

Recherches sur les acides tétra- et trithioniques.

En collaboration avec A. Lévy

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XLII, n^o 7, juillet 1876.

L'un de nous a entrepris, depuis quelques années déjà, des recherches expérimentales sur la constitution des acides de la série polythionique et il a eu l'honneur de communiquer, à diverses reprises, à la Classe des sciences de l'Académie, les résultats auxquels il était arrivé. Ces recherches n'étaient pas clôturées, elles présentaient encore quelques lacunes : nous nous sommes proposé de les combler par le présent travail.

Afin de montrer les liens qui unissent ces recherches aux précédentes et tout à la fois pour permettre de se rendre aisément compte des idées qui ont présidé à leur institution sans être contraint de parcourir les travaux qui ont paru sur la matière, nous allons montrer, aussi brièvement que possible d'ailleurs, le point où en est la question aujourd'hui.

Les recherches entreprises sur la constitution des acides organiques du soufre ont conduit à admettre l'existence d'un radical — SO^5H , monoatomique, pouvant remplacer un ou deux atomes d'hydrogène des différents hydrocarbures et engendrer ainsi les acides méthylsulfonique, éthylsulfonique, phénylsulfonique, etc., etc. Généralisant cette manière de voir, MM. Kekulé et Linnemann (*), les premiers, et ensuite M. Mendelejeff (***) ont admis également l'exis-

tence du groupe — SO^5H dans les acides inorganiques du soufre; ils sont arrivés ainsi à classer d'une manière très élégante les nombreux acides du soufre et à mettre leurs propriétés en lumière. D'après ces chimistes, le groupe — SO^5H pourrait se substituer en partie ou en totalité aux atomes d'hydrogène que renferment les molécules d'hydrogène, d'eau, d'acide sulfhydrique et des polysulfures d'hydrogène.

Lorsque la substitution se fait en partie seulement, il se forme une série d'acides dont les différents atomes ne présentent pas de symétrie; ce défaut de symétrie se traduit d'une façon remarquable pour toutes les combinaisons que ces acides peuvent engendrer. Le tableau suivant montre comment les choses se passent dans ce cas :

De	H — H	dérive par substitution partielle	H — SO^5H ,	l'acide sulfureux.
»	HO — H	»	»	HO — SO^5H » sulfurique.
»	HS — H	»	»	HS — SO^5H » hyposulfureux

Ce sont les acides les plus connus du soufre.

Si, au contraire, la substitution des atomes d'hydrogène, dans les molécules d'hydrogène, d'eau, etc., est totale, il se forme d'autres acides du soufre, dont les atomes sont groupés symétriquement cette fois-ci, et qui jouissent de propriétés essentiellement différentes de celles des acides non symétriques. Ces acides, auxquels on a donné le nom d'*acides polythioniques*, puisqu'ils doivent renfermer au moins deux atomes de soufre d'après ce que nous venons de dire, prennent naissance comme il suit :

De	H — H	dérive par substitution totale	$\text{HO}^5\text{S} — \text{SO}^5\text{H}$	acide dithionique.
»	H — O — H	»	»	$\text{HO}^5\text{S} — \text{O} — \text{SO}^5\text{H}$ » disulfurique.
»	H — S — H	»	»	$\text{HO}^5\text{S} — \text{S} — \text{SO}^5\text{H}$ » trithionique.
»	H — S — S — H	»	»	$\text{HO}^5\text{S} — \text{S.S} — \text{SO}^5\text{H}$ » tétrathionique.
»	H — S.S.S — H	»	»	$\text{HO}^5\text{S} — \text{S.S.S} — \text{SO}^5\text{H}$ » pentathionique.

L'expérience devait encore justifier cette manière de voir.

La question de la constitution des acides de la première série, des acides sulfureux et sulfurique, a été résolue par M. Strecker et par M. Kekulé; celle de la constitution de l'acide hyposulfureux l'a été

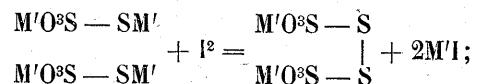
(*) KEKULÉ et LINNEMANN, Ueber die Einwirkung von Jod auf einige organische Schwefelverbindungen. (Ann. d. Chemie u. Pharm., t. CXII, p. 276.)

(**) MENDELEJEFF, Berichte der Deutsche chem. Gesellschaft, 1870, p. 871.

par l'un de nous (*); mais nous n'entrerons dans aucun détail au sujet de ces acides, puisque ce ne sont pas eux qui font l'objet de notre étude actuelle, et nous passerons immédiatement à la question des acides de la seconde série.

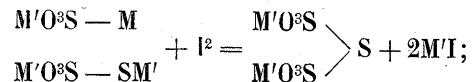
On savait que les différents acides polythioniques pouvaient se former dans des conditions très variées; cependant, aucune des réactions que l'on connaissait ne mettait leur structure moléculaire en lumière, si ce n'est toutefois la réaction de l'iode sur les hyposulfites, qui a donné à MM. Fordos et Gélis différents tétrathionates.

En se plaçant au point de vue des idées qui ont cours actuellement en chimie, la réaction de l'iode sur les hyposulfites s'interprète en admettant que deux molécules d'hyposulfite se soudent avec élimination de deux atomes d'un métal monoatomique, ainsi :



mais comme l'acide hyposulfureux doit être considéré comme l'acide sulfonique du monosulfure d'hydrogène, l'acide tétrathionique, double du premier, doit par conséquent être considéré comme un acide disulfonique du bisulfure d'hydrogène, conformément au tableau dressé par M. Mendeleïeff.

L'un de nous a montré depuis (**) qu'il est possible d'engendrer les trithionates par l'action de l'iode sur un mélange d'un sulfite et d'un hyposulfite, ainsi :



l'acide trithionique est donc également un acide disulfonique, mais dérivant du monosulfure d'hydrogène.

(*) Voir à ce sujet la Note sur la constitution de l'acide hyposulfureux, par W. SPRING (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2^e série, t. XXXVI, n^o 8), ainsi que les Nouvelles synthèses de l'acide hyposulfureux et de l'acide trithionique (*Ibidem*, 2^e série, t. XXXVII, n^o 1).

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

Cette manière de voir trouve une grande confirmation dans ce fait que les hyposulfites doubles de potassium et d'argent ou de sodium et de mercure, etc., engendrent des trithionates avec élimination du sulfure des métaux lourds (*).

Enfin le chlorure de soufre (**) réagit sur les sulfites alcalins et les hyposulfites pour former, respectivement, des trithionates et des pentathionates; ceci montre, une fois de plus, que les acides polythioniques prennent naissance par doublement des acides « monothioniques. » Du reste, on peut facilement faire la contre-épreuve en faisant réagir l'amalgame de sodium sur les sels de ces acides dissous dans l'eau (***). Il a été démontré que l'amalgame de sodium n'agissait pas dans ces cas comme réducteur: le sodium se glisse entre les atomes de soufre de ces sels et les décompose en molécules plus simples. Il fait, en un mot, l'inverse de l'iode: celui-ci unit, le sodium désunit; ce n'est qu'à partir du moment où la liqueur ne renferme plus qu'un mélange de sulfures et de sulfites que le sodium réagit sur l'eau et provoque par là la formation d'un courant d'hydrogène qui opère la réduction des sulfites à l'état de sulfures.

Les groupes — SO⁵H, — SO⁵H en s'unissant entre eux, soit directement sans aucun intermédiaire, soit par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs atomes de soufre, sont donc bien les matériaux au moyen desquels s'édifient les acides polythioniques.

On le voit, si la question paraît résolue au point de vue théorique, c'est-à-dire au point de vue de la constitution de ces acides, il reste encore à interpréter le mécanisme des réactions « empiriques », si nous pouvons employer ce mot, par lesquelles on peut également engendrer ces acides. Ceci a bien son importance, pensons-nous, car si l'on parvenait à trouver une seule réaction qui ne pût être interprétée par les idées théoriques émises plus haut, non seulement nos vues sur la constitution des acides polythioniques seraient singulièrement atteintes, mais même les réactions précédentes perdraient entièrement leur valeur théorique; elles ne pourraient plus figurer que comme simples modes de formation de ces acides.

(*) Synthèses de l'acide trithionique. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXXVII.)

(**) *Ibid.*, t. XXXVI.

(***) *Ibid.*, t. XXXVIII.

Ce travail a donc pour objet l'interprétation de toutes les réactions conduisant aux acides polythioniques; nous dirons, dès maintenant, que nous avons pu rattacher ces réactions, si disparates en apparence, à une idée unique pour chacun de ces acides qui nous occupent.

Acide tétrathionique.

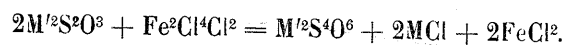
En dehors de l'action de l'iode sur les hyposulfites, les tétrathionates prennent encore naissance, comme on sait :

1° Par l'action des sels ferriques ou cuivriques sur les hyposulfites (*);

2° En ajoutant, avec précaution, de l'acide sulfurique à un mélange d'hyposulfite de baryum et de peroxyde de baryum suspendus dans de l'eau. On peut remplacer ces corps par l'hyposulfite et le peroxyde de plomb (**).

Nous allons voir que ces deux derniers modes de formation de l'acide tétrathionique sont, de point en point, semblables à l'action de l'iode.

On sait, en effet, que l'iode fonctionne, en présence de l'eau, dans les réactions où il intervient, à l'instar d'un corps oxydant; c'est ainsi, par exemple, qu'il se forme tout aussi bien un bisulfure par l'action de l'oxygène sur un monosulfure que par l'action de l'iode. Cela étant, on peut envisager tous les procédés de formation des tétrathionates comme des oxydations des hyposulfites; ainsi :

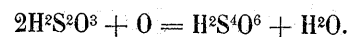


D'autre part, le peroxyde de baryum ne réagit pas sur les hyposulfites, mais très facilement sur l'acide hyposulfureux qu'il oxyde; c'est pourquoi MM. Chancel et Diacon ajoutent de l'acide sulfurique à un hyposulfite dont le métal peut former un sulfate insoluble dans l'eau; de cette façon, il se forme en premier lieu de l'acide hyposulfureux

(*) FORDOS et GÉLIS, Second mémoire sur les combinaisons du soufre et de l'oxygène. (*Ann. de chim. et de phys.*, 3^e série, t. VIII, p. 546.)

(**) CHANCEL et DIACON, *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, t. LVI, p. 710.

qui est immédiatement oxydé par le peroxyde et forme ainsi de l'acide tétrathionique :



S'il en est bien ainsi, le mode de formation des tétrathionates doit pouvoir être généralisé, car il faut que tous les oxydants engendrent des tétrathionates par leur action sur les hyposulfites. Il est inutile d'ajouter qu'il ne peut s'agir ici que d'oxydants suffisamment énergiques pour entraîner la réaction.

L'expérience démontre ces prévisions d'une manière complète et, ainsi qu'on va le voir, on devra considérer l'acide tétrathionique comme un premier degré d'oxydation des hyposulfites.

Nous passons maintenant à l'exposé des expériences que nous avons faites à ce sujet.

1° Le premier oxydant employé a été le permanganate de potassium.

La réaction du permanganate de potassium sur les hyposulfites a déjà été étudiée par M. Péan de Saint-Gilles (*). Ce chimiste versait dans une solution d'un hyposulfite une solution de permanganate de potassium jusqu'à ce que ce dernier ne fût plus réduit; il a constaté ainsi que les hyposulfites étaient transformés en sulfates et qu'accidentellement, lorsque les liqueurs étaient un peu acides, circonstance qui entraînait le dégagement d'anhydride sulfureux, il se formait un peu de dithionate de manganèse par suite de la réaction de l'anhydride sulfureux sur le peroxyde de manganèse provenant de la réduction du permanganate.

Dans ces conditions, il est évident que la formation d'un tétrathionate ne peut être que passagère et dès lors échapper facilement à l'observation; M. Péan de Saint-Gilles a obtenu, peut-on dire, les produits de l'oxydation des tétrathionates par le permanganate de potassium et non les produits d'oxydation incomplète des hyposulfites.

Nous avons fait réagir, en premier lieu, le permanganate de potassium sur l'hyposulfite de potassium à raison de deux molécules de

(*) PÉAN DE SAINT-GILLES, Recherches sur les propriétés oxydantes du permanganate de potassium. (*Ann. de chim. et de phys.*, 3^e série, t. LV, p. 374.)

permanganate de potassium pour six d'hyposulfite; de cette façon, la réaction pouvait avoir lieu comme il suit :



Ainsi, si la réaction se fait normalement, il doit se former un tétrathionate de potassium, du peroxyde de manganèse et de l'hydrate de potassium.

L'hyposulfite employé répondant à la formule $5\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^3, 5\text{H}^2\text{O}$, nous avons employé, pour 50 grammes de ce sel, 12 grammes de permanganate de potassium. La réaction a eu lieu à froid, il se dépose du peroxyde de manganèse et la liqueur claire a une réaction fortement alcaline. Elle se compose d'un mélange de tétrathionate, de sulfate, d'hyposulfite et d'hydrate de potassium. La réaction n'est donc pas nette; la raison en est dans la production d'hydrate de potassium. On sait, en effet, que ce dernier réagit avec facilité sur les tétrathionates pour engendrer des hyposulfites et des sulfites; ces derniers sont oxydés, dans le cas qui nous occupe, à l'état de sulfates par le permanganate de potassium.

Pour mettre hors de doute la production d'un tétrathionate de potassium par cette réaction, nous avons traité la liqueur claire, d'où le peroxyde de manganèse avait été séparé par filtration, par de l'alcool concentré. Celui-ci a déterminé la précipitation du tétrathionate de potassium et du sulfate; l'hyposulfite se précipitant par l'alcool à l'état sirupeux peut être facilement enlevé. Après purification suffisante du tétrathionate, nous avons fait un dosage du soufre qu'il renfermait; voici les résultats obtenus :

0^{gr}495 de la substance ont donné 1^{gr}514 de BaSO⁴;
 La substance renferme donc 42.19 % de soufre;
 La teneur théorique serait 42.38 % de soufre.

Le résultat est satisfaisant si l'on tient compte des difficultés qu'on rencontre à purifier convenablement ce sel; il est donc démontré que le permanganate de potassium oxyde d'abord l'hyposulfite de potassium à l'état de tétrathionate.

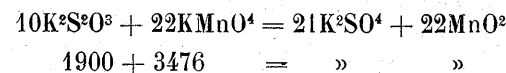
Pour compléter notre étude, nous avons repris les expériences de M. Péan de Saint-Gilles et déterminé combien il faut employer

de permanganate de potassium pour transformer un poids donné d'hyposulfite de potassium en sulfate, détermination que M. Péan de Saint-Gilles a omise. Ceci se fait commodément par la voie volumétrique.

A cet effet, il a fallu laisser couler dans une solution de 1 gramme de sel répondant à la formule $5\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^3, 5\text{H}^2\text{O}$, 158 centimètres cubes, d'une liqueur produite par la dissolution de 5 grammes de permanganate dans 500 centimètres cubes d'eau. Il est facile de calculer que la réaction se fait *exactement* entre 22 molécules de permanganate et 10 molécules d'hyposulfite; en effet :

1 gr. de $5\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^3, 5\text{H}^2\text{O}$ représente 0^{gr}8644 de $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^3$;

dès lors, si la réaction s'effectue suivant



il faut que

$$\frac{10\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^3}{22\text{KMnO}^4} = \frac{0,8644}{x};$$

on trouve

$$x = 1,581,$$

tandis que l'expérience donne

$$x = 1,584.$$

La question est donc démontrée.

Nous venons de voir que pendant la réaction du permanganate de potassium sur l'hyposulfite, il se produit de l'hydrate de potassium provoquant la décomposition du tétrathionate formé; pour mettre ce fait hors de doute, nous avons fait réagir le permanganate de potassium sur l'acide hyposulfureux; opérant dans une liqueur acide, on pouvait espérer que l'hydrate de potassium serait absorbé avant d'agir sur le tétrathionate. Il en est réellement ainsi; on obtient, par le procédé que nous allons décrire, une quantité énorme de tétra-

thionate. Ayant eu plusieurs fois l'occasion de comparer entre elles, au point de vue de leur rendement ainsi que de la facilité de leur exécution, les différentes méthodes recommandées pour la préparation des tétrathionates, nous nous sommes convaincus que le procédé dont nous parlons est de beaucoup le plus commode. Voici comment on opère :

On prépare un poids connu d'hyposulfite de baryum en partant d'un poids donné de chlorure de baryum, puis, après lavage complet, on met l'hyposulfite en suspension dans de l'eau et on ajoute, en une fois, la quantité d'acide sulfurique étendu d'eau nécessaire pour enlever la moitié du baryum à l'hyposulfite et la quantité de permanganate de potassium nécessaire pour que la réaction puisse se faire entre une molécule d'hyposulfite et une de permanganate. On agite : quelques vestiges de soufre seulement sont mis en liberté ; ceci montre que le passage rapide de l'acide hyposulfureux à l'acide tétrathionique prévient la décomposition de l'acide hyposulfureux.

On sature l'excès d'acide au moyen d'hydrate de baryum, on filtre et on ajoute lentement de l'alcool à la liqueur claire, de manière que celui-ci forme une couche au-dessus de la solution du tétrathionate. Au bout de peu d'instant, le tétrathionate se dépose en petits cristaux ; ceux-ci renferment un peu de dithionate de baryum.

L'analyse de ces cristaux purifiés a fait connaître qu'ils renfermaient :

Ba.	38.23 %
S	34.57 %;

la teneur théorique du tétrathionate de baryum est :

Ba	37.95 %
S	35.45 %.

Ce mode de préparation du tétrathionate de baryum est plus facile à exécuter que celui donné par MM. Chancel et Diacon, avec lequel il a une grande analogie ; cela tient très probablement à ce que le permanganate de potassium agit plus énergiquement dans ce cas que le peroxyde de baryum. L'action plus lente de ce dernier donne le temps à l'acide hyposulfureux libre de se décomposer, ce qui complique singulièrement la réaction.

Nous ferons remarquer à ce sujet que si l'on oxyde l'hyposulfite de baryum par le permanganate de potassium, il se produit tout aussi bien un tétrathionate sans addition d'acide sulfurique ; seulement dans ce cas l'acide tétrathionique se partage entre le baryum d'une part et le potassium de l'autre, on obtient très difficilement un produit pur.

Enfin on peut également obtenir, par ce procédé, le tétrathionate de sodium en partant de l'hyposulfite de sodium.

2° Nous avons ensuite fait usage du bichromate de potassium pour oxyder les hyposulfites.

Une solution d'hyposulfite de potassium a été additionnée d'un défaut de bichromate de potassium ; à froid, la réaction est très lente, mais si l'on porte la liqueur à une température de 70° à 80° environ, la réaction s'achève rapidement, il se précipite de l'oxyde de chrome, on filtre, et dans la liqueur claire on peut aisément reconnaître la présence d'une grande quantité de tétrathionate de potassium.

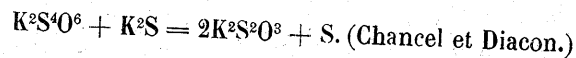
Nous nous sommes bornés à constater l'identité du sel ainsi obtenu, qualitativement seulement. Les réactions des acides polythioniques sont du reste parfaitement caractéristiques ; comme c'est par leur moyen que nous nous sommes assurés de la nature des acides que nous avons eus entre les mains, nous les rappellerons en deux mots, pour qu'on puisse être fixé sur le degré de confiance à accorder à ces recherches.

	AgNO ³	CuSO ⁴
H ² S ⁴ O ⁶ . . .	Précipité jaune qui noircit vite . . .	Néant.
H ² S ⁵ O ⁶ . . .	Précipité blanc qui noircit.	Précipité noir à chaud.
H ² S ² O ⁶ . . .	Néant	Néant.

On voit qu'il n'est pas possible de confondre ces acides si l'on a affaire à l'un d'eux.

C'est par ces réactions qu'il a été constaté que le bichromate de potassium engendrait du tétrathionate de potassium par son action sur l'hyposulfite.

Remarque. — On sait que Döpping (*) et après lui Kessler (**) ont fait connaître qu'en traitant à chaud une solution d'un polysulfure de potassium par un défaut de bichromate de potassium (mais non l'inverse), on obtenait de l'hyposulfite de potassium. Ces chimistes n'ont pas constaté la présence de tétrathionate de potassium dans cette réaction; ceci n'a rien qui doive surprendre, puisque



3° Anhydride chloro-chlorique, Cl^2O^4 .

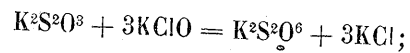
En traitant une solution de chlorate de potassium par une quantité suffisante d'acide sulfurique, on obtient, comme on sait, une liqueur renfermant une certaine quantité d'anhydride chloro-chlorique; cette liqueur jouit de propriétés oxydantes énergiques. Si on la verse dans une solution d'hyposulfite de potassium, ce dernier est immédiatement transformé en tétrathionate. Une certaine quantité de soufre est mise en liberté chaque fois qu'on répète cette réaction; il résulte de là qu'une portion de l'hyposulfite de potassium se décompose sans donner naissance à du tétrathionate. Comme cette décomposition est accompagnée de la formation d'acide trithionique, ainsi que nous le verrons plus loin, il faut neutraliser la liqueur après la réaction, au moyen de carbonate de potassium et, après filtration, ajouter de l'alcool; si ce dernier est en assez faible quantité, il ne se précipite que du tétrathionate qu'on recueille et qu'on identifie au moyen de ses réactions caractéristiques.

4° Peroxyde d'azote.

Le peroxyde d'azote agit sur les hyposulfites comme l'anhydride chloro-chlorique; nous nous bornerons donc à renvoyer au paragraphe précédent.

5° Action des hypochlorites sur les hyposulfites.

Nous avons entrepris ces réactions dans l'espoir qu'ici l'oxydation des hyposulfites conduirait aux dithionates selon l'équation



(*) DÖPPING, *Annalen der Pharmacie*, t. XLVII, p. 172.

(**) KESSLER, *Pogg. Ann.*, t. LXXIV, p. 249.

il n'en a rien été. On obtient également des tétrathionates par suite de l'action oxydante des hypochlorites sur les hyposulfites.

Nous avons, en premier lieu, fait réagir l'hypochlorite de baryum sur l'hyposulfite de baryum.

Lorsqu'on fait réagir trois molécules d'hypochlorite de baryum sur deux d'hyposulfite, comme cela devrait être s'il pouvait se produire un dithionate par cette voie, on n'obtient pour ainsi dire que du sulfate de baryum et du chlorure de baryum: il y a donc oxydation complète.

Nous avons fait réagir ensuite une molécule d'hypochlorite sur deux d'hyposulfite de baryum: pour cela, nous avons ajouté à 100 grammes d'hyposulfite de baryum l'hypochlorite de baryum qui avait pris naissance par l'action du chlore sur 59 grammes d'hydrate de baryum (BaH^2O^2 , $8\text{H}^2\text{O}$).

La liqueur s'échauffe assez fortement pendant la réaction, elle dégage une faible odeur de chlorure de soufre et elle laisse déposer une notable quantité de sulfate et d'hyposulfite de baryum non attaqué; la liqueur claire est une solution de chlorure et de tétrathionate de baryum.

Ce dernier est cependant en faible quantité. Il résulte de là que s'il est vrai que les hypochlorites engendrent des tétrathionates par leur action sur les hyposulfites, il est vrai également que la réaction n'est pas nette, l'hypochlorite continuant à oxyder la tétrathionate, bien que la liqueur renferme encore de l'hyposulfite non attaqué.

La réaction, répétée au moyen de l'hyposulfite de sodium et de l'hypochlorite de sodium, présente exactement les mêmes particularités; il se produit du tétrathionate de sodium mélangé d'une forte proportion de sulfate et d'hyposulfite.

6° Action du chlore et du brome.

Il était très probable que le chlore et le brome agiraient sur les hyposulfites à l'instar de l'iode; aussi n'est-ce que pour épuiser la série des oxydants que nous avons fait ces deux dernières réactions.

Le brome et le chlore sont absorbés avec la plus grande facilité par les hyposulfites; dans les premiers moments, c'est-à-dire quand l'hyposulfite est en grand excès, ils donnent naissance à des tétrathionates, mais bientôt leur action se porte sur ces derniers mêmes qu'ils oxydent à l'état de sulfates. Cette réaction a donc seulement une valeur théorique, et il serait en effet très difficile d'obtenir par

là des tétrathionates purs en quantité suffisante. On ne rencontre pas la même difficulté dans l'emploi de l'iode, car l'action de celui-ci sur les tétrathionates ne commence que lorsqu'il n'y a plus d'hypo-sulfite libre, et même alors elle est très peu énergique.

Il est donc démontré, pensons-nous, par ce qui précède, que les tétrathionates sont un premier produit d'oxydation des hyposulfites et que toutes les réactions viennent corroborer les vues théoriques qu'on s'est faites sur la constitution de l'acide tétrathionique.

Acide trithionique.

Les réactions qui permettent de conclure à la constitution de l'acide trithionique sont, comme on sait :

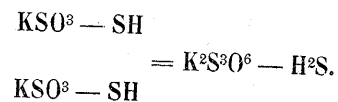
- 1° Celle du chlorure de soufre sur les sulfites;
- 2° Celle de l'iode sur un mélange de sulfites et d'hyposulfites;
- 3° La production des trithionates par élimination de sulfure métallique lors de la décomposition des hyposulfites doubles;
- 4° L'action de l'amalgame de sodium sur les trithionates;
- 5° Enfin la décomposition spontanée des tétrathionates.

D'un autre côté, l'acide trithionique prend encore naissance :

- 1° Par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hyposulfite de potassium ou sur un mélange de sulfure et de sulfite de potassium;
- 2° Par l'action du soufre sur le sulfite acide de potassium.

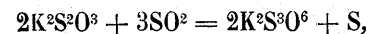
Ici aussi il est facile de voir que ces deux dernières réactions peuvent être ramenées à une réaction d'un seul genre, conforme à l'une des précédentes, à savoir à la génération des trithionates par élimination d'un sulfure des hyposulfites doubles.

Considérons, en effet, la première de ces réactions. Lorsqu'on dirige un courant d'anhydride sulfureux dans une solution aqueuse d'un hyposulfite, on doit admettre, en premier lieu, que l'anhydride sulfureux, qui se dissout dans l'eau, se transforme en acide sulfureux; celui-ci agit ensuite sur l'hyposulfite pour former un hyposulfite acide qui n'a qu'une existence éphémère et se décompose comme il suit :



Pour le démontrer, il suffira, par conséquent, de faire voir que lorsqu'un trithionate prend naissance par cette voie, il se dégage de l'acide sulfhydrique et, de plus, que l'anhydride sulfureux n'intervient en rien *par lui-même* dans la réaction *et peut être remplacé par un acide quelconque*. Nous nous sommes assurés qu'il en est réellement ainsi; toutes les expériences que nous avons faites à ce sujet conduisent au même résultat, comme on le verra par la suite.

Il résulte de là que la réaction ne se passe pas comme Langlois l'avait cru; il admettait, comme on sait, que le SO^2 se glissait dans la molécule d'hyposulfite en éliminant du soufre :



tandis que le SO^2 agit, au contraire, seulement comme acide, le trithionate se formant aux dépens de l'hyposulfite seul, sans que celui-ci reçoive une addition étrangère quelconque.

Il est clair que si l'on remplace l'hyposulfite de potassium par du sulfite acide et du sulfure de potassium, comme Chancel et Diacon l'ont fait, on ne change rien à la chose en principe, car dans ce cas l'acide sulfureux dégage en premier lieu H^2S par sa réaction sur le monosulfure de potassium, ce H^2S agissant sur SO^2 donne du soufre qui transforme le sulfite de potassium en hyposulfite, et l'on se trouve dans les conditions citées plus haut.

La seconde réaction, celle du soufre sur le sulfite acide, s'interprète avec la même facilité : le soufre se dissout, en effet, dans le sulfite acide et le transforme en hyposulfite acide; ce dernier se décompose en trithionate à mesure qu'il se forme, comme nous venons de le voir. On se rappelle que d'après M. C. Saint-Pierre (*) le soufre n'entrerait pour rien dans cette réaction, car il a montré que du sulfite acide de potassium enfermé dans un tube scellé, pendant quatre ans, se transforme en trithionate de potassium mélangé de sulfate et de soufre. Nous croyons cependant que les conclusions que M. Saint-Pierre tire de ses expériences dépassent le fait. Il a seulement montré par là que le sulfite acide de potassium pouvait

(*) C. SAINT PIERRE, Sur la formation de l'acide trithionique par la réduction spontanée des sulfites acides. (*Comptes rendus*, t. LXII, p. 632.)

engendrer un trithionate sans qu'il soit nécessaire d'ajouter du soufre étranger; dans ce cas, une partie du sulfite acide subit à la longue une oxydation aux dépens de l'autre partie, *si bien que du soufre est mis en liberté*. Ceci ressort clairement de la deuxième conclusion de M. Saint-Pierre; nous la citerons textuellement :

« 2° *L'anhydride sulfureux du sulfite acide de potassium peut se suroxyder lui-même en déposant du soufre.* »

Dès lors, s'il y a mise en liberté de soufre à cause de l'oxydation du sulfite, on se retrouve dans les conditions énoncées plus haut et le trithionate de potassium doit prendre naissance. Du reste, si le soufre ne prenait aucune part à la réaction, on ne comprendrait plus du tout pourquoi celle-ci doit durer *quatre ans* quand on n'ajoute pas de soufre, tandis qu'elle s'achève *en peu d'instant*s dans le cas contraire.

Cela posé, abordons l'exposé des expériences que nous avons faites à ce sujet.

Nous venons de voir que, si notre opinion est fondée, il faut qu'un acide quelconque engendre, par sa réaction avec les hyposulfites, des trithionates avec mise en liberté d'acide sulfhydrique.

Il peut sembler étrange que nous nous soyons occupés de la décomposition d'un hyposulfite par un acide, cette question paraissant vidée sans remise, tous les auteurs étant d'accord pour renseigner que les acides décomposent les hyposulfites avec formation de sulfate, mise en liberté de soufre et dégagement d'anhydride sulfureux; cependant, on verra que même ici des faits, très visibles pourtant, avaient échappé.

Ne pouvant employer des acides oxydants qui auraient transformé les hyposulfites en tétrathionates, nous nous sommes bornés à faire usage des acides sulfurique, chlorhydrique et acétique. De ces trois acides, c'est l'acide sulfurique étendu d'eau qui convient le mieux pour saisir les différentes phases de la réaction, car, étant dépourvu d'odeur, celle de l'acide sulfhydrique ne pourra être masquée.

140 grammes d'hyposulfite de potassium dissous dans de l'eau ont été traités par 30 grammes d'acide sulfurique étendu d'un quart de litre d'eau environ.

Dès que l'acide sulfurique fut versé dans la solution d'hyposulfite, *il se dégagait une forte odeur d'acide sulfhydrique*, et au bout de quelque temps la liqueur se troubla, l'odeur de l'acide sulfhydrique continua encore à être intense pendant assez longtemps, puis elle finit par

être dominée par celle de l'anhydride sulfureux. La liqueur fut abandonnée à elle-même pendant douze heures, puis neutralisée par du carbonate de potassium et filtrée. De l'alcool, ajouté en quantité suffisante à la liqueur claire, détermina la précipitation d'une quantité énorme de *trithionate de potassium*. Une autre quantité se cristallisa contre les bords du vase en longues aiguilles caractéristiques.

Les acides chlorhydrique et acétique agissent d'une façon analogue.

Il est donc démontré que des acides quelconques *non oxydants* engendrent des trithionates avec dégagement d'acide sulfhydrique par leur action sur les hyposulfites. On pourrait croire, à la rigueur, que les trithionates doivent leur présence à l'action de l'anhydride sulfureux, produit par la décomposition des hyposulfites, sur la partie non encore décomposée, mais c'est une erreur; on peut s'en convaincre facilement.

En effet, il est connu que H^2S décompose les trithionates en engendrant des hyposulfites; par conséquent, les trithionates ne peuvent prendre naissance dans la réaction précédente que pour autant que H^2S se dégage et ne se concentre pas dans la liqueur. Aussi, pendant les premiers instants, la liqueur reste-t-elle claire, il n'y a pas de soufre qui se précipite, l'hyposulfite se transforme en trithionate avec formation de H^2S , dont une partie se dégage. Mais cet acide sulfhydrique, s'accumulant dans la liqueur, empêche le trithionate de se former, car il se formerait dans les conditions nécessaires pour sa destruction, et, à partir de ce moment, l'acide hyposulfureux se décompose avec formation d'anhydride sulfureux. Ce dernier réagit sur l'acide sulfhydrique et le soufre se dépose : le H^2S est donc détruit et la formation du trithionate peut de nouveau avoir lieu et ainsi de suite. En résumé, si SO^2 prend part à la réaction, ce n'est que parce qu'il détruit l'acide sulfhydrique. Du reste, ce qui prouve à l'évidence que les choses se passent comme nous venons de le montrer, c'est-à-dire que la formation du trithionate précède la décomposition de l'hyposulfite, c'est que la précipitation du soufre ne se fait qu'après un certain temps; si la décomposition de l'hyposulfite avait lieu d'abord, il faudrait que la production de soufre et d'anhydride sulfureux fût instantanée et non qu'elle arrivât d'autant plus tard que le liquide est plus étendu, c'est-à-dire qu'il peut englober une plus grande quantité d'acide sulfhydrique.

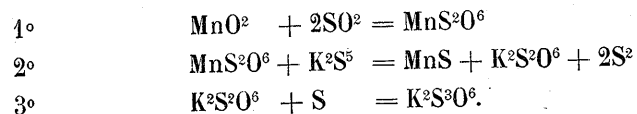
Il résulte de ce qui précède que le moyen le plus simple de se

procurer de grandes quantités de trithionate de potassium, ne consiste pas à traiter l'hyposulfite de potassium par SO^2 , mais par un acide quelconque que l'on a facilement sous la main. On achève ensuite les opérations comme à l'ordinaire.

Avant de terminer, nous ferons encore connaître une expérience que nous avons faite au sujet d'une question très importante pour la constitution des acides polythioniques en général et de l'acide dithionique en particulier, et qui a été controversée. Il s'agit de savoir si les dithionates peuvent dissoudre du soufre et se transformer ainsi en trithionates.

Berzelius dit, dans son traité de chimie (*), que, d'après Baumann (**), on pourrait préparer l'acide trithionique en faisant digérer du soufre dans l'acide dithionique.

Baumann avait suspendu du peroxyde de manganèse dans une solution de foie de soufre et fait passer un courant d'anhydride sulfureux par la liqueur : il se forma rapidement un trithionate, chose que Baumann interprète comme il suit :



D'un autre côté, Langlois a montré (***) que l'acide trithionique pouvait prendre naissance par la seule action de l'anhydride sulfureux sur un polysulfure de potassium ; par conséquent, le peroxyde de manganèse ne jouerait qu'un rôle indifférent dans l'expérience de Baumann, et l'acide trithionique ne proviendrait pas de l'acide dithionique.

Il ne résultait pas encore de là que l'acide dithionique ou les dithionates ne pussent pas dissoudre du soufre ; c'est en vue de trancher cette question que Kessler a mis du soufre en digestion dans des solutions de dithionate de potassium, de sodium et de baryum, à

une température de 30° à 100° ; il n'a pu observer la formation de trithionates dans aucun cas (*).

Nous avons repris cette question. A cette fin, nous avons préparé du dithionate de potassium pur dans lequel l'absence complète de trithionate a été constatée spécialement ; nous en avons saturé 230 centimètres cubes d'eau pure et nous y avons ajouté un excès de soufre provenant de la décomposition d'un hyposulfite par un acide. Ce soufre a été parfaitement lavé et il a été également constaté, au préalable, qu'il n'était pas souillé par un trithionate. Après une digestion de dix heures à une température de 60° à 70° , il ne s'était produit aucun vestige de trithionate de potassium : le nitrate d'argent et même le nitrate mercureux, que la moindre trace de trithionate noircit, restaient inaltérés. Jusque-là, l'observation faite par Kessler se vérifie parfaitement ; mais nous avons abandonné ensuite la liqueur à elle-même à la température ordinaire. Au bout de dix jours, les réactifs indiquaient la présence d'un peu de trithionate, et *au bout de quarante et un jours elle était manifeste.*

La dissolution du soufre dans les dithionates se fait donc très lentement, mais elle a lieu ; ce n'est qu'une question de temps.

Il résulte par conséquent de là que, de tous les acides polythioniques, c'est l'acide trithionique qui, *en solution aqueuse du moins*, est le plus stable. Les penta- et tétrathionates abandonnent du soufre, comme on sait, pour donner naissance à des trithionates, tandis que les dithionates en absorbent pour engendrer des trithionates.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de l'École des mines de Liège ; qu'il nous soit permis de réitérer publiquement nos remerciements à son chef, M. V. Francken, pour l'empressement qu'il a mis à nous en faciliter l'exécution.

(*) Pogg. Ann., t. LXXIV, p. 249.

(*) BERZELIUS, *Lehrbuch der Chemie*, 5^{te} Aufl., t. III, pp. 122 et 404.

(**) BAUMANN, *Archiv f. Pharm.*, t. XXX, p. 286.

(***) *Comptes rendus*, t. XX, p. 503.