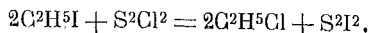


On sait que l'iode se dissout dans le soufre fondu en proportion quelconque et que l'on obtient, chaque fois, après refroidissement, une masse solide, cristalline, ou du moins paraissant telle.

Parmi le grand nombre de dérivés iodés du soufre dont la formation est possible par ce moyen, on a considéré seulement les corps répondant aux formules  $SI^2$  et  $S^2I^2$  comme de véritables combinaisons chimiques ; en d'autres termes, on a supposé que l'iode se combinait au soufre dans les mêmes proportions que le *chlore*.

A la vérité, le corps  $S^2I^2$  a été obtenu aussi par double décomposition (1), en faisant réagir l'iodure d'éthyle avec le chlorure de soufre :



Pendant ce fait n'est pas suffisant pour décider si vraiment on a affaire à une combinaison chimique proprement dite de l'iode et du soufre.

La nature des dérivés iodés du soufre a été étudiée d'une manière assez complète, il y a déjà quelque temps, par Rose (2). Ce chimiste s'assura que l'on ne pouvait obtenir, par sublimation, un corps défini quelle que soit, à l'origine, la composition de la substance employée. Il ne serait donc pas prouvé que l'iode et le soufre jouiraient de la propriété d'entrer en combinaison chimique comme le chlore et le soufre. Les corps obtenus devraient plutôt être assimilés aux alliages des métaux qui paraissent se former aussi en proportions non définies. Cette opinion,

(1) GUTHRIE, *Chem. News*, 1861, p. 156.

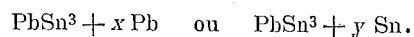
(2) *Annales de Poggendorff*, t. 27, p. 115.

émise par Sestini (1), a été partagée depuis par beaucoup de chimistes.

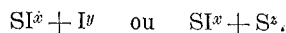
Signalons toutefois que Lamers (2) a obtenu un corps de composition définie, répondant à la formule  $SI^6$ , en soumettant à l'évaporation lente une dissolution de soufre et d'iode, en proportions quelconques, dans le sulfure de carbone; mais Lamers ne croit cependant pas pouvoir considérer cet iodure comme une combinaison chimique véritable.

En un mot, si les faits résumés dans les lignes précédentes prouvent que l'on ne peut arriver positivement à une combinaison définie de l'iode et du soufre, ils ne nous renseignent cependant pas sur la question de savoir si une combinaison chimique de ces éléments n'existerait peut-être pas, en partie, dans les corps mentionnés.

En d'autres termes on peut se demander jusqu'à quel point se vérifie, en fait, l'opinion qui consiste à considérer ces corps comme étant de la nature des alliages. Pour ceux-ci, en effet, on a tout lieu d'admettre qu'ils contiennent une combinaison définie qui a servi de dissolvant à l'excès de l'un des métaux employés. Ainsi, par exemple, si l'on fond ensemble, en proportions quelconques, du plomb et de l'étain, il se produit à une température donnée la combinaison  $PbSn^3$ , qui dissout ensuite l'élément employé en excès, de manière que, pour la température considérée, la formule de l'alliage serait :



Si les dérivés de l'iode et du soufre présentent une constitution analogue, leur formule chimique devra être représentée aussi par une expression de ce genre :



Pour vérifier ce point, on doit évidemment recourir à l'examen des propriétés chimiques des iodures de soufre et à abandonner complètement la voie suivie jusqu'aujourd'hui, c'est-à-dire l'analyse quantitative de ces composés.

Voici la voie que nous avons suivie :

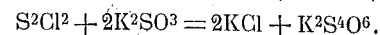
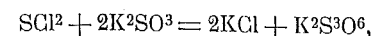
L'un de nous a démontré (3) que le chlorure de soufre réagissait

(1) *Répertoire de chimie appliquée*, t. 5, p. 401.

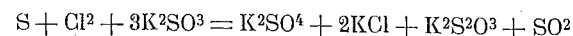
(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 84, p. 349.

(3) *Bulletin de l'Académie de Belgique* t. 36, 1873, et (3) t. 1<sup>er</sup>, 1881.

facilement avec le sulfite de potassium dissous, pour donner soit du trithionate, soit du tétrathionate, d'après les équations :



Si le chlore et le soufre n'étaient pas combinés, la réaction se passerait suivant l'équation :



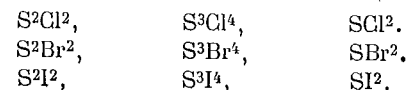
c'est-à-dire qu'il se formerait autant de molécules de *sulfate de potassium* qu'il y a de molécules de chlore libre.

L'hyposulfite formé et l'acide sulfureux réagiront à leur tour, bien entendu, mais ne fourniront jamais de sulfate de potassium, à froid; il est facile de s'en assurer. La quantité de sulfate formé dans la réaction renseignera donc immédiatement sur la quantité de chlore libre dans le dérivé chloré du soufre.

En raisonnant par analogie, on peut donc s'attendre à ce que les dérivés iodés du soufre fournissent, par leur réaction avec le sulfite de potassium, à côté de l'iodure de potassium, des polythionates ou du sulfate du même métal, selon qu'ils fonctionneront à l'instar des chlorures de soufre ou bien comme de simples mélanges de soufre et d'iode; enfin, l'apparition simultanée du sulfate et du polythionate renseignera sur la quantité d'iode libre et la quantité d'iode combiné.

Guidés par cette pensée, nous avons fait une étude comparée, non seulement des réactions des chlorures et des iodures de soufre, de composition différente, mais aussi des bromures de soufre, afin de fixer autant que possible la position que ceux-ci doivent occuper vis-à-vis de leurs analogues. Il règne, en effet, une égale incertitude sur leur nature chimique. Ainsi, on ne considère pas comme combinaisons chimiques les corps répondant aux formules  $S^3Br^4$  et  $SBr^2$ , par exemple, parce qu'ils sont décomposés par un courant d'anhydride carbonique, tandis qu'on décrit souvent comme combinaison  $S^2I^2$ , qui perd complètement son iode par simple exposition à l'air, et qui l'abandonne avec facilité à tous ses dissolvants.

Nous avons examiné les corps répondant aux formules



S<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup> a été préparé en rectifiant deux fois sur du soufre le chlorure de soufre du commerce ;

S<sup>3</sup>Cl<sup>4</sup> a été obtenu, d'après les tables de Michaelis sur la dissociation de SCl<sup>2</sup>, en faisant passer un courant de chlore dans S<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup> pendant quatre heures à la température de 76° ;

SCl<sup>2</sup>, en saturant de chlore du chlorure de soufre ordinaire, refroidi par un mélange de glace et de sel et en éliminant le chlore en excès par un courant de CO<sup>2</sup> sec.

Les bromures de soufre ont été préparés en dissolvant du soufre dans les quantités voulues de brome en flacons fermés.

Ces produits ont été analysés en les chauffant en tubes scellés avec une solution d'azotate d'argent à 150°.

Voici les résultats obtenus :

	Chlore calculé.	Chlore trouvé.
S <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> .....	52,51	52,33
S <sup>3</sup> Cl <sup>4</sup> .....	62,28	61,96
SCl <sup>2</sup> .....	68,9	68,73
	Brome calculé.	Brome trouvé.
S <sup>2</sup> Br <sup>2</sup> .....	71,37	72,44
S <sup>3</sup> Br <sup>4</sup> .....	76,84	75,67
SBr <sup>2</sup> .....	83,29	84,31

Quant aux iodures de soufre, ils ont été obtenus en chauffant à 130° en tubes scellés, les quantités exactement équivalentes de soufre et d'iode. Nous avons préparé, en outre, S<sup>2</sup>I<sup>2</sup> par la méthode de Guthrie.

Les réactions de ces dérivés halogénés du soufre avec le sulfite de potassium ont été conduites comme il suit : les chlorures, bromures et iodures de soufre, pesés dans des ampoules scellées, ont été introduits dans des flacons fermés contenant les quantités voulues de sulfite et remplis d'anhydride carbonique. L'ampoule était cassée à l'aide d'une baguette de verre et le flacon refermé.

La réaction achevée, on introduisait le liquide dans un flacon jaugé, et l'on diluait jusqu'au volume d'un demi-litre. Deux prises d'essai de 100 centimètres cubes étaient faites pour chaque dosage. Ceux-ci étaient donc contrôlés. La quantité de sulfate de potassium formée était déterminée par l'emploi du chlorure de baryum dans les conditions voulues. Une solution de trithionate de potassium, de même concentration à peu près, servait de té-

moins ; elle recevait du chlorure de baryum dans les mêmes conditions ; elle n'a pas donné de précipité de BaSO<sup>4</sup>.

Voici les résultats de ces dosages :

POIDS des matières employées, en grammes.		K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> formé si le corps halogène était complète- ment libre.	K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> trouvé.	PARTIE com- binée A.	PARTIE libre B.	RAPPORT A B.
1,3866 S <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	3,7138 K <sup>2</sup> SO <sup>3</sup>	2,043	0,1395	1,4784	0,1082	13,662
2,3934 S <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup>	6,340 —	3,491	0,3302	2,1670	0,2264	9,571
2,7263 SCl <sup>2</sup>	8,330 —	4,586	0,3879	2,4972	0,2296	10,876
1,2763 S <sup>2</sup> Br <sup>2</sup>	1,437 K <sup>2</sup> SO <sup>3</sup>	0,791	0,2145	0,9302	0,3461	2,687
1,8144 S <sup>3</sup> Br <sup>4</sup>	2,730 —	1,503	0,4368	1,2871	0,3273	2,441
2,6122 SBr <sup>2</sup>	4,309 —	2,373	0,9113	1,6091	1,0031	1,604
2,1533 S <sup>2</sup> I <sup>2</sup> (1)	2,2811 K <sup>2</sup> SO <sup>3</sup>	1,255	1,1200	0,2321	1,9212	0,1208
3,1949 S <sup>2</sup> I <sup>2</sup> (2)	3,384 —	1,863	1,6934	0,2875	2,9074	0,0988
2,7538 S <sup>3</sup> I <sup>4</sup>	3,074 —	1,692	1,5040	0,3060	2,4478	0,1250
2,7287 SI <sup>2</sup>	2,945 —	1,621	1,4583	0,2736	2,4351	0,1114

(1) Obtenu par fusion.  
(2) Obtenu par la méthode de Guthrie.

Il résulte de ces expériences qu'aucune des substances examinées ne doit être considérée comme une combinaison chimique complète, mais bien comme un mélange d'une partie combinée avec une partie plus ou moins grande des éléments libres. Même le S<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>, dont le point d'ébullition est cependant constant, renferme une quantité notable de ses constituants à l'état libre. Il est facile de calculer la proportion centésimale de cette partie libre pour chacun des corps examinés ; ainsi

S <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> renferme	6,82 %	de ses éléments à l'état libre.
S <sup>3</sup> Cl <sup>4</sup>	—	8,45
SCl <sup>2</sup>	—	9,45
S <sup>2</sup> Br <sup>2</sup>	—	27,11
S <sup>3</sup> Br <sup>4</sup>	—	29,06
SBr <sup>2</sup>	—	38,40
S <sup>2</sup> I <sup>2</sup>	—	90,12
S <sup>3</sup> I <sup>4</sup>	—	88,89
SI <sup>2</sup>	—	89,97

Ce tableau nous conduit aux conclusions suivantes :

1° Pour les chlorures et pour les bromures de soufre, la quantité de chlore ou de brome libre est d'autant plus grande que la composition de la substance employée s'éloigne plus de  $S^2Cl^2$  ou de  $S^2Br^2$ . Si l'on rapproche ce fait des phénomènes de dissociation que Michaelis a fait connaître, on sera porté à chercher sa raison d'être dans une dissociation réelle de ces composés.

De cette manière, le chlore ou le brome ne pourrait être complètement uni au soufre, dans un poids de matière donnée, que si le soufre se trouve, relativement aux halogènes, en quantité plus grande que celle qui correspondrait à  $S^2Cl^2$  ou à  $S^2Br^2$ .

Pour les dérivés iodés, il n'y a pas de distinction à faire d'après leur composition, parce que les nombres obtenus diffèrent trop peu pour permettre une conclusion certaine. Nous dirons que ces dérivés iodés renferment chacun environ 90 0/0 de matière non combinée.

2° En considérant les quantités non combinées pour les corps  $S^2Cl^2$ ,  $S^2Br^2$ ,  $S^2I^2$ , par exemple, on arrive à

$S^2Cl^2$ .....	93,18
$S^2Br^2$ .....	72,89
$S^2I^2$ .....	9,88

ou en rapportant à la quantité 9,88

$$9,43 : 7,37 : 1$$

Ces nombres prouvent peut-être que l'affinité du chlore pour le soufre est 9,43 fois plus grande que celle de l'iode, et celle du brome 7,37 fois plus grande que celle de l'iode, toutes autres conditions étant supposées égales.

3° En rapprochant les faits mentionnés dans ce travail, d'autres faits connus qui établissent que la décomposition de l'iodure de soufre a lieu d'une manière complète quand, par suite de l'évaporation, la tension de l'iode diminue continuellement, on arrive à conclure nécessairement que les dérivés halogénés étudiés *ne peuvent en aucune façon être assimilés aux alliages*. Ils ne sont pas le résultat de la dissociation d'une partie de leurs éléments libres dans une autre partie combinée, mais leur composition varie d'après les lois de la dissociation. En un mot, ce sont des combinaisons à assimiler, plutôt à celles du genre de l'hydrate de chlore ou des chlorures d'argent ammoniacaux, qu'aux alliages proprement dits.

**H. GAUTIER.** — CHLORURATION DU MÉTHYLBENZOYLE. 873

Ce qui prouve d'ailleurs que cette conclusion est fondée, c'est que l'un des S<sup>2</sup>I<sup>2</sup> employés a donné 3 0/0 de matière non combinée de plus que l'autre, parce qu'il était de préparation *moins récente*. Le temps a donc agi également comme facteur : ceci est bien conforme à ce que l'on connaît des phénomènes de dissociation.

(Laboratoire de chimie de la Faculté des sciences de Liège.)