essai . . . . .	0,1615
$BaSO^4$ . . . . .	0,5010
S . . . . .	0,0688 soit S = 42.60 %

D'un autre côté, les formules  $K^2S^4O^6$  et  $K^2S^5O^6$  conduisent respectivement aux compositions suivantes :

	<u>K %</u>	<u>S %</u>
$K^2S^4O^6$ . . . . .	25.82	42.38
$K^2S^5O^6$ . . . . .	23.35	47.90

Il n'y a donc aucun doute que le sel soumis à l'analyse n'ait été du *tétrathionate de potassium*. Le nombre trouvé pour le potassium est

très satisfaisant; celui trouvé pour le soufre est un peu trop élevé, ce qui est souvent le cas dans le dosage du soufre à l'état de sulfate de baryum.

En examinant les écarts considérables qui existent entre les nombres auxquels je suis arrivé et ceux que demande la formule  $K_2S^5O_6$ , il faut exclure toute possibilité de l'existence d'un corps dont la molécule compterait 5 atomes de soufre.

Ceci étant fait, j'ai répété les analyses que Vackenroder a effectuées au moyen de la solution du sel de baryum, renonçant à préparer un sel de baryum sec, puisque j'échouai dans toutes mes entreprises. Il est clair que dans cette analyse il ne s'agira pas de la détermination de la composition centésimale du sel, mais seulement du rapport du soufre au baryum.

Une portion de l'acide a été saturée complètement par du carbonate de baryum pur, fraîchement préparé en faisant passer un courant de  $CO_2$  dans une solution d'hydrate de baryum. J'ai employé ce carbonate parce que j'ai remarqué que le carbonate de baryum pur et sec tel qu'il est fourni par le commerce est incapable de saturer complètement l'acide; alors même que l'on a fait usage d'un grand excès de carbonate et qu'il n'y a plus trace de dégagement de  $CO_2$ , même à chaud, la liqueur présente encore une réaction acide au papier de tournesol.

Il est bien évident que si l'on déterminait le rapport du soufre au baryum dans un sel non neutralisé, le résultat auquel on arriverait serait erroné et accuserait pour le soufre un nombre trop grand. N'est-ce pas là le motif pour lequel Vackenroder a trouvé dans ses trois analyses des nombres supérieurs à 4 ?

10 centimètres cubes du liquide clair, entièrement neutre, ont donné 0<sup>gr</sup>3962 de  $BaSO_4$  par l'acide sulfurique étendu, ce qui correspond à 0<sup>gr</sup>2329 de baryum.

D'autre part, 10 centimètres cubes du même liquide traité par le brome en solution dans l'acide chlorhydrique, puis par le chlorate de potassium jusqu'à oxydation du brome, ont donné, traités par  $BaCl_2$ , un précipité de 1<sup>gr</sup>5824 de  $BaSO_4$ , ce qui correspond à 0<sup>gr</sup>2175 de soufre, d'où :

$$\frac{0,2329}{137} : \frac{0,2175}{32} = 1 : 3,994 \text{ ou en nombre rond } = 1 : 4.$$

Par conséquent, ici aussi, l'analyse montre que le sel obtenu est un tétrathionate et non un pentathionate.

La question fondamentale étant résolue, du moins en ce qui concerne l'acide obtenu par la méthode de Vackenroder, nous devons maintenant chercher la raison des méprises qui ont eu lieu sur les propriétés de cet acide.

En premier lieu, Vackenroder avait cru que l'acide qu'il avait obtenu n'était pas de l'acide tétrathionique, parce que le sel de baryum qu'il préparait n'était pas précipitable par l'alcool; j'ai déjà fait remarquer qu'il n'y avait là qu'une différence provenant d'un degré de concentration variable des liqueurs, mais non des propriétés intrinsèques de l'acide; la preuve se trouve dans ce fait que j'ai pu très bien précipiter le sel de baryum par l'alcool; seulement il ne se redissout pas dans l'eau sans décomposition.

Ensuite, Kessler a cru trouver dans l'action du  $\text{H}_2\text{S}$  et du nitrate d'argent sur les sels ammoniacaux de l'acide tétrathionique et du prétendu acide pentathionique une différence dans les propriétés de ce corps. Ainsi, d'après lui, si l'on traite l'acide pentathionique par de l'ammoniaque, puis qu'on y fasse passer une bulle de  $\text{H}_2\text{S}$ , il se produit un précipité de soufre, ce qui ne se passerait pas avec l'acide tétrathionique.

Pour m'assurer de la chose, j'ai préparé du tétrathionate de baryum par la méthode de Fordos et Gélis, c'est-à-dire en faisant réagir l'iode sur l'hyposulfite de baryum. Une portion du sel pur obtenu a été traitée par l'acide sulfurique dilué et l'acide tétrathionique ainsi préparé a été additionné d'ammoniaque, puis j'y ai fait passer  $\text{H}_2\text{S}$ ; *dès la première bulle, il s'est produit un précipité de soufre abondant.*

Je ferai remarquer que si l'on additionne d'ammoniaque le tétrathionate de baryum lui-même et non l'acide tétrathionique, le  $\text{H}_2\text{S}$  ne produit rien. Ne serait-ce pas dans ce fait qu'il faut chercher la raison de la méprise de Kessler?

D'un autre côté, Kessler dit que l'acide pentathionique additionné d'ammoniaque donne avec  $\text{AgNO}_3$  un précipité de sulfure d'argent, tandis que l'acide tétrathionique ne le ferait pas. J'ai trouvé, ici aussi, que l'acide tétrathionique engendre parfaitement, dans ces conditions, du sulfure d'argent, mais que le tétrathionate de baryum additionné d'ammoniaque ne possède pas cette faculté. Il y a plus, si l'on verse quelques gouttes de  $\text{AgNO}_3$  dans une solution de  $\text{BaS}^4\text{O}^6$ ,

il se forme, comme on sait, un précipité jaune pâle qui noircit vite ; mais si, lorsque le précipité jaune pâle est formé et avant qu'il soit noir, on verse de l'ammoniaque dans le liquide, le précipité d'argent se redissout, à part quelques rares flocons de sulfure d'argent. La formation du sulfure d'argent observé par Kessler ne peut donc avoir lieu qu'au sein du tétrathionate d'ammonium, et comme l'ammonium ne déplace pas Ba dans  $BaSO_4$ , on peut s'expliquer que Kessler n'ait rien obtenu avec ce sel.

Enfin, un troisième point important à élucider, est le suivant :

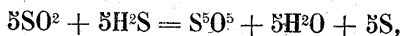
Quand on lit les mémoires des chimistes qui ont publié des analyses du prétendu acide pentathionique, on s'aperçoit bientôt que leur croyance dans l'existence de ce corps restait inébranlée, malgré les résultats désastreux que l'usage de la balance amenait, parce que les sels qu'ils manipulaient donnaient naissance, presque toujours, à un précipité de soufre. Vackenroder le dit même explicitement, lorsqu'il arriva au rapport  $Ba : = 1 : 4,25$ . « Si l'on ajoute le soufre qui s'est déposé de la solution du sel, on ne peut douter que la supposition de 5 atomes de soufre dans un atome d'acide ne soit juste. » Cette opinion de Vackenroder pourrait être fondée, si la substance qui se dépose pendant la décomposition du sel était réellement du soufre. Il n'est pas absurde alors de dire, avec Fordos et Gélis, que s'il se forme du tétrathionate de baryum parce qu'un corps perd du soufre, ce corps est plus sulfuré que le tétrathionate. Mais il faut, au préalable, démontrer que le corps qui trouble la solution est réellement du soufre.

A cet effet, j'ai recueilli le dépôt qui s'est formé, après cinq jours, dans la solution du sel de baryum. Il était assez abondant et présentait l'aspect blanc jaunâtre du soufre ; cependant, il était parsemé d'aiguilles cristallines blanches qui n'étaient pas du soufre, mais du sulfate de baryum avec un peu de sulfite de baryum. Pour connaître la quantité de ces sels renfermés dans le dépôt, j'en ai calciné 0<sup>g</sup>6890 pour éliminer le soufre ; il est resté un résidu de sulfate de baryum pesant 0<sup>g</sup>5506. Ainsi près de la moitié de ce dépôt qu'on a pris pour du soufre est du sulfate et du sulfite de baryum. On ne peut donc pas dire que la molécule de pentathionate de baryum laisse échapper un atome de soufre pour se transformer en tétrathionate, mais la vérité est que le tétrathionate de baryum subit lentement une décomposition intime, identique à celle que la chaleur provoque : il se forme du sulfate de baryum, du soufre et de l'anhydride sulfureux

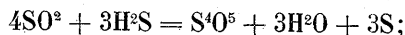
qui engendre une petite quantité de sulfite de baryum avec le tétrathionate non décomposé. La liqueur mère renferme donc du tétrathionate de baryum mélangé à de l'acide tétrathionique. Quoi d'étonnant, dès lors, qu'en faisant l'analyse de ce mélange on trouve que le rapport du baryum au soufre soit plus grand que 4 et moindre que 5.

Avant de passer à la vérification des produits obtenus par la seconde méthode indiquée pour la préparation de l'acide pentathionique, je dois encore interpréter la formation de l'acide tétrathionique par l'action réciproque de l'anhydride sulfureux et de l'acide sulfhydrique dans l'eau.

Il est inutile de faire connaître à ce sujet les opinions de Vackenroder et des autres chimistes; elles ne sont d'aucun secours, car elles se résument toutes dans l'équation



proposée par Vackenroder et que l'on pourrait accommoder comme il suit aux résultats que j'ai fait connaître :

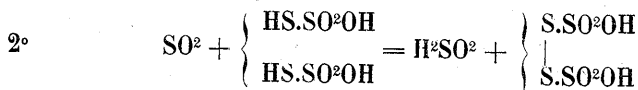
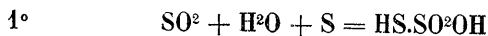


mais ceci n'est que de la fantaisie, car ce n'est pas l'équation qui rend compte de la réaction, mais, au contraire, celle-ci qui justifie l'équation.

Pour abrégé autant que possible le discours, j'énoncerai d'abord les conclusions auxquelles je suis arrivé, sans passer par toutes les phases qu'elles ont traversées, puis je donnerai la preuve expérimentale de ce que j'avance.

*Dans la réaction de Vackenroder, l'acide tétrathionique prend naissance par l'oxydation que subit l'acide hyposulfureux, au fur et à mesure de sa formation, par l'anhydride sulfureux en excès.*

Cette proposition se traduit schématiquement de la manière suivante :



La démonstration expérimentale de cette proposition est facile à donner.

En effet, comme conséquence première de ce qui précède, le  $\text{H}^2\text{S}$  serait inutile dans la formation de l'acide, en tant que  $\text{H}^2\text{S}$  bien entendu, et ne servirait que de source d'un soufre dans un état tel que  $\text{H}^2\text{O} + \text{SO}^2$  puisse l'absorber conformément à (1).

Pour vérifier la chose, il suffit de faire passer  $\text{SO}^2$  dans de l'eau pure tenant du soufre en suspension et d'examiner s'il se forme de l'acide tétrathionique dans ces conditions. Pour cela, j'ai délayé dans de l'eau pure du soufre en fleur lavé au préalable pendant trois heures par un courant d'eau; les eaux de lavage étaient complètement neutres. Le  $\text{SO}^2$  a passé dans la liqueur jusqu'à ce que celle-ci en fût entièrement saturée. Le soufre en fleur, jaune avant le passage de  $\text{SO}^2$ , était devenu tout à fait blanc. J'ai chauffé ensuite pour chasser l'excès d'anhydride sulfureux. A la première application de la chaleur, le  $\text{SO}^2$  se dégage et paraît sortir du soufre en fleur, qui reprend sa couleur jaune à mesure que le dégagement progresse. (N'y aurait-il pas là l'indice d'une union fugace du soufre et de l'anhydride sulfureux?) Quand tout le  $\text{SO}^2$  fut chassé, j'ai filtré la liqueur et je l'ai concentrée au bain-marie jusqu'au quart de son volume; *refroidie, elle a présenté toutes les réactions de l'acide tétrathionique*, c'est-à-dire que le nitrate mercureux était précipité en jaune, le nitrate d'argent en jaune noircissant vite et que le sulfate de cuivre ne donnait pas de précipité, même à chaud.

Il est démontré par là que le  $\text{H}^2\text{S}$  n'est pas indispensable pour la formation de l'acide tétrathionique et n'agit que comme source de soufre. Il est clair qu'il y a quand même avantage à faire usage de  $\text{H}^2\text{S}$ , car le soufre qui sort de cette combinaison par l'action de  $\text{SO}^2$  est dans un état plus facilement assimilable que celui dans lequel se trouve le soufre en fleur.

Je ne suis pas le premier à observer que  $\text{SO}^2 + \text{S} + \text{H}^2\text{O}$  engendre des acides polythioniques. M. Stas, dans ses mémorables *Recherches sur les lois des proportions chimiques*, annonça déjà, page 64, qu'une solution récente d'anhydride sulfureux, obtenue par l'action du soufre sur l'acide sulfurique (donc en présence du soufre), se comporte comme une solution très diluée d'acide pentathionique.

L'équation (1) étant vérifiée, je passe à l'examen de l'équation (2).

Il est évident que celle-ci sera justifiée si l'on parvient à montrer la formation de l'acide hydrosulfureux à côté de l'acide tétrathio-



nique. Ceci est très facile, grâce à cette propriété spécifique de cet acide de réduire l'indigo en liqueur acide ou alcaline, aucun autre acide du soufre ne jouissant de cette propriété, comme l'a montré M. Schutzenberger.

En conséquence, j'ai fait réagir  $\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{S} + \text{aq}$  en maintenant dès l'origine le courant de  $\text{SO}^2$  en léger excès dans le flacon où la réaction s'opérait, pour que l'atmosphère de celui-ci ne soit jamais oxydante. Dans ces conditions, on obtient un liquide *qui décolore l'indigo d'une manière manifeste*. L'équation (2) est donc démontrée, car nous savons qu'il se forme en même temps de l'acide tétrathionique.

J'arrive maintenant à la seconde partie de mes expériences, celles qui ont pour objet la vérification du résultat des analyses de Fordos et Gélis.

Je me suis préparé deux litres d'acide en faisant réagir  $\text{SCl}^2$  sur une solution de  $\text{SO}^2$  et en me conformant exactement aux prescriptions données par Fordos et Gélis dans leur mémoire.

L'acide concentré a été saturé par du carbonate de baryum. J'ai constaté ici, de nouveau, qu'il est impossible de neutraliser complètement l'acide obtenu si l'on fait usage de carbonate qui a été séché. J'ai cependant agi de la sorte, d'abord pour me conformer aux données de Fordos et Gélis, et ensuite pour déterminer la grandeur de la faute que l'on est exposé à commettre.

A cet effet, j'ai divisé le liquide saturé par  $\text{BaCO}^3$  en deux parties et neutralisé l'une d'elles complètement, par de l'hydrate de baryum, puis j'ai fait l'analyse de ces portions.

Je n'ai pas fait usage de la méthode de Fordos et Gélis, consistant à oxyder par l'acide hypochloreux une portion du sel. J'ai déjà montré qu'elle ne pouvait conduire à aucun bon résultat, puisque le sel précipité retient toujours de l'alcool. Du reste, ce n'est pas la quantité d'oxygène relativement au baryum qu'il faut doser, mais bien la quantité de soufre.

Voici les résultats des analyses :

A. — Liqueur obtenue directement par la saturation de l'acide au moyen de  $\text{BaCO}^3$  et présentant encore une réaction acide.

10 centimètres cubes ont donné, traités par  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , 0<sup>gr</sup>6608 de  $\text{BaSO}^4$ , soit 0<sup>gr</sup>3885 Ba.  
10 centimètres cubes ont donné, après oxydation par le brome, précipitation par  $\text{BaCl}^2$  en excès, évaporation à sec et fusion de toute la masse avec du nitrate de potassium :  $\text{BaSO}^4 = 2.7343$ , soit 0<sup>gr</sup>3755 S, d'où S : Ba = 4.144 : 1.

B. — Analyse de la liqueur neutralisée complètement par l'hydrate de baryum.

10 centimètres cubes donnèrent, par  $H^2SO^4$ , 8<sup>sr</sup>6195 de  $BaSO^4$ , soit 0<sup>sr</sup>3638 de Ba.  
10 centimètres cubes donnèrent, traités comme plus haut, 2<sup>sr</sup>4615 de  $BaSO^4$ , soit 0<sup>sr</sup>3379 de S, d'où  $S : Ba = 1 : 3,981$ .

Par conséquent, le liquide renferme une solution de tétrathionate de baryum et non de pentathionate. On voit que le rapport  $S : Ba$  dépasse un peu 4 quand on ne prend pas soin de neutraliser complètement le liquide; je l'ai trouvé un peu au-dessous de 4, la liqueur étant neutre. Ceci montre bien que dans l'analyse de Fordos et Gélis, l'alcool retenu par le sel a absorbé du chlore et faussé les résultats, comme je l'ai fait remarquer. En ce qui concerne la formation de l'acide tétrathionique par l'action du chlorure de soufre sur l'eau, ou sur une solution d'anhydride sulfureux, il est à peine nécessaire de faire remarquer qu'elle revient entièrement à celle de  $H^2S + SO^2 + aq$ ; en effet, dès que  $SCl^2$  réagit sur l'eau, il se dégage à côté de  $HCl$ ,  $SO^2 + S$ , dont la présence au sein de l'eau réalise les conditions précédentes.

#### *Conclusions.*

Des faits, tant historiques qu'expérimentaux, que j'ai consignés dans ce mémoire, il m'est permis, je crois, de conclure que par les réactions instituées par Vackenroder et par Fordos et Gélis, il ne se produit pas d'acide pentathionique, mais bien de l'acide tétrathionique, et, par conséquent, on peut dire que l'existence de l'acide pentathionique est illusoire, sans engager l'avenir.

---