

Nouvelles synthèses de l'acide hyposulfureux et de l'acide trithionique.

(Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XXXVII, n^o 1, pp. 45-62, 1874.)

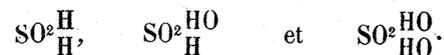
De l'acide hyposulfureux.

Dans une note sur la constitution de l'acide hyposulfureux que j'ai eu l'honneur de présenter dernièrement à l'Académie, j'avais pris date pour quelques réactions que je croyais devoir contribuer à résoudre le problème de la constitution de cet acide; l'Académie voudra bien me permettre de lui communiquer aujourd'hui le résultat de mes recherches à ce sujet.

Rose avait émis l'opinion que les hyposulfites retenaient au moins une molécule d'eau qu'ils ne pouvaient abandonner sans subir une décomposition immédiate; d'après ce chimiste, cette eau ne jouait donc pas le rôle d'eau de cristallisation, mais faisait partie de la constitution de ces sels. Il résultait de cette manière de voir que l'acide hyposulfureux ne pouvait pas être exprimé par la formule $H^2S^2O^3$ comme l'admettait déjà la théorie des types, mais bien par $H^2S^2O^3 + H^2O$ ou bien $H^4S^2O^4$. C'est cette circonstance qui, il y a quelques années, permit à M. Dupré (*) de conclure de l'action de l'anhydride sulfureux humide sur le potassium que l'acide hyposulfureux était l'analogue de l'acide formique et que les hyposulfites devaient être représentés par la formule $NaHSO^2$ analogue de

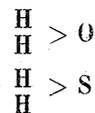
(*) *Zeitschrift für Chemie*, 1867, p. 510.

$NaHCO^2$. De son côté, Odling exprima d'une façon semblable les rapports qui existent entre l'acide hyposulfureux, l'acide sulfureux et l'acide sulfurique par les formules



Entretemps Pape (*) démontra que les hyposulfites pouvaient exister sans eau et ce fait fut confirmé depuis par plusieurs chimistes (**). M. Schorlemmer (***) en conclut alors le premier que les opinions de Dupré et d'Odling sur la constitution de l'acide hyposulfureux devaient être abandonnées et qu'on devait revenir à la formule $H^2S^2O^3$.

On sait qu'assez longtemps auparavant Koene (iv) avait déjà admis une formule analogue, en ce sens qu'il considéra l'anhydride de cet acide comme de l'anhydride sulfurique dans lequel un atome d'oxygène serait remplacé par un atome de soufre, soit donc $SO^2.S$ au lieu de $SO^2.O$. Ces idées ont été résumées par la formule qu'Odling proposa après lui, formule qui représentait l'acide hyposulfureux comme dérivant du type conjugué :



En 1870, M. Blomstrand (v) souleva la question de savoir si l'anhydride hypothétique de l'acide hyposulfureux S^2O^2 devait être considéré comme l'oxyde d'un radical particulier $SSO.O$, ou bien comme le sulfure du radical sulfuryle $SO^2.S$; en d'autres termes, si l'on devait écrire le sel de sodium de cet acide Na^2O^2SSO ou Na^2OSSO^2 . M. Blomstrand, s'appuyant sur les réactions qu'il a instituées en vue de résoudre cette question, a émis l'opinion qu'il était

(*) *Annales de Poggendorff*, t. CXXII, p. 410.

(**) Voir les travaux de LETS, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 922, 1870.

(***) *Zeitschrift für Chemie*, p. 627, 1869.

(iv) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. X, p. 52.

(v) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 957, 1870.

plus probable que l'anhydride de cet acide soit SSO.O que $\text{SO}^2.\text{S}$. Cette opinion est partagée par plusieurs chimistes parce qu'elle semble confirmée par les recherches de M. Buchanan (*), qui a tenté de dévoiler la constitution de l'acide hyposulfureux par la voie analytique, c'est-à-dire en étudiant l'action du pentachlorure de phosphore sur les hyposulfites. Il admet que si la constitution de l'acide hyposulfureux était $\text{HS.SO}^2.\text{OH}$ ou, en d'autres termes, si l'acide renfermait le radical SO^2 , le chlorure de phosphore devrait donner naissance à du chlorure de sulfuryle, lequel, par son action sur l'eau, devrait régénérer l'acide sulfurique. Il ne lui a pas été possible de découvrir du SO^2Cl^2 dans les produits de la réaction, mais bien des traces de chlorure du thionyle, et il en conclut qu'il demeure comme fait certain qu'on ne peut admettre l'existence du radical SO^2 dans l'acide hyposulfureux.

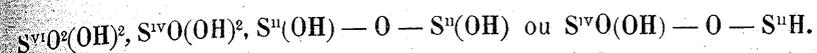
Avant d'aller plus loin, je ferai remarquer que les déductions que M. Buchanan tire de ses recherches ne sont pas à l'abri de toute objection; il a en effet opéré sur de l'hyposulfite de plomb renfermant une molécule d'eau de cristallisation; celle-ci doit avoir pris part à la réaction et peut avoir agi d'une façon perturbatrice; de plus, l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le sulfochlorure, ainsi que l'action du chlorure de sulfuryle sur le sulfochlorure de phosphore sont peu ou point connues (Blomstrand): il est possible que ces corps ne puissent exister en présence l'un de l'autre, et c'est à cette circonstance que pourrait être due la présence du chlorure de thionyle. Enfin, si le radical de l'acide hyposulfureux était S^2O , le chlorure de phosphore aurait dû donner $\text{Cl}^2\text{S}^2\text{O}$, corps qui aurait dû se décomposer en SO.Cl^2 et S , puisque la présence de $\text{Cl}^2\text{S}^2\text{O}$ n'a pu être constatée. M. Buchanan n'a pu constater la présence de soufre libre. Je me suis proposé d'étudier cette question.

Mais assez sur ce point et revenons aux phases par lesquelles ont passé les opinions des chimistes sur la constitution de l'acide qui nous occupe pour le moment.

J'ai déjà rappelé dans une note que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie les vues de MM. Kekulé et Linnemann et de M. Mendelejeff sur cet acide; je ne m'y arrêterai donc plus pour le moment.

(*) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 483, 1870.

Tout récemment M. Michaelis a soulevé une nouvelle question dans un remarquable mémoire sur les combinaisons du soufre (*). D'après lui, il n'existe aucune relation directe entre les acides sulfurique, sulfureux et hyposulfureux dans lesquels il admet que le soufre possède des atomicités différentes et qu'il formule ainsi :



On voit par ce qui précède que deux questions sont à résoudre pour le moment : en premier lieu, celle de savoir si l'on peut ou non admettre l'existence du radical sulfuryle dans l'acide hyposulfureux et, en second lieu, si réellement l'acide hyposulfureux ne peut être dérivé de l'acide sulfurique par substitution d'un atome d'oxygène par un atome de soufre, comme l'admet la théorie des types.

Occupons-nous d'abord de la solution de ce dernier point : mais avant d'entreprendre l'exposé des recherches que j'ai faites à ce sujet, je ferai remarquer qu'il existe déjà une réaction militante en faveur de l'opinion que l'acide hyposulfureux n'est que de l'acide sulfurique dans lequel un atome d'oxygène serait remplacé par un atome de soufre; c'est la réaction instituée par M. Girard qui a obtenu de l'hyposulfite de sodium en faisant bouillir du soufre en fleur avec une solution de pyrosulfate de sodium (**). Je reviendrai plus tard sur le mécanisme de cette réaction qui ne manque pas d'intérêt.

Un fait universellement connu est que le pentasulfure de phosphore, en réagissant sur un corps renfermant de l'oxygène typique, le lui enlève pour y substituer du soufre; je me suis proposé de dériver de cette façon les hyposulfites des sulfates. On ne pouvait à priori répondre du succès d'une telle réaction à cause de la nécessité dans laquelle on se trouvait d'opérer par voie sèche. Le sulfate d'ammonium m'a paru se prêter le mieux à cette réaction; il possède en effet un point de fusion relativement bas et peut être maintenu en fusion sans se décomposer rapidement, la décomposition ne commençant, comme on sait, qu'à 280°, tandis que la fusion se fait à 140° (***) .

(*) *Ann. der Chemie*, t. CLXX, p. 1, 1873

(**) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 797

(***) WORTZ. *Dict. de chimie*.

Voici le détail de l'opération :

Du sulfate d'ammonium préalablement fondu dans une capsule de porcelaine afin de le dessécher complètement a été pulvérisé et la poudre fine introduite dans la panse d'une cornue tubulée. Au-dessus de cette poudre se trouvait le pentasulfure de phosphore nécessaire à la réaction en morceaux de la grosseur d'un pois. Des essais comparatifs m'ont démontré que l'opération marchait le mieux dans ces conditions. A la tubulure de la cornue était adapté un tube en verre amenant de l'anhydride carbonique et le col de la cornue pénétrait dans un récipient.

L'appareil ainsi disposé, j'y ai fait passer un courant d'anhydride carbonique et, quand tout l'air en fut chassé, j'ai chauffé la panse de la cornue sur un bain de sable. Dès que le sulfate d'ammonium commence à fondre, la réaction se produit. Il s'élève des vapeurs qui se condensent dans le col de la cornue et dans le récipient, il se dégage un peu d'ammoniaque, la matière qui se trouve dans la panse de la cornue se hourseuffe, enveloppe les morceaux de sulfure de phosphore et la réaction devient très vive.

Les produits de la condensation des vapeurs sont de trois natures différentes : dans le récipient et dans la partie du col de la cornue la plus éloignée de la source de chaleur se condensent des polysulfures d'ammonium en belles aiguilles jaunes, puis de faibles quantités de sulfite d'ammonium en fines aiguilles et enfin, dans la partie du col de la cornue qui surplombe presque la panse, il s'était formé une croûte de près d'un millimètre d'épaisseur d'une substance blanche un peu jaunie par du soufre et dont la cassure présentait une texture cristalline. Cette masse est déliquescence; je l'ai dissoute dans l'eau et fait cristalliser; les cristaux que j'ai obtenus ainsi, des écailles rhomboïdales, n'étaient autre chose que de l'*hyposulfite d'ammonium*. La matière restée dans la panse de la cornue renfermait une grande quantité d'*hyposulfite d'ammonium*, du sulfate et un sulfophosphate d'ammonium, ainsi qu'un peu de *trithionate d'ammonium* sur la formation duquel je reviendrai plus tard. Pour écarter tout doute sur l'identité de l'hyposulfite ainsi obtenu, j'en ai fait l'analyse qui m'a donné les résultats suivants :

$$S = 38.55 \%$$

$$(H^3N)^2 = 49.63 \%$$

d'autre part, la composition centésimale de l'hyposulfite d'ammonium est

$$S = 38.56 \%$$

$$(H^3N)^2 = 20.48 \%$$

On constate par cette expérience qu'à première vue l'action du pentasulfure de phosphore sur le sulfate d'ammonium ne paraît pas être nette; il faut encore se rendre compte de la formation du sulfure d'ammonium et du sulfite acide; de plus, le fait de la sublimation de l'hyposulfite d'ammonium devait aussi recevoir une confirmation directe, la propriété dont jouirait ce sel de pouvoir se sublimer dans certaines conditions étant mise en doute par plusieurs chimistes.

Je crois avoir répondu à ces trois questions par les expériences suivantes :

1° Formation de polysulfures d'ammonium. La formation de ces sels pouvait provenir d'une sulfuration totale du sulfate d'ammonium par le sulfure de phosphore. Dans la manière ordinaire de se comporter vis-à-vis des corps renfermant différents atomes d'oxygène, le sulfure de phosphore ne substitue du soufre qu'à la place des atomes d'oxygène typiques; il fallait donc démontrer que P^2S^5 peut aussi substituer du soufre à d'autres atomes d'oxygène. A cet effet, j'ai fait passer un courant d'anhydride sulfureux sur du sulfure de phosphore maintenu en fusion dans un tube de verre de Bohême et l'anhydride sulfureux a été complètement réduit.

2° J'ai repris l'étude de l'action de la chaleur sur l'hyposulfite d'ammonium cristallisé ainsi que sur l'hyposulfite d'ammonium sec. Pour cela, j'ai chauffé en premier lieu, dans une cornue de verre, de l'hyposulfite d'ammonium cristallisé : à 60°, le sel commence à fondre dans son eau de cristallisation, celle-ci se dégage à mesure que la température s'élève et les dernières traces se volatilisent à 135°. Au delà de 135°, il s'est sublimé du sulfite acide d'ammonium qui s'est condensé dans le col de la cornue en grandes aiguilles incolores. L'action de la chaleur ayant été continuée, des vapeurs blanches se sont élevées dans la cornue et se sont condensées à la naissance du col sous forme de croûtes blanches; il s'est également dégagé de l'ammoniaque, mais pas de sulfure d'ammonium. La température

maxima a été de 160°. Dans le récipient s'étaient condensés de l'eau de cristallisation et du sulfate d'ammonium. Dans le col de la cornue, j'ai reconnu la présence du sulfite acide, du soufre et de *beaucoup d'hyposulfite d'ammonium*. La panse de la cornue renfermait de l'hyposulfite non décomposé en grandes quantités, du sulfite d'ammonium et du soufre.

La seconde expérience a eu lieu sur de l'hyposulfite dépourvu complètement d'eau; ce sel se comporte d'une façon identique au précédent sous l'action de la chaleur; l'eau ne joue donc aucun rôle dans cette action.

Ainsi que le fait a déjà été constaté, lors de l'action de la chaleur sur l'hyposulfite d'ammonium, il se volatilise du sel d'ammonium avec de l'hyposulfite et il reste du soufre avec le sel inaltéré.

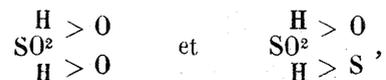
En comparant ces résultats à ceux de l'action du sulfure de phosphore sur le sulfate d'ammonium, on peut trouver la cause de la formation des trois sels mentionnés plus haut; on voit qu'ils sont un produit de l'action de P²S⁵, d'une part, et de la décomposition de l'hyposulfite formé, d'autre part.

Cette expérience démontre, je crois, que *l'on peut dériver l'acide hyposulfureux de l'acide sulfurique en substituant un atome de soufre à un atome d'oxygène*.

Avant de terminer ce paragraphe, je ferai observer que la sublimation de l'hyposulfite d'ammonium m'a paru plutôt être due à une dissociation qu'à une véritable vaporisation, car, dans aucune des nombreuses expériences que j'ai faites à ce sujet, les vapeurs n'étaient transparentes.

Occupons-nous maintenant de la solution de la question soulevée par M. Blomstrand, à savoir si l'on doit admettre ou non l'existence du radical SO² dans l'acide hyposulfureux.

La réaction que je viens de décrire ne permet pas de préciser si, lors de la transformation de l'acide sulfurique en acide hyposulfureux, c'est un atome d'oxygène du radical ou un atome d'oxygène typique qui est substitué par du soufre; c'est par une synthèse directe de l'acide ou d'un de ses sels que l'on pouvait résoudre le problème. A cet effet, comparant les deux formules typiques :



je me suis demandé si l'on ne pourrait obtenir l'acide hyposulfureux d'une façon analogue à l'obtention de l'acide sulfurique par l'action de son anhydride sur l'eau, à savoir en substituant H²S à H²O. Il m'a paru que si cette expérience était couronnée de succès, la formule typique de l'acide hyposulfureux recevrait une nouvelle confirmation.

Dans une première expérience, j'ai fait arriver dans un flacon à trois tubulures convenablement refroidi de l'anhydride sulfurique, du sulfide hydrique et de l'ammoniaque secs; ces trois corps se sont combinés, avec mise en liberté de soufre, en un corps cristallisant en paillettes d'un blanc éclatant. Le corps ainsi obtenu est excessivement avide d'eau avec laquelle il se décompose entre autres en sulfure d'ammonium et trithionate d'ammonium: je n'ai donc pas obtenu l'hyposulfite cherché, mais un corps paraissant être un sel d'un acide polythionique; l'étude de ce corps me détournant pour le moment du but que j'avais en vue, je l'ai remise à une époque ultérieure.

L'insuccès de cette réaction peut avoir sa source dans l'action réductrice que le sulfide hydrique a dû exercer sur l'anhydride sulfurique encore libre: en faisant entrer celui-ci dans une combinaison, il devenait probable qu'on éliminerait la cause de sa destruction. Pour cela, je me suis procuré du sulfamate d'ammonium en recevant de l'anhydride sulfurique dans une atmosphère d'ammoniaque maintenue en excès; j'ai obtenu ainsi un produit blanc en poudre cristalline devant répondre à la formule SO⁵ + 3 NH⁵. (Jacques-lain.)

J'ai fait ensuite arriver dans le ballon, dont les parois étaient tapissées de ce sulfamate d'ammonium, un courant de sulfide hydrique traversant de l'eau bouillante. Ce sulfide hydrique est absorbé en grande quantité et le sulfamate se résout sous son influence et sous celle de la vapeur d'eau en un liquide tenant en suspension un peu de soufre et ne tenant en solution, pour ainsi dire, que de l'*hyposulfite d'ammonium*. Je n'ai trouvé à côté de ce sel que de faibles quantités de sulfure d'ammonium qui pouvaient provenir de l'action du sulfide hydrique sur l'ammoniaque en excès, ainsi qu'un peu de sulfate, dont la présence s'explique aussi, et fort peu de trithionate d'ammonium. Le résultat de cette réaction est aussi satisfaisant que possible quand on songe à la difficulté qu'on éprouve à saturer con-

venablement l'anhydride sulfurique par l'ammoniaque; il reste toujours du SO^2 libre, et c'est peut-être à sa présence qu'est due la formation du trithionate d'ammonium; les conditions sont, en effet, alors à peu près les mêmes que celles dans lesquelles j'ai fait ma première expérience.

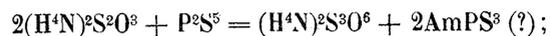
Je crois donc que l'on peut conclure de ces deux synthèses, ainsi qu'en s'appuyant sur les propriétés de l'acide hyposulfureux, que *l'acide hyposulfureux est de l'acide sulfurique dans lequel un atome d'oxygène typique est remplacé par du soufre*, ou bien en reprenant la manière de voir de M. Mendelejeff, que l'acide hyposulfureux est l'acide sulfonique du sulfure hydrique et peut, par conséquent, se représenter par la formule $\text{HS}, \text{SO}^2\text{H}$.

Il ne reste donc plus qu'un point à éclaircir pour que la constitution de l'acide hyposulfureux soit fixée : c'est celui de savoir si le radical SO^2 est symétrique ou non; en d'autres termes, si le soufre du radical est en contact direct ou non avec le soufre typique. On sait que M. Kekulé, s'appuyant sur les produits de la réduction des acides sulfoconjugués a émis l'opinion que le radical SO^2 n'était pas symétrique; cependant plusieurs chimistes ne s'étant pas ralliés à cette manière de voir, il devient important de faire de nouvelles recherches à ce sujet : c'est le travail qui m'occupe pour le moment.

De l'acide trithionique.

Lors de l'action du pentasulfure de phosphore sur le sulfate d'ammonium, il s'était formé de petites quantités de trithionate d'ammonium; c'était là un fait dont l'interprétation ne devait pas manquer d'intérêt.

La manière la plus simple de concevoir la formation de ce trithionate est de supposer que le sulfure de phosphore ait agi à l'instar d'un sulfanhydride sur deux molécules d'hyposulfite d'ammonium d'après l'équation



en d'autres termes, le P^2S^5 aurait soustrait à l'hyposulfite d'ammonium une molécule de sulfure pour donner ainsi naissance au trithionate.

Il est évident que la voie sèche ne pouvait me permettre de vérifier cette hypothèse, les trithionates se décomposant trop facilement à une température tant soit peu élevée; j'ai donc suivi la voie humide.

A cet effet, je me suis procuré de l'hyposulfite de plomb par double décomposition, et je l'ai dissous dans de l'hyposulfite de potassium. Cette solution a été ensuite portée à l'ébullition. Pendant les premiers moments, il s'est formé une petite quantité de sulfure de plomb, mais la production de ce corps a été bientôt enrayée. Après filtration, j'ai de nouveau porté le liquide à l'ébullition; il s'est de nouveau formé une certaine quantité de sulfure de plomb qui a été séparée par filtration, et ainsi de suite jusqu'à précipitation presque complète du plomb. La solution a été ensuite évaporée avec précaution, puis additionnée d'alcool. Le précipité formé a été dissous dans l'eau et additionné d'une nouvelle quantité d'alcool, ce qui a déterminé la cristallisation d'une certaine quantité de *trithionate de potassium*.

La décomposition de l'hyposulfite de plomb et de potassium m'ayant paru trop lente, j'ai essayé si le sel correspondant d'argent et de potassium ne conviendrait pas mieux à cette réaction. J'ai employé l'hyposulfite double d'argent et de potassium obtenu par précipitation d'une solution d'hyposulfite de potassium par une solution de nitrate d'argent. L'opération marcha d'une façon identique à la précédente : dès qu'il y eut une certaine quantité de sulfure d'argent formé, il ne s'en produisit plus, à moins que l'on n'enlevât par filtration la quantité de sulfure formée.

Cette fois encore, le liquide a laissé cristalliser du trithionate de potassium et même en plus grande quantité que précédemment.

Les caractères physiques et chimiques du sel ainsi obtenu étaient tellement caractéristiques que j'ai cru superflu de l'identifier par une analyse.

Enfin j'ai répété l'expérience en me servant de l'hyposulfite de sodium et de mercure, tel qu'on l'obtient en versant une solution de chlorure mercurique dans une solution d'hyposulfite de sodium jusqu'à ce que le précipité formé ne se redissolve plus. Lors de l'ébullition, le sulfure de mercure se précipite en montrant les mêmes phénomènes que la précipitation des sulfures de plomb et d'argent. On peut, dans ce cas, obtenir la précipitation totale du mercure

sous forme de sulfure. La liqueur ainsi obtenue donnait avec netteté les réactions de l'acide trithionique; je l'ai concentrée avec précaution au bain-marie jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler par précipitation de soufre, puis je l'ai agitée avec de l'alcool absolu. Au bout de quelque temps il s'était formé deux couches distinctes de liquide, l'une très mobile occupant la partie supérieure du vase et l'autre sirupeuse. La partie supérieure décantée renfermait la presque totalité du trithionate de sodium et la seconde de l'hyposulfite et du sulfate de sodium. La solution du trithionate a été concentrée au bain-marie aussi fortement que le permettait l'extrême instabilité du sel, puis versée après filtration dans de l'alcool absolu; il s'est produit un léger précipité blanchâtre qui s'est redissous par l'agitation, et le lendemain les parois du vase ont été tapissées de petites aiguilles cristallines que j'ai soumises à l'analyse. Voici le résultat obtenu en ne m'attachant qu'à déterminer le rapport proportionnel du sodium au soufre, éliminant par là la nécessité de prendre la quantité d'eau de cristallisation de ce sel en considération :

$$S^3 : Na^2 = 20.87 \text{ (calculé).}$$

$$S^3 : Na^2 = 19.32 \text{ (trouvé).}$$

J'attribue cette différence aux impuretés que retenait le sel et dont je n'ai pu le débarrasser.

Ce sel était donc du *trithionate de sodium*.

Si je suis entré dans quelques détails sur cette dernière expérience, c'est qu'il était à ma connaissance que le trithionate de sodium n'avait encore pu être obtenu jusqu'à ce jour; en effet, d'après M. F. Kessler (*), Langlois et Plessy n'auraient pu réussir à obtenir ce sel par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hyposulfite de sodium; lui-même a essayé de le préparer en mélangeant des quantités équivalentes de trithionate de potassium et de tartrate acide de sodium dans aussi peu d'eau que possible, mais sans succès. Il paraîtrait donc que la décomposition de l'hyposulfite de sodium et de mercure par l'ébullition serait le procédé le plus rationnel pour l'obtenir; je suis occupé pour le moment à en préparer de plus

(*) F. KESSLER, Ueber die Polythionsauren. (*Pogg. Ann.*, t. LXXIV, p. 249.)

grandes quantités, afin de pouvoir étudier en détail les propriétés de ce sel.

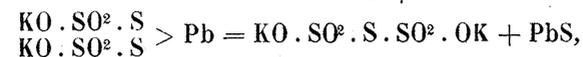
Je ferai remarquer que les quantités de trithionate de potassium et de sodium ainsi obtenues étaient relativement faibles, ce qui s'explique quand on considère qu'ils se sont formés dans des conditions voisines de celles qui contribuent à leur destruction. C'est peut-être dans ce fait qu'il faut chercher la raison pour laquelle la génération de cet acide par cette voie a échappé à plusieurs chimistes qui ont étudié les produits de décomposition des hyposulfites doubles.

Il résulte de ces faits que lorsqu'on enlève à deux molécules d'un hyposulfite une molécule de sulfure, *il se forme le trithionate correspondant*. En vue d'interpréter ce résultat, rappelons-nous la formule de l'acide hyposulfureux, telle qu'elle paraît la plus probable pour le moment :



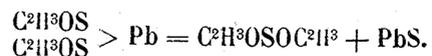
Cet acide est bibasique, mais la valeur de ces deux basicités n'est pas la même; d'une part, en effet, il joue le rôle d'un oxacide et d'autre part d'un sulfacide; on peut par conséquent dire que, comme oxacide, il est bibasique et que, comme sulfacide, il est unibasique.

Ces considérations émises, on peut demander quel serait l'anhydride d'un tel corps. Cette question a été résolue pour la première fois par MM. Kekulé et Linnemann (*); ces chimistes ont démontré par la synthèse de l'anhydride thiacétique que des acides unibasiques pouvaient aussi donner naissance à des anhydrides, bien que la théorie des types ait prétendu le contraire; seulement, dans ce cas, ce sont deux molécules de l'acide unibasique qui perdent les éléments de H²O ou de H²S en se soudant. Si nous considérons donc l'acide hyposulfureux comme sulfacide unibasique, nous devons nous représenter la formation de son anhydride comme suit :



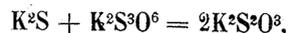
(*) *Ann. der Pharm.*, t. CXIII, p. 270.

réaction tout à fait identique à celle instituée par MM. Kékulé et Linnemann :



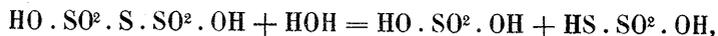
On trouve encore une preuve du fait que l'acide trithionique est le sulfanhydride de l'acide hyposulfureux dans les réactions suivantes :

Si l'on fait bouillir du trithionate de potassium avec du sulfure de potassium, il se forme de l'hyposulfite de potassium *sans dépôt de soufre* (*) :



réaction qui démontre que l'acide trithionique peut, à l'instar d'un anhydride, régénérer son acide par une réaction inverse à la précédente. J'ai vérifié l'exactitude de ces faits en essayant de reconstituer l'hyposulfite de plomb en partant d'un trithionate : pour cela, j'ai fait bouillir du sulfure de plomb *en excès* avec du trithionate de potassium ; au bout de quelque temps, le sulfure de plomb a été parsemé de paillettes brillantes d'hyposulfite de plomb. Mais ici, comme dans la réaction inverse, dès qu'il y a une certaine quantité d'hyposulfite formé, les progrès de la réaction sont enrayés, car elle tend à marcher alors en sens inverse. On voit que ce fait donne la raison de l'arrêt qui se produit dans la précipitation du sulfure métallique lors de la décomposition des hyposulfites doubles de plomb, d'argent et de mercure.

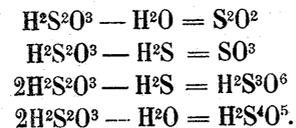
Enfin on peut encore ajouter comme preuve à l'appui de ce qui précède, l'action de l'eau sur les trithionates : on sait que l'eau les décompose en sulfate avec précipitation de soufre et dégagement d'anhydride sulfureux, phénomènes qui se passent comme suit si l'acide trithionique est l'anhydride de l'acide hyposulfureux :



acide hyposulfureux qui se décompose en soufre et en SO^2 au fur et à mesure de sa formation.

(*) CHANCEL et DIACON, Sur les réactions et la génération des acides de la série thionique. (*Comptes rendus*, t. LVI, p. 710.)

On voit que l'acide hyposulfureux appartient à la classe des corps qui peuvent donner des *anhydrides intramoléculaires* et *extramoléculaires*, pour me servir de l'expression proposée par M. Baeyer. La théorie fait prévoir l'existence de deux anhydrides intramoléculaires et de deux anhydrides extramoléculaires :



Les réactions que je viens de décrire démontrent, je crois, que SO^5 et $\text{H}^2\text{S}^3\text{O}^6$ sont deux de ces anhydrides ; le premier de tous, S^2O^2 , est peut-être contenu dans le corps bleu, découvert par Vogel, que l'on obtient en dissolvant du soufre dans l'anhydride sulfurique. Quant à l'anhydride extramoléculaire $\text{H}^2\text{S}^4\text{O}^5$, son existence est peu probable.

Ce travail a été fait à l'Institut chimique de l'Université de Bonn ; je manquerais à un devoir que me dicte la reconnaissance, si je n'exprimais ici les sentiments de ma plus vive gratitude envers son illustre directeur, qui a bien voulu m'aider de ses savants conseils pendant l'exécution de ce travail.