

Notice sur l'action du pentachlorure de phosphore sur les hyposulfites inorganiques.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XXXVIII, nos 9-10, 1874.)

En 1870 M. Buchanan publia dans les *Bulletins de la Société chimique allemande* une note sur l'action du pentachlorure de phosphore sur les hyposulfites ; il avait obtenu, en distillant deux molécules de pentachlorure de phosphore avec une molécule d'hyposulfite de plomb, de l'acide chlorhydrique, de l'anhydride sulfureux, de l'oxychlorure de phosphore, du sulfochlorure de phosphore, des traces de chlorure de thionyle, mais pas de chlorure de sulfuryle ; il crut donc pouvoir terminer sa note par cette conclusion : *il résulte de là qu'on ne peut pas considérer l'acide hyposulfureux comme de l'acide sulfurique, dans lequel un oxhydryle serait remplacé par un sulfhydryle, car, dans ce dernier cas, on devrait obtenir nécessairement du chlorure de sulfuryle lors de l'action du pentachlorure de phosphore sur les hyposulfites.* Cette conclusion étant en contradiction manifeste avec les résultats auxquels je suis arrivé par les réactions que j'ai instituées pour découvrir la constitution de l'acide hyposulfureux, il devenait intéressant de rechercher d'où elle pouvait provenir.

Pour qu'on puisse affirmer qu'il soit nécessaire que le pentachlorure de phosphore donne naissance à du chlorure de sulfuryle lors de son action sur un hyposulfite, si ce dernier est réellement un sulfate dans lequel un oxhydryle serait remplacé par un sulfhydryle, il faudrait que le pentachlorure de phosphore, en réagissant sur un sulfate, donnât aussi du chlorure de sulfuryle. C'était ce que l'on croyait à l'époque où M. Buchanan a fait ses expériences, d'après les

travaux de Williamson (*), de Hugo Schiff (**) et de Carius (***) ; récemment MM. Michaelis et Schifferdecher (IV) et M. Geuther (V) ont démontré que le chlorure de sulfuryle ne pouvait être obtenu dans aucun cas par l'action du pentachlorure de phosphore sur les sulfates ; les réactions se passent suivant les équations :



Plus récemment encore, M. Melsens, dans son beau travail sur le chlorure de sulfuryle (VI), a démontré également qu'on ne pouvait l'obtenir par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide sulfurique.

J'ai repris toutes ces expériences, et les résultats auxquels je suis arrivé corroborent point pour point ceux de ces chimistes. Je crois inutile d'entrer dans des détails concernant ces expériences, puisqu'elles ne sont en quelque sorte que la copie de celles qu'ont faites MM. Michaelis et Geuther.

On doit donc regarder comme démontré que le pentachlorure de phosphore ne donne pas de chlorure de sulfuryle lors de son action sur les sulfates, mais bien de l'anhydride sulfureux et des oxychlorures de phosphore ; M. Buchanan ayant obtenu exactement les mêmes produits plus du PSCl_5 pendant ses expériences, il en résulte que l'acide hyposulfureux se comporte, en présence du PCl_5 , comme de l'acide sulfurique dans lequel un oxhydryle serait remplacé par un sulfhydryle.

(*) *Proceeding of the London royal Society*, t. VII, p. 11.

(**) *Ueber die Einwirkung des PCl_5 auf einigte anorganische Sauerer*, ANN. D. CHEM. UND PHARM., t. CII, p. 111.

(***) *Jahresberichte d. Chemie*, 1858, p. 93 (en note).

(IV) *Jenaische Zeitschrift f. Med. u. Nat.*, t. VI, pp. 235 et 292, et *Berichte der d. ch. Gesell.*, t. V, 1872, p. 924.

(V) *Berichte der d. ch. Gesell.*, t. V, 1872, p. 925 (en note).

(VI) Tome XXII des *Mémoires couronnés et autres Mémoires* publiés par l'Académie royale de Belgique, 1873, in-8^o.