



mann (\*) émirent l'opinion que chaque fois que dans une molécule il se trouvait le groupe *sulphydryle*, l'iode réagissait de façon à souder deux de ces molécules, avec formation de deux molécules d'iodure, pour donner naissance à des polysulfures. Si cette manière de voir était exacte, les thiocétates et les sulfocarbonates, dans lesquels on admettait déjà l'existence du groupe SH, devaient se comporter d'une façon analogue en présence de l'iode. On sait que l'expérience a justifié complètement cette manière de voir, et l'on put considérer depuis lors comme très probable que l'iode engendrait chaque fois des polysulfures par suite de son action sur les corps renfermant du soufre. Cela étant, on peut avancer que si l'on parvient à opérer au moyen de l'iode la synthèse des acides polythioniques non encore obtenus par cette voie, il faudra considérer ces derniers également comme des polysulfures et de plus admettre dans la molécule des corps sur lesquels on opère l'existence du groupe *sulphydryle*.

#### 1° Synthèse des hyposulfites.

Si à un mélange d'une molécule de sulfure de sodium et d'une molécule de sulfite neutre de sodium en solution aqueuse on ajoute une molécule d'iode, celle-ci disparaît en quelques instants et la liqueur reste claire. Si l'on y verse ensuite une quantité suffisante d'alcool, le liquide se divise en deux couches : la supérieure est de l'alcool étendu renfermant en solution de l'iodure de sodium, et la couche inférieure est une solution concentrée d'*hyposulfite de sodium*.

En renouvelant l'alcool qui se trouve à la partie supérieure, on détermine la formation de beaux cristaux d'*hyposulfite de sodium* que l'on peut soumettre à l'analyse.

Cette synthèse si simple démontre à l'évidence, je crois, que l'acide hyposulfureux renferme un *sulphydryle*, et de plus qu'il peut être considéré comme un polysulfure, c'est-à-dire que les deux atomes de soufre doivent se trouver en contact immédiat. Il devient donc très probable que le radical  $\text{SO}^2$  soit constitué ainsi S-O-O dans l'acide sulfureux.

(\*) KEKULÉ et LINNEMANN, Ueber die Einwirkung von Jod auf einige organische Schwefelverbindungen. (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIII, p. 270.)

#### 2° Synthèse de l'acide trithionique (\*).

En vue d'obtenir des trithionates par l'union des sulfites et des hyposulfites, j'ai fait réagir comme précédemment une molécule d'iode sur un mélange d'une molécule d'*hyposulfite de potassium* et d'une molécule de sulfite de potassium. L'action est plus vive que dans le cas précédent, l'iode disparaît en peu d'instants.

De l'alcool étendu ajouté à la liqueur a déterminé la formation d'une poudre blanche qui s'est rapidement déposée. L'alcool décanté a été refroidi et il s'est produit une belle cristallisation de *trithionate de potassium*. La poudre blanche qui s'était déposée lors de l'addition de l'alcool était un mélange de trithionate de potassium et de tétrathionate; j'ai pu les séparer avec netteté au moyen de l'alcool étendu; le tétrathionate de potassium est beaucoup moins soluble dans ce liquide que le trithionate : j'ai aussi constaté la présence du sulfate de potassium dans les produits de cette dernière réaction, mais il m'a été impossible de constater la présence de la moindre trace de soufre libre. Ce dernier point est important, car il fait voir que le trithionate de potassium ainsi obtenu provient bien de l'action de l'iode sur le sulfite et l'*hyposulfite*, et non de la décomposition du tétrathionate également formé, qui peut abandonner du soufre pour se

(\*) Je n'ai pu obtenir des dithionates par l'action de l'iode sur les sulfites; en quelques conditions que je me sois placé, j'ai obtenu invariablement des sulfates. Croyant que cette action oxydante que l'iode exerce sur les sulfites dissous dans l'eau était exaltée par la tendance qu'ont ces derniers à se laisser oxyder, j'ai répété les réactions sur les sélénites, ces derniers, loin de s'oxyder facilement, étant plutôt eux-mêmes des oxydants. Les expériences sont restées sans succès : l'iode n'agit pas sur les sélénites, si ce n'est toutefois sur le sélénite d'argent, qu'il transforme en séléniate. Il est pourtant peu probable que l'acide dithionique ait une autre constitution que celle que M. Mendelejeff lui a supposée, car tout récemment M. Bunte (*Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft*, t. VII, p. 446) vient de la démontrer par une élégante synthèse. Ce chimiste, en faisant réagir le bromure d'éthyle sur de l'*hyposulfite de sodium*, a obtenu un éther mixte de l'acide hyposulfureux qui se décompose sous l'influence de la chaleur en bisulfure d'éthyle et en dithionate de sodium; ce dernier se décompose ultérieurement en anhydride sulfureux et en sulfate de sodium. Il est digne de remarque que M. Bunte soit arrivé, par une voie toute différente de celle que j'ai suivie, aux mêmes conclusions que celles que j'ai déduites de mes recherches sur la constitution de l'acide hyposulfureux.

transformer en trithionate. En résumé, l'iode a donc réellement agi sur le mélange du sulfite et de l'hyposulfite, tantôt pour former du tétrathionate, tantôt du sulfate et tantôt du trithionate de potassium, selon que son action se faisait sur l'hyposulfite, sur le sulfite ou sur les deux à la fois.

Ces dernières synthèses démontrent donc que l'action de l'iode est beaucoup plus générale qu'on ne l'avait cru jusqu'à ce jour et de plus que l'on doit considérer *tous les acides polythioniques inorganiques comme des polysulfures*. Cette manière de voir trouve du reste une belle confirmation dans les *analyses* suivantes des acides polythioniques. Nous allons voir en effet que l'on peut scinder tous les acides polythioniques en d'autres plus simples par une réaction entièrement inverse de celle de l'iode. Ces acides sont donc décomposés *par dichotomie*, s'il m'est permis d'employer cette expression, de façon à être ramenés finalement à des composés ne renfermant plus qu'un seul atome de soufre.

Le corps permettant de décomposer de cette façon les acides polythioniques est le *sodium*. Toutefois, comme on ne peut l'employer tel, puisqu'on doit le faire agir sur les sels de ces acides en solution dans l'eau, je l'ai employé à l'état d'amalgame. Cet amalgame était composé de trois parties de sodium pour cent parties de mercure.

De prime abord j'ai cru devoir renoncer à étudier l'action du sodium sur les pentathionates; ces sels n'ont jamais, en effet, été obtenus à l'état pur. Les analyses les plus récentes qui en ont été publiées ont démontré que l'on avait eu chaque fois affaire à un mélange d'un pentathionate et d'un tétrathionate.

#### 1° Action du sodium sur le bisulfure de sodium.

Du bisulfure de sodium obtenu en solution aqueuse par l'action d'une molécule d'iode sur deux molécules de monosulfure de sodium a été additionné d'une quantité pesée d'amalgame de sodium représentant exactement une molécule de sodium pour une molécule de bisulfure. Dès que l'amalgame se trouve dans la solution du bisulfure de sodium, le mercure apparaît avec tout son éclat métallique et au bout de très peu de temps les morceaux d'amalgame ont aban-

donné leur sodium en ne provoquant que le dégagement de très peu d'hydrogène. Le sodium agit donc dans ces conditions sur le bisulfure avec une énergie beaucoup plus grande que sur l'eau et le ramène à l'état de monosulfure; on peut s'en convaincre en versant dans une portion de la liqueur de l'acide sulfurique étendu; il y a dégagement de sulfide hydrique *sans précipitation de soufre*; il se produit seulement un faible louche, ce qui ne doit pas surprendre quand on considère qu'une portion du sodium a agi sur l'eau de la solution et devait laisser par là une portion du bisulfure intacte. On peut donc dire que le sodium s'est glissé entre les deux atomes de soufre pour engendrer deux molécules de monosulfure d'une molécule de bisulfure, comme l'équation suivante le montre :



Nous verrons plus loin qu'on ne peut pas interpréter cette réaction en disant que la molécule de sodium a *désulfuré* une molécule de bisulfure; la démonstration de ce fait étant plus aisée dans le cas des acides, je ne l'entreprendrai pas ici.

Nous allons retrouver chez tous les acides polythioniques ce trait caractéristique que nous venons de voir chez le bisulfure de sodium; j'ai mentionné ici cette propriété du bisulfure afin de faire voir qu'elle est complètement indépendante des atomes d'oxygène que la molécule peut encore contenir.

#### 2° Action du sodium sur les hyposulfites.

J'ai fait réagir une molécule de sodium sur une molécule d'hyposulfite de sodium en solution concentrée dans l'eau. La réaction marche d'une manière beaucoup plus facile que précédemment, le sodium disparaît au fur et à mesure qu'on projette l'amalgame dans le liquide; si la liqueur a une température de 40° à 50°, il n'y a pas même dégagement d'hydrogène; ce n'est qu'à la fin de l'opération, lorsque l'hyposulfite de sodium est presque complètement décomposé, que ce dégagement se fait.

La liqueur donnait après la fin de l'opération, avec netteté, les réac-

tions des sulfures. Je l'ai additionnée d'assez de sulfate de zinc pour précipiter tout le sulfure de sodium formé. La liqueur filtrée renfermait du *sulfite de sodium* à côté de très peu d'hyposulfite qui avait échappé à l'action du sodium.

Ainsi une molécule de sodium agit sur une molécule d'hyposulfite de sodium de façon à la scinder en deux nouvelles molécules, l'une de sulfure, l'autre de sulfite.

Pour répondre à toute objection que l'on pourrait faire contre cette manière de voir, j'avais l'intention de m'assurer par des pesées si les quantités de sulfure et de sulfite de sodium ainsi produites se trouvaient exactement dans le rapport de leur poids moléculaire; j'ai dû abandonner ce projet parce que je me suis assuré que l'hydrogène qui se produit toujours pendant la réaction agit sur le sulfite déjà formé pour le réduire peut-être à l'état d'hydrosulfite. Comme pendant cette réduction il y a constamment une certaine quantité de sulfure de sodium produite, fait que j'ai vérifié par une expérience spéciale, les résultats que m'auraient donnés les pesées ne pouvaient plus avoir une bien grande valeur et j'ai préféré m'abstenir de les exécuter.

Quoi qu'il en soit, on pourrait encore interpréter la réaction en disant que le sodium a désulfuré l'hyposulfite sans le scinder. Il n'en est cependant pas ainsi : on peut s'en assurer avec facilité en faisant réagir une molécule de *sodium* sur une molécule d'hyposulfite de *potassium*; dans ce cas, s'il y avait réellement désulfuration de l'hyposulfite, la réaction devrait se passer comme suit :



c'est-à-dire que l'on devrait obtenir un mélange de sulfure de sodium et de sulfite de potassium; si, au contraire, il y a scission de la molécule d'hyposulfite, la réaction doit se passer ainsi :



en d'autres termes, au lieu d'obtenir simplement du sulfite de potassium, on doit obtenir du sulfite double de potassium et de sodium. L'analyse démontre qu'il en est réellement ainsi : un dosage du

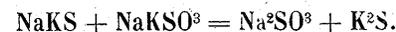
sodium, du potassium, du soufre et de l'eau de cristallisation que ce sel renferme m'a donné les résultats suivants :

K ...	21.31 %
Na ...	12.56 %
S ...	17.18 %
2 aq ...	19.69 %

nombre qui conduisent à la formule  $KNaSO^5 + 2 aq$ . Il y a en réalité un petit excès du sodium sur le potassium :

$$\left( \frac{21.31}{39.1} : \frac{12.66}{23} = 10 : 11 \right)$$

mais il est accidentel et provient de l'action ultérieure du sulfure de sodium sur le sulfite double formé d'après l'équation



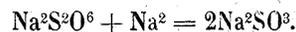
Je me suis assuré qu'il en était effectivement ainsi en faisant cristalliser du sulfite de potassium dans une solution de sulfure de sodium; il y a en effet du sulfite de sodium produit.

Ces analyses démontrent donc qu'il y a réellement scission de la molécule d'hyposulfite en deux autres, l'une de sulfite et l'autre d'hyposulfite.

### 3° Action du sodium sur les dithionates.

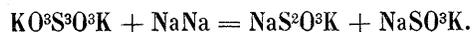
J'ai en premier lieu fait réagir le sodium sur le dithionate de baryum. Dans ce cas, la réaction est très lente, le sodium réagit avec plus d'énergie sur l'eau dans laquelle le sel est dissous que sur le sel lui-même. Au bout de quelques minutes, les morceaux d'amalgame de sodium sont couverts d'une pellicule blanche insoluble dans l'eau qui empêche le contact du liquide, et la réaction est enrayée. Pour cette raison, j'ai fait ensuite réagir le sodium sur le dithionate de sodium pur. La réaction marche mieux que dans le cas précédent, elle n'est plus enrayée; cependant elle est incomparablement plus lente qu'avec les sulfures et surtout les hyposulfites; il faut près de

vingt-quatre heures pour terminer la réaction du sodium sur 50 grammes de dithionate. Comme pendant tout ce temps le dégagement d'hydrogène est assez intense, une portion du sulfite produit se réduit à l'état d'hydrosulfite avec production de sulfure. La liqueur contient, après réaction du sulfite, de l'hydrosulfite et du sulfure de sodium; ces deux derniers produits étant accidentels (voir plus haut), on peut donc écrire l'équation



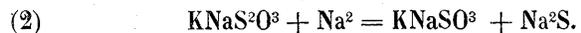
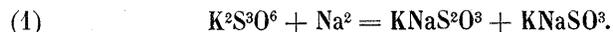
4° Action du sodium sur les trithionates.

Bien plus énergique est l'action du sodium sur les trithionates. Le trithionate de sodium étant trop peu stable en solution aqueuse, j'ai employé le trithionate de potassium. Dans une première expérience, j'ai fait réagir une molécule de sodium sur une molécule de trithionate. L'action est tellement vive qu'il n'y a aucun dégagement d'hydrogène si la solution est concentrée. Une molécule de trithionate est décomposée nettement en deux autres de sulfite et d'hyposulfite, d'après l'équation



On peut séparer ces sels avec facilité par le moyen suivant : on ajoute à la liqueur de l'alcool, le mélange des deux sels doubles ne se précipite pas, mais se dépose à l'état sirupeux au fond du vase dans lequel on opère; si à cette dernière liqueur on ajoute du sulfate de cadmium, il se forme un précipité floconneux de sulfite de cadmium et l'hyposulfite reste en solution. Les caractères de ces sels sont si nets qu'il m'a paru superflu de les identifier par une analyse quantitative.

En second lieu, j'ai fait réagir deux molécules de sodium sur une molécule de trithionate de potassium; dans ce cas on obtient en résultat final un mélange de sulfure de sodium et de sulfite double de sodium et de potassium. L'action se passe donc en deux phases, comme il suit :



Ces réactions ont lieu avec une netteté surprenante. Si l'on emploie exactement le poids d'amalgame de sodium nécessaire pour la réaction exprimée par l'équation (1), on ne peut constater que la présence de sulfite et d'hyposulfite dans la liqueur; si, au contraire, on n'emploie que quelques centigrammes d'amalgame de trop, ce qui ne correspond qu'à un milligramme environ de sodium, la liqueur précipite en noir les sels de plomb; ce qui démontre la présence d'un sulfure, ou, en d'autres termes, que l'excès de sodium a agi d'après l'équation (2).

4° Action du sodium sur les tétrathionates.

J'ai fait réagir l'amalgame de sodium sur le tétrathionate de potassium : l'action est un peu moins énergique que dans le cas précédent, mais elle est tout aussi nette. Une molécule de sodium décompose exactement une molécule de tétrathionate de potassium en deux molécules d'hyposulfite double de sodium et de potassium, qui, en présence d'un excès de sodium, se scinde en sulfure de sodium et en sulfite double de potassium et de sodium.

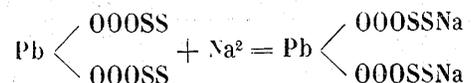
Ayant obtenu un hyposulfite double de sodium et de potassium constitué ainsi :  $\text{NaSSO}^3\text{O}^3\text{K}$ , j'ai voulu m'assurer, en répétant la réaction du sodium sur le tétrathionate de plomb, s'il ne serait pas possible d'arriver ainsi à un hyposulfite double de plomb et de sodium isomère de celui connu jusqu'à ce jour. On doit en effet admettre que les hyposulfites doubles de plomb et de sodium sont constitués comme suit :



en d'autres termes, que le plomb se trouve à l'état de sulfure et non d'oxyde dans ces sels, et cela à cause de la facilité avec laquelle le sulfure de plomb se sépare pour donner naissance à des trithionates (\*). J'ai constaté récemment que même la lumière solaire produit cette précipitation de sulfure de plomb et qu'on peut la

(\*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2<sup>e</sup> série, t. XXXVII, n<sup>o</sup> 1, 1874.

mener très loin si l'on a soin de filtrer constamment la liqueur pour enlever le sulfure formé. D'autre part, l'action du sodium sur le tétrathionate de plomb se faisant comme suit :



je devais arriver à un hyposulfite double isomère des premiers et n'abandonnant probablement plus du sulfure de plomb.

Dès l'instant où l'on introduit l'amalgame de sodium dans la solution de tétrathionate de plomb, les morceaux se couvrent d'une pellicule blanche qui empêche le contact du liquide et de l'amalgame, et l'action est enrayée, mais elle se continue sur le précipité blanc à l'endroit où celui-ci touche l'amalgame. Ce précipité n'est que l'hyposulfite cherché; par l'action subséquente du sodium, il se forme du sulfite de plomb et du sulfure de sodium qui précipite le plomb à l'état de sulfure. Il me fut donc impossible de recueillir de grandes quantités de ce sel en vue d'en faire l'analyse. Quoi qu'il en soit, on pourrait peut-être invoquer le fait de l'insolubilité de ce sel dans l'eau comme preuve de son isomérisation avec le sel connu, ce dernier étant soluble.

### 5° Action de l'amalgame de sodium sur les hyposulfites conjugués.

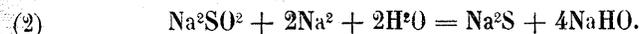
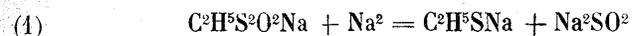
L'action de l'amalgame de sodium sur les hyposulfites conjugués ne devait pas manquer d'intérêt; on sait en effet qu'ils prennent naissance par l'action d'un sulfure alcalin sur le chlorure du radical d'un acide sulfo-conjugué. Pendant cette réaction, il y a précipitation de soufre, mais ce dernier se dissout ensuite et donne naissance à l'hyposulfite conjugué. Comme on ne peut admettre que le soufre rentre dans ce cas à la place qu'il a abandonnée lors de sa précipitation, on reste indécis sur la question de savoir s'il s'est placé entre les deux atomes d'oxygène restants, ou bien s'il s'est placé entre un atome d'oxygène et le second atome de soufre, comme les formules suivantes le montrent :



La seconde de ces formules est la plus probable. Si l'amalgame de sodium agit sur ce corps comme sur les polythionates inorganiques, il devait se former du mercaptate de sodium d'une part et un acide  $\text{MK SO}^2$  d'autre part. L'expérience a démontré entièrement l'exactitude de ces prévisions.

L'amalgame de sodium que l'on projette dans une solution d'éthylhyposulfite de sodium (\*) ne donne lieu à aucun dégagement d'hydrogène et abandonne au bout de peu de temps son sodium. La liqueur ainsi obtenue a été divisée en deux parties: la première, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, a dégagé une forte odeur de mercaptan qui suffisait pour s'assurer de sa présence; la seconde partie possédait des propriétés réductives énergiques et renfermait une notable quantité de sulfure de sodium. Ce dernier m'a empêché d'identifier avec certitude le corps réducteur que renfermait la liqueur; chaque fois que j'ai tenté d'opérer la séparation du sulfure de sodium, les propriétés réductives étaient fortement diminuées et complètement éteintes après quelques traitements.

Quoi qu'il en soit, on peut pourtant formuler cette réaction comme suit avec quelque probabilité :



Le sodium agirait donc sur les hyposulfites conjugués comme sur les hyposulfites inorganiques, avec cette différence qu'au lieu de donner naissance à un sulfite à côté d'un sulfure, il donnerait naissance à un corps de formule  $\text{Na}^2\text{SO}^2$  (peut-être un hydrosulfite?) qui subit une action ultérieure de la part du sodium et qui est réduit à l'état de sulfure.

Il résulte de l'ensemble de ces faits que le sodium n'agit pas sur

(\*) J'ai employé l'éthylhyposulfite de sodium et non le toluylhyposulfite qui est réellement le sel que M. Blomstrand a découvert, pour vérifier à cette occasion, dans la série grasse, le fait de la précipitation du soufre lors de l'action du sulfure alcalin sur le chlorure acide, comme cela a lieu dans la série aromatique (voir les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, t. XXXVI, n° 8, 1873). J'ai pu constater que la substitution de l'éthyle au toluyle ou au phényle n'avait aucune influence sur la précipitation du soufre, et que les phénomènes se passaient avec les acides sulfoniques de la série grasse comme avec ceux de la série aromatique.

les polythionates dissous dans l'eau à la façon d'un corps réducteur; dans aucun cas, ces acides ne passent à un degré d'oxydation moindre; le sodium scinde ces sels en d'autres plus simples et effectue de point en point la réaction inverse de l'iode. Ces deux réactions se corroborent donc et montrent toutes deux que ces acides peuvent être considérés comme des polysulfures.

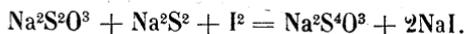
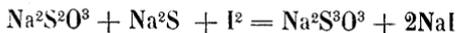
---

### APPENDICE.

D'après ce que l'on vient de voir, l'action de l'iode sur les corps sulfurés est générale; il devenait donc probable qu'au moyen de ce réactif on pourrait obtenir les acides dont Mendelejeff a prévu l'existence en se laissant guider par des vues théoriques générales; on se rappelle que ces acides auraient pour formules



L'iode devrait donc les engendrer par son action sur un mélange d'une molécule de monosulfure de sodium et d'hyposulfite de sodium, ou d'une molécule de bisulfure de sodium et d'hyposulfite de sodium, d'après



Il m'a été impossible de constater la moindre trace de ces acides dans les produits de la réaction; il paraît donc que les forces moléculaires ne permettent pas l'existence de corps ainsi constitués; l'on n'est donc pas autorisé à compléter hypothétiquement les lacunes que présente la série thionique.

---