

Quelques faits pour servir à l'étude de la constitution des composés oxygénés du soufre.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XXXVI, n^o 7, pp. 72-82, 1873.)

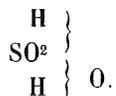
Dans ces derniers temps, les chimistes se sont beaucoup occupés de l'étude de la position réciprôque des atomes dans la molécule, de la *constitution* de ces dernières en un mot. Cette étude est faite, peut-on dire, pour la plupart des corps de la chimie organique; la chimie inorganique, au contraire, compte de nombreuses classes de composés sur la constitution desquels on est tout indécis : tels sont, par exemple, les composés oxygénés du soufre. Contribuer dans la mesure de mes faibles forces à dissiper le doute qui règne sur la constitution de ces acides est la tâche que je me suis imposée.

J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie la première partie de mon travail, qui a été exécutée sous la direction de M. Kekulé : qu'il me soit permis de lui réitérer l'expression de ma vive gratitude pour la bienveillance dont il m'a honoré.

Il ne sera pas déplacé de rappeler ici, aussi succinctement que possible, les différentes manières dont les chimistes ont envisagé jusqu'aujourd'hui la constitution de ces acides.

Lorsqu'on appliqua la théorie des types à la chimie minérale, on considéra l'acide sulfurique comme dérivant du type $\begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}^2 \\ \text{O}^2 \end{matrix} \right.$, et l'on admit en lui l'existence du radical biatomique $\text{S}''\text{O}^2$. Plus tard, Odling considéra l'acide hyposulfureux comme dérivant du type $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O} \\ \text{S} \end{matrix} \right.$, et le formula ainsi : $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}^2 \\ \text{S} \end{matrix} \right.$.

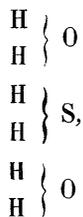
On se figura, de la même manière, l'acide sulfureux comme dérivant du type mixte $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}} \right\} O$ et $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}} \right\} O$, soit :



MM. Kekulé et Linnemann (*) ont ensuite étendu aux autres acides du soufre cette manière de voir et ont exprimé leurs idées par les formules suivantes :

TYPE.	H ² .	H ² O.	H ² S.
H ² O.	$\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ H \end{matrix}} \right\} O$ Acide sulfureux.	$\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ H \end{matrix}} \right\} O$ Acide sulfurique.	$\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ H \end{matrix}} \right\} S$ Acide hyposulfureux.
2H ² O.	$\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ SO^2 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ SO^2 \\ H \end{matrix}} \right\} O$ Acide dithionique.	$\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ SO^2 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ SO^2 \\ H \end{matrix}} \right\} O$ Acide disulfurique.	$\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ SO^2 \\ O \\ S \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ SO^2 \\ O \\ S \end{matrix}} \right\} O$ Acide trithionique.

On le voit, l'acide tétrathionique ne figure pas dans ce tableau. En effet, MM. Kekulé et Linnemann l'ont rattaché au type



le considérant comme un bisulfure par suite de l'analogie que pré-

(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2^e série, t. XIII, p. 456.

sente sa formation par l'action de l'iode sur les hyposulfites avec la formation des bisulfures organiques par la même réaction (*).

A cette époque, on ne se préoccupait pas beaucoup de la nature du radical qui entre dans ces formules; on l'admettait comme une chose donnée, lorsque M. Kekulé dirigea ses recherches vers la constitution du radical S'O² lui-même. Il restait encore à savoir, en effet, si la constitution de ce radical était telle qu'on pût assigner à l'acide sulfurique une formule symétrique ou non. M. Kekulé résolut ce problème en observant que la réduction des sulfo-sels des radicaux organiques conduit aux sulhydrates de ces mêmes radicaux. Ce fait démontrait que le radical organique est en contact immédiat avec le soufre de l'acide; par suite, l'acide sulfurique doit être représenté par la formule non symétrique :



Enfin la réaction bien connue de M. Strecker démontre que l'acide sulfureux est également non symétrique et constitué comme il suit :



En d'autres termes, l'acide sulfurique serait le sulfacide de l'eau et l'acide sulfureux le sulfacide de l'hydrogène. Reprenant et généralisant cette idée, M. Mendelejeff a dressé le tableau hypothétique suivant, dans lequel il considère les acides thioniques comme des sulfacides de l'hydrogène, de l'eau, du mono et du bisulfure d'hydrogène, voire même d'un trisulfure d'hydrogène :

De H ²	dérive	H(SO ² H)	acide sulfureux.
—	—	(HO ² S)(SO ² H)	— dithionique.
De H ² O	—	HOSO ² H	— sulfurique.
—	—	(HO ² S)O(SO ² H)	— disulfurique.
De H ² S	—	HS(SO ² H)	— hyposulfureux.
—	—	(HO ² S)S(SO ² H)	— trithionique.
De H ² S ²	—	HS ² (SO ² H)	inconnu.
—	—	(HO ² S)SS(SO ² H)	acide tétrathionique.
De H ² S ³	—	HS ³ (SO ² H)	inconnu.
—	—	(HO ² S)SSS(SO ² H)	acide pentathionique.

(*) KEKULÉ UND LINNEMANN, Ueber die Einwirkung von Iod auf einige organische Schwefelverbindungen. (*Ann. der Chemie und Pharmacie*, Bd CXIII, p. 276.)

On peut se convaincre que le tableau dressé par M. Kekulé renferme implicitement celui de M. Mendelejeff.

Si cette dernière manière de voir est exacte, le chlorure de soufre doit, par son action sur des sulfites, donner naissance à des acides polythioniques; c'est ce que je me suis proposé de vérifier (*).

J'ai employé, en premier lieu, le chlorure de soufre répondant à la formule S^2Cl^2 et bouillant à la température constante de 158° . Le sulfite employé était le sulfite neutre de potassium, dont je me suis préparé une solution dans l'eau aussi concentrée que possible, pour éviter, dans les limites du possible, l'action du chlorure de soufre sur l'eau elle-même.

Le chlorure de soufre a été versé dans cette solution par petites portions et la solution, agitée violemment pour diviser les gouttes du chlorure, l'a dissous intégralement avec un faible dégagement de chaleur. La liqueur resta *claire*; au bout de quelques minutes, il s'est formé une abondante cristallisation d'un sel possédant les propriétés du trithionate de potassium.

Les cristaux ainsi obtenus ont été lavés, puis soumis à quelques nouvelles cristallisations jusqu'à ce que leurs caractères physiques dénotassent une pureté suffisante. L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants :

$$K = 28.65 \%$$

$$S = 35.41 \%$$

d'autre part, la composition centésimale calculée du trithionate de potassium est

$$K = 28.88$$

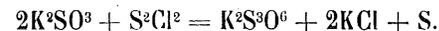
$$S = 35.55$$

On voit que le sel obtenu par cette réaction est le *trithionate de potassium*.

Le problème n'était pas encore résolu; il restait à savoir ce

(*) Pendant l'exécution de ce travail, j'ai appris que M. Mendelejeff avait fait la même remarque, sans toutefois demander à l'expérience si elle était exacte.

qu'avait produit le second atome de soufre de S^2Cl^2 qui n'était pas entré dans la formation du trithionate, puisque



Je devais évidemment retrouver le composé auquel il avait donné naissance dans les eaux mères du trithionate de potassium. Celles-ci ont été traitées à cette fin par de l'alcool non trop concentré, qui a déterminé la précipitation d'une nouvelle portion de trithionate de potassium en même temps que la formation de gouttelettes huileuses qui se sont rassemblées au bas du vase. Cette partie a été retirée par décantation et a présenté toutes les réactions de l'hyposulfite de potassium. Il est important d'ajouter que la quantité de cet hyposulfite ainsi formé était extraordinairement faible, relativement à ce qu'elle aurait été si tout le soufre devenu libre par l'action du chlorure de soufre s'était dissous dans le sulfite de potassium pour former de l'hyposulfite. On doit donc admettre qu'il a contribué lui-même à la formation du trithionate de potassium, par son action sur le sulfite de potassium, d'après la réaction bien connue de Langlois.

Pour lever tout doute à cet égard, j'ai recommencé les opérations après avoir saturé le chlorure de soufre (S^2Cl^2) par du chlore; j'ai obtenu ainsi un liquide qui a donné ses premiers bouillons à 67° et qu'on peut regarder comme répondant maintenant à la formule SCl^2 . Dans ce cas-ci, on peut considérer l'excès du soufre comme éliminé, et par l'action de ce chlorure sur le sulfite de potassium il devait se former du trithionate de potassium sans hyposulfite. L'expérience a démontré l'exactitude de ces prévisions. Le phénomène se passe comme précédemment, le chlorure de soufre est dissous par le sulfite de potassium et le liquide s'échauffe faiblement. En augmentant la proportion de chlorure, l'échauffement devient plus considérable et il se produit un dégagement d'anhydride sulfureux avec précipitation de *soufre blanc*, et le trithionate est décomposé en partie. On peut encore s'assurer du fait que le S^2Cl^2 abandonne du soufre pendant sa réaction sur le sulfite, en ajoutant en une fois la quantité de chlorure nécessaire pour transformer intégralement le sulfite de potassium en trithionate; dans ce cas, il y a une abondante précipitation de soufre floconneux essentiellement différent, dans son aspect, de celui qu'abandonne le trithionate de potassium lors de sa décomposition.

Il résulte de ce qui précède que, la constitution de l'acide sulfureux étant HSOOOH, il devient très probable que celle de l'acide trithionique est



Les faits précédents soulèvent une nouvelle question. MM. Fordos et Gélis ont obtenu l'acide tétrathionique par l'action de l'iode sur les hyposulfites; or, en admettant que la constitution de ces derniers soit R'SSOOR', on peut se représenter l'action de l'iode comme il suit :



et dans ce cas, l'acide tétrathionique aurait ses quatre atomes de soufre dans le même ordre que l'acide trithionique. Ces considérations admises, il devenait surprenant que S²Cl² ne donnât pas du tétrathionate de potassium, lors de son action sur le sulfate. J'ai cru que le trithionate de potassium pourrait peut-être, formé dans ces conditions, être le produit de la décomposition du tétrathionate formé en premier lieu, décomposition suscitée par l'instabilité bien connue des tétrathionates des métaux alcalins; c'est pourquoi j'ai repris cette réaction en agissant sur le sulfite de baryum, le tétrathionate de baryum étant relativement stable.

Du sulfite de baryum tenu en suspension dans aussi peu d'eau que possible a été agité à cette fin avec du chlorure de soufre; l'action est très lente, il y a élévation de température, mise en liberté de beaucoup de soufre et dégagement d'anhydride sulfureux. Après filtration du produit de cette réaction, je n'ai constaté dans le liquide clair que la présence du chlorure de baryum et du *trithionate de baryum*, ce dernier en faible quantité seulement.

Il paraît donc constant que le chlorure de soufre, quelle que soit sa composition, ne donne que des trithionates par son action sur les sulfites. Quelle peut être la cause de ce fait? C'est ce que je me propose d'étudier par de nouvelles réactions. Je me permettrai seulement d'avancer pour le moment l'hypothèse suivante : le tétrathionate formé d'abord se décompose en présence des sulfites, parce que,

d'une part, les sulfites se transforment facilement en hyposulfites en absorbant du soufre et que, d'autre part, les tétrathionates ont une grande tendance à abandonner un atome de soufre pour donner naissance aux trithionates, tendance qui pourrait, dans le cas qui nous occupe, être exaltée par la présence même des sulfites.

Je crois qu'il n'est pas inutile de faire mention des résultats que donne l'action du chlorure de soufre sur les hyposulfites. J'ai tenté ces réactions en vue d'obtenir un acide plus sulfuré de la série, l'acide pentathionique, par exemple.

Comme les sels de cet acide sont très instables, si tant est qu'ils existent, j'ai agi de la manière suivante :

De l'hyposulfite de baryum formant avec de l'eau une pâte assez courte a été agité par petites portions, pour prévenir l'échauffement, avec du chlorure de soufre. Le produit de cette réaction a été jeté immédiatement sur un filtre, et la liqueur filtrée tombant dans une solution étendue d'acide sulfurique de façon à précipiter immédiatement le baryum sous forme de sulfate et à mettre l'acide en liberté. L'acide sulfurique ne donne lieu à *aucun précipité de soufre* lorsque le sel de baryum y tombe. Le liquide ainsi obtenu a été traité par de l'hydrate de baryum de façon à éliminer autant que possible l'excès d'acide sulfurique. La liqueur filtrée a présenté les réactions suivantes :

1° Chauffée, elle se laisse concentrer jusqu'à un certain point où elle abandonne du soufre et laisse dégager de l'anhydride sulfureux et du sulfide hydrique;

2° Les acides sulfurique et chlorhydrique dilués n'ont pas d'action;

3° L'acide sulfurique concentré la décompose avec précipitation de soufre;

4° Le sulfate de cuivre ne brunit qu'après une ébullition de plusieurs heures avec ce liquide;

5° La potasse caustique donne un précipité de soufre, et le liquide contient de l'hyposulfite de potassium;

6° Le nitrate mercureux donne un précipité jaune qui noircit après quelque temps;

7° Le chlorure mercurique donne un précipité jaunâtre;

8° Le nitrate d'argent donne un précipité jaune qui noircit vite;

9° Additionnée d'ammoniaque d'abord, puis de nitrate d'argent, elle donne un précipité noir de sulfure d'argent.

On voit que ces réactions sont bien celles que présente l'acide pentathionique; il est donc fort probable que j'ai eu cet acide entre les mains; il serait toutefois imprudent de l'affirmer, vu que je n'ai pu lui trouver jusqu'à présent aucune propriété traduisible en chiffres.

Comme appendice à ce qui précède, je mentionnerai encore le fait suivant, parce que je ne l'ai trouvé renseigné dans aucun article traitant des acides polythioniques.

Parmi les réactifs recommandés pour caractériser l'acide trithionique et le différencier d'avec les acides dithionique et tétrathionique, se trouve le sulfate de cuivre qui doit donner par l'ébullition avec un trithionate un précipité noir de sulfure de cuivre; j'ai remarqué que le sulfure de cuivre ne se formait pas quand la solution du trithionate renferme une assez forte proportion d'un sulfite acide. Dans ce cas, le sulfate de cupricum est réduit et passe au sel de cuprosium sans précipitation de sulfure de cuivre. On voit donc que si l'on a à chercher la présence de l'acide trithionique dans une liqueur, au moyen d'un sel de cuivre, il faut au préalable s'assurer de l'absence de l'acide sulfureux.

J'ai voulu m'assurer si pendant la réduction du sel cuivrique en sel cuivreux le trithionate ne subissait aucune altération; à cette fin, j'ai répété la réaction en opérant sur des solutions plus concentrées des deux sels. Après la réduction du sulfate de cupricum, la liqueur claire a abandonné pendant son refroidissement un sel cristallisant en fines aiguilles soyeuses, complètement transparentes. Ces cristaux, après avoir été lavés, ont été redissous dans de l'eau, et la solution ainsi obtenue a présenté les caractères suivants :

1° Chauffée avec addition d'acide chlorhydrique, elle abandonne du sulfure de cuivre;

2° Le chlorure mercurique y détermine un précipité brun qui noircit lentement à froid et plus vite à chaud;

3° Le nitrate mercurieux y détermine *immédiatement* la formation d'un précipité noir;

4° Le nitrate d'argent donne un précipité qui devient vite noir.

Desséchés et chauffés dans un tube fermé, ces cristaux se décomposent, il y a volatilisation d'eau, sublimation de soufre et dégagement d'anhydride sulfureux; le résidu de cette décomposition forme une masse noire qui n'est autre chose que du sulfate de potassium noirci par du sulfure de cuivre. Cette analyse qualitative démontre

donc que ce sel est un *trithionate double de cuivre et de potassium cristallisant avec de l'eau*. Une analyse quantitative a confirmé cette manière de voir; elle m'a donné les résultats suivants :

$$S = 31.63 \%,$$

$$Cu = 20.46 \%;$$

d'autre part, la teneur centésimale calculée pour le soufre et le cuivre, d'après la formule $Cu^2S^5O^6, K^2S^5O^6 + H^2O$ est

$$S = 31.47,$$

$$Cu = 20.92.$$

Ce sel est peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il est peu stable; à l'air, il prend peu à peu une coloration bleue par suite de l'oxydation du sel cuivreux; l'alcool absolu le précipite complètement de sa solution, mais alors il est amorphe et apparaît avec une légère coloration jaunâtre.