

## Nouvelles données sur la non-existence de l'acide pentathionique.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3<sup>e</sup> sér., t. I, n<sup>o</sup> 2, 1881.)

Il y a environ deux années, j'avais entrepris une étude qui fit naître en moi la conviction que le corps auquel on avait donné le nom d'*acide pentathionique* n'était autre que l'*acide tétrathionique*. J'avais montré, dans le mémoire que j'eus l'honneur de présenter alors à l'Académie, comment ma conviction s'était formée et sur quels faits historiques et expérimentaux elle s'appuyait.

On se le rappelle, les analyses que j'avais faites se rapportaient exclusivement aux sels que cet acide pouvait former, soit qu'ils fussent à l'état cristallin, soit qu'ils fussent en solution dans l'eau, et non pas au prétendu acide pentathionique lui-même, ou, pour ne rien préjuger dans les mots, au liquide que Wackenröder a obtenu en faisant passer de l'anhydride sulfureux et de l'acide sulfhydrique dans de l'eau pure. C'est ainsi que j'avais renoncé, dès l'origine, à répéter les analyses que F. Kessler avait faites de ce liquide, pour me borner seulement à l'examen des sels que l'on peut en obtenir.

Les motifs qui m'avaient déterminé à me renfermer dans ces limites étaient évidents par eux-mêmes : en effet, une espèce chimique ne pouvant être définie que par les fonctions qu'elle est capable de remplir, il était essentiel de savoir si ce liquide de Wackenröder pouvait entrer en réaction avec des bases pour former des sels ; dans ce cas seulement on pouvait conclure qu'il renfermait un acide en solution et que cet acide était un individu chimique unique et non pas un mélange de corps différents ; ensuite, est-il nécessaire de l'ajouter ? pour qu'une analyse conduise à des résultats pouvant avoir une signification pour la science, il faut qu'elle soit exécutée sur une

substance toujours identique à elle-même, c'est-à-dire *sur une substance pure*. Or le liquide de Wackenröder échappe, par sa nature, à toute espèce de purification et il devient donc illusoire de l'analyser. Pas n'est besoin de signaler, en effet, la pétition de principe que l'on serait exposé à commettre si l'on ne se laissait retenir par cette considération : des résultats analytiques divers auxquels des liquides de préparations différentes auraient conduit, on ne considérera comme exacts que ceux qui concordent avec ce que l'on désire trouver et l'on rejettera les autres sous prétexte qu'ils se rapportent à un corps impur ou tout au moins qu'ils sont entachés d'erreur.

Ces motifs qui m'avaient guidé dans mes précédentes recherches et qu'en raison de leur évidence même j'avais cru superflu d'expliquer, ne paraissent pas avoir été compris par tous les chimistes qui s'intéressent à la question qui nous occupe maintenant. On a émis des doutes sur la rigueur des conclusions que j'avais tirées de mes recherches; des expériences nouvelles ont aussi été faites et elles doivent, d'après leurs auteurs, établir la parfaite existence de l'acide pentathionique.

Les choses étant telles, il devenait intéressant de savoir sur quelles bases s'appuyaient les conclusions émises contrairement aux miennes et de soumettre à un examen critique les travaux qui viennent d'être publiés.

Tel est l'objet qui m'a occupé. J'ai répété les expériences que l'on oppose à celles que j'ai faites; j'en ai institué de nouvelles et, on le verra, toutes concourent à montrer que mes premières conclusions sont les seules conformes aux faits; je me hâte même d'ajouter que je suis heureux qu'il se soit présenté l'occasion de compléter mes premières recherches et de montrer que je n'avais pas versé dans l'erreur.

Je suivrai dans l'exposé que je vais faire l'ordre chronologique, c'est-à-dire que je passerai successivement en revue les travaux qui ont suivi les miens sur la matière.

M. le Dr E. Pfeiffer a bien voulu donner aux *Archiv der Pharmacie* (\*) un compte rendu très exact de mon premier travail : tout en admettant le bien-fondé des arguments que j'invoquais contre

---

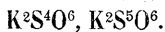
(\*) [3], t. XIV, p. 334.

l'existence de l'acide pentathionique, il fait cependant ses réserves sur mes conclusions, parce que, dit-il, je n'ai pas connu un travail que Ludwig a publié dans les mêmes Archives en 1847 (\*) et qui montre que l'on peut obtenir des pentathionates, tout ou au moins des sels renfermant une molécule de pentathionate à côté d'une molécule de tétrathionate.

J'avais fait allusion, dans mon premier travail, à ce résultat de Ludwig, mais je n'avais pas pu le juger en connaissance de cause, parce que, en 1878, je n'avais pu me procurer le mémoire *in extenso* de ce chimiste. J'ai été plus heureux aujourd'hui; j'en dois à l'obligeance de mon collègue M. Dubois, de l'Université de Gand.

Je me suis assuré maintenant que, bien loin qu'il y ait conflit entre Ludwig et moi, il y a accord depuis trente et un ans, comme on va le voir.

Ludwig a essayé de former des pentathionates de potassium et de baryum; n'ayant pu en obtenir en neutralisant complètement le liquide de Wackenröder, il s'est borné à en saturer une moitié à froid par du carbonate de potassium ou du carbonate de baryum, puis d'y verser l'autre moitié. Croyant que les pentathionates neutres seuls n'existaient pas, il avait espéré obtenir des sels acides renfermant cinq atomes de soufre dans la molécule. Par évaporation spontanée du liquide clair qu'il avait préparé, il obtint d'abord un sel de potassium cristallisant en prismes incolores, *soluble dans l'eau sans décomposition* et répondant à la formule



Ceci montrerait donc que les pentathionates peuvent exister, au moins en compagnie des tétrathionates. Mais passons à l'examen de l'analyse de ce sel.

Ludwig l'a effectué en décomposant le sel par la chaleur dans un tube fermé: le  $SO^2$  qui se dégageait était conduit dans une solution de chlorure d'or et le précipité d'or formé servait à faire connaître le poids de  $SO^2$ ; le soufre sublimé était pesé directement et enfin il avait encore à tenir compte du soufre renfermé dans le sulfate de

---

(\*) Tome LI, p. 259, 1847.

potassium qui demeurait au fond du tube en verre. En un mot, la quantité de soufre qui entrait dans la composition du sel était déterminée par trois opérations dont les deux premières ne sont certainement pas d'une exécution facile.

Voici le résultat obtenu :

Trouvé.	Calculé pour K <sup>4</sup> S <sup>9</sup> O <sup>12</sup> .
K = 24,068 . . . . .	23,887
S = 44,542 . . . . .	44,131
O = 29,764 . . . . .	29,244
aq: = 1,626 . . . . .	2,744
<hr/>	<hr/>
100,000	100,000

Mais Ludwig a fait ensuite une détermination du soufre total, en une opération, en l'oxydant par le chlore et le dosant à l'état de BaSO<sup>4</sup>; il trouva alors (*loc. cit.*, p. 264) 42,595 % de S. Or, j'ai trouvé de mon côté, en 1878, 42,60 % lorsque j'ai fait l'analyse du sel de potassium du prétendu acide pentathionique : nous sommes donc bien d'accord.

D'autre part, Ludwig obtint deux sels de baryum; le premier étant, d'après lui, un tétrapentathionate avec six molécules d'eau, et le second, provenant des eaux mères du premier, un tétrathionate de baryum avec deux molécules d'eau. L'analyse du premier sel conduisit aux résultats suivants :

BaO . . . . .	33,425	33,473
S . . . . .	34,085	33,518
O + aq . . . . .	30,490	31,009
	<hr/>	<hr/>
	100,000	100,000

On déduit de là que le rapport du nombre d'atomes de soufre au nombre d'atomes de baryum est donné par

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4,55,$$

mais Ludwig nous apprend lui-même que ce tétrapentathionate, qui s'était formé au sein d'un liquide acide, se dissolvait dans l'eau avec *réaction acide* et qu'il fallait 0<sup>gr</sup>024 de baryte sur 0<sup>gr</sup>796 de sel pour ramener la neutralité, ou bien 2<sup>gr</sup>659 pour 100 grammes de sel. On

peut calculer facilement à quelle quantité de soufre, supposé à l'état de  $H^2S^4O^6$ , correspondent ces 2<sup>gr</sup>659; on trouve exactement 2,00 %, dont il faut corriger la quantité totale de soufre trouvé dans 100 parties de sel, puisqu'ils n'existent pas à l'état de sel de baryum. On obtient alors le rapport suivant :

$$Ba : S = 1 : 4,29.$$

Est-il possible de tirer une conclusion rigoureuse de résultats semblables? Ludwig ne nous dit même pas si son tétrapentathionate de baryum, tout en se dissolvant dans l'eau avec une réaction acide, n'a pas abandonné quelques flocons de soufre : en me basant sur ma propre expérience, j'ose affirmer que tel doit avoir été le cas et que si Ludwig avait fait cristalliser son sel jusqu'à ce que la solution ne fût plus ni acide, ni troublée, il aurait obtenu exactement le rapport

$$Ba : S = 1 : 4.$$

Enfin, ce chimiste a aussi déterminé le rapport du baryum au soufre dans le liquide de Wackenröder, neutralisé par du carbonate de baryum, et il s'est assuré que *la composition de ce liquide n'était pas constante*.

Voici ses résultats :

$$Ba : S = 1 : 5,2225$$

$$Ba : S = 1 : 5,00 \text{ quelquefois seulement (?)}$$

$$Ba : S = 1 : 4,545$$

$$Ba : S = 1 : 4,200.$$

On voit que le dit rapport a dépassé 1 : 5. Pourquoi alors ne pas conclure à l'existence d'un pentahexathionate comme on a conclu aux tétrapentathionates? En somme, les analyses de Ludwig montrent qu'il est parfaitement d'accord avec d'autres chimistes sur la question de la composition du liquide de Wackenröder. J'ai déjà fait ressortir, dans mes premières recherches, que F. Kessler lui-même (\*), Fordos et Gelis (\*\*), Sobrero et selmi (\*\*\*) avaient montré qu'on pouvait

(\*) *Ann. von Poggendorff*, t. LXXIV, p. 261.

(\*\*) *Ann. de Chimie et de Physique* [3], t. XXVIII, p. 240, 1850.

(\*\*\*) *Idem*, *ibid.*, p. 240.

obtenir, au moyen du liquide de Wackenröder, les résultats les plus variés. Il résulte évidemment de là que si une analyse chimique a conduit *une fois* à un pentathionate, cela devait arriver, puisque tous les résultats étaient possibles. Ceci soit dit pour ce qui concerne le travail de Lenoir (\*), qui a fait connaître les résultats *d'une* analyse d'un sel de baryum qui montre le rapport

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 5.$$

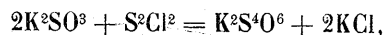
Dans le cours des nouvelles recherches que j'ai faites, j'ai pu trouver d'où proviennent les différences considérables que l'on constate entre les résultats des diverses analyses; c'est ce que je montrerai par la suite; pour le moment, je passe à la relation d'expériences nouvelles qui se rattachent au travail de Ludwig.

J'ai voulu m'assurer si réellement le pentathionate de potassium ne peut se produire dans les conditions les plus propices pour sa formation.

En 1873 (\*\*), j'avais obtenu du trithionate de potassium par la réaction suivante :



En faisant réagir  $\text{S}^2\text{Cl}^2$  sur le sulfite de potassium, je n'avais pas constaté la formation d'un tétrathionate conformément à



mais j'avais obtenu un mélange de trithionate et d'hyposulfite de potassium. On pouvait interpréter ce résultat en supposant qu'un atome de S du  $\text{S}^2\text{Cl}^2$  devenait libre pendant la réaction et agissait alors sur le sulfite de potassium pour former de l'hyposulfite (\*\*\*)

(\*) *Ann. der Chemie und Pharmacie*, t. LXII, p. 254.

(\*\*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, t. XXXVII, 1873.

(\*\*\*) M. A. Michaelis remarque, à ce sujet, que cette mise en liberté d'un atome de soufre n'a rien de très naturel, parce que le  $\text{S}^2\text{Cl}^2$  ne serait pas  $\text{Cl} - \text{S} - \text{S} - \text{Cl}$ , mais  $\text{S} = \text{S} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  et dériverait du tétrachlorure de soufre qu'il a décoloré. (Voir *Jahresbericht der Chemie, von Naumann*, p. 210, 1873.)

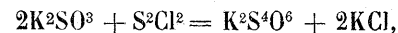
Cependant une autre hypothèse est possible : le tétrathionate d'abord formé peut abandonner un atome de soufre au sulfite de potassium selon



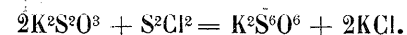
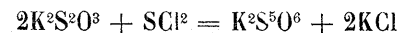
S'il en est ainsi, il doit être possible d'obtenir un tétrathionate par  $\text{S}^2\text{Cl}^2 + 2\text{K}^2\text{SO}^3$ . L'expérience confirme cette prévision. J'ai mélangé, au préalable, une solution concentrée de sulfite de potassium et une solution de tétrathionate de potassium pur, obtenu par l'action de l'iode sur l'hyposulfite. Au bout de peu d'instant, on constate déjà la formation de  $\text{K}^2\text{S}^3\text{O}^6$ ; après quelques jours, on n'a plus qu'un mélange de  $\text{K}^2\text{S}^5\text{O}^6$  et de  $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^3$  qui peuvent être séparés par précipitation au moyen de l'alcool. L'équation écrite plus haut est donc conforme aux faits. J'ai abandonné ensuite du  $\text{K}^2\text{S}^5\text{O}^6$  avec  $\text{K}^2\text{SO}^3$  pendant trois mois, et je n'ai pu constater la formation de la plus petite quantité d'hyposulfite ou de dithionate de potassium.

Ceci établi, j'ai fait réagir  $\text{S}^2\text{Cl}^2$  sur  $\text{K}^2\text{SO}^3$  dissous dans l'eau, les deux corps se trouvant dans le rapport de leurs poids moléculaires. Le liquide filtré, pour le débarrasser du soufre libre, a été soumis à une précipitation fractionnée par l'alcool, et j'ai pu obtenir *facilement* une notable quantité de  $\text{K}^2\text{S}^4\text{O}^6$  à côté du trithionate formé. Ce sel présentait nettement les réactions des tétrathionates. Un dosage du potassium a donné 26,00 % au lieu de 25,82; le trithionate renferme de son côté 28,88 % de potassium.

Ce fait, qui m'avait échappé en 1873, permet d'écrire



puis, par analogie,



Bref, on peut réaliser les conditions des synthèses d'un penta- et même d'un hexathionate de potassium. Eh bien, j'ai mélangé une solution de 60 grammes de  $2(\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^3)$ ,  $5\text{H}^2\text{O}$  pur avec  $57^{\text{r}}25$  de  $\text{S}^2\text{Cl}^2$ , soit des quantités moléculairement égales, et jamais il ne s'est

produit ni un pentathionate, ni un hexathionate. Le liquide s'échauffe fortement; il se dégage très peu de  $\text{SO}^2$ , tandis qu'une grande quantité de soufre devient libre. En ajoutant au liquide une quantité d'alcool insuffisante pour précipiter un sel et en l'abandonnant quelques jours sous un exsiccateur, il s'est formé de magnifiques cristaux, larges de près d'un centimètre. La solution de ces cristaux avait toutes les réactions de l'acide tétrathionique. L'analyse du sel a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
K . . . . .	25,30 %	25,82
S . . . . .	42,18 %	42,38

d'où

$$\text{K}^2 : \text{S}^4 = 2 : 4,02.$$

Les cristaux de ce sel renfermaient un peu d'alcool de cristallisation (?), ce qui explique pourquoi j'ai trouvé trop peu de potassium et trop peu de soufre; mais le rapport  $\text{K}^2 : \text{S}$  ne laisse aucun doute sur la nature du sel.

J'ai fait réagir également le bromure de soufre et l'iodure de soufre sur l'hyposulfite de potassium, et dans aucun cas il ne s'est formé autre chose que du tétrathionate de potassium.

Je sais qu'il ne faut pas s'exagérer la portée d'un raisonnement par analogie; cependant je crois que les faits précédents ont une certaine valeur dans la question qui nous occupe.

En second lieu, j'ai examiné de nouveau le liquide de Wackenröder sous le rapport de la quantité de soufre qu'il renferme et surtout au point de vue de son pouvoir de former, ou non, des sels définis.

En le préparant comme Wackenröder l'indique, c'est-à-dire en précipitant le soufre qui se tient en suspension par du cuivre en poudre, j'ai obtenu exactement les mêmes résultats que ceux relatés dans mon premier travail, c'est-à-dire que le liquide obtenu, neutralisé par  $\text{BaCO}^3$ , conduisait invariablement au rapport

$$\text{Ba} : \text{S}^4 = 1 : 4$$

et que toujours les sels qu'il formait étaient des tétrathionates. Je

confirme donc hautement ma première conclusion, sans insister davantage sur les faits acquis.

Mais MM. Stingl et Morawsky (\*), d'une part, et MM. Takamatsu et Smith (\*\*), d'autre part, qui opposent leurs résultats aux miens dans des mémoires que j'examinerai en détail plus loin, ont préparé le liquide de Wackenröder, non en précipitant le soufre par un métal, mais en y projetant une petite quantité de  $\text{BaCO}^3$  ou d'une solution d'un chlorure, et ils montrent que le rapport 1 : 4, cité plus haut, est dépassé. F. Kessler (\*\*\*) avait également opéré de cette manière, lorsqu'il essaya de préparer, en 1848, des pentathionates. J'ai montré, dans mon premier travail, que les sels qu'il avait obtenus étaient loin d'être des pentathionates, bien que l'un d'eux, un sel de baryum, renfermât plus de quatre atomes de soufre.

En somme, il devient nécessaire de comparer avec soin les produits obtenus par ces deux voies.

En traitant, de mon côté, par  $\text{BaCO}^3$  le liquide de Wackenröder, et filtrant le soufre floconneux qui s'était précipité, j'ai obtenu, par l'analyse d'une portion neutralisée, le rapport suivant :

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4,52,$$

qui paraît concorder avec les résultats généraux de Ludwig.

Une portion du liquide clair ayant été abandonnée à elle-même, en vase clos, pendant plus de quatre mois, avait laissé déposer du soufre; il s'était formé  $\text{H}^2\text{SO}^4$ ,  $\text{SO}^2$ , et le nitrate mercureux, au lieu d'être précipité en jaune, était précipité en noir. Le liquide fut chauffé pendant peu de temps au bain-marie pour chasser  $\text{SO}^2$ , puis, lorsque le nitrate mercureux fut de nouveau précipité en jaune, neutralisé par  $\text{BaCO}^3$ . L'analyse conduisit au résultat inattendu :

$$\text{Ba} : \text{S}^4 = 1 : 4,68.$$

Ainsi la précipitation du soufre pendant la décomposition spontanée

(\*) Ueber die Gewinnung von Schwefel aus schweflige Säure und Schwefelwasserstoff. (*Journal f. prak. Chemie*, t. XX, pp. 76-105, 1879.)

(\*\*) *Journal of the Chemical Society*, p. 592, 1880.

(\*\*\*) *Loc. cit.*, p. 257.

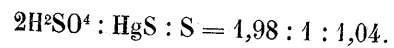
du liquide de Wackenröder se traduit à l'analyse par une augmentation dans le rapport Ba : S. Ce fait important donne la clef des résultats contradictoires qui ont été obtenus jusqu'aujourd'hui et il permettra, à mon avis, du moins, de résoudre la question d'une manière satisfaisante

Il est évident, en effet, que si le rapport de Ba : S change dans le sens qu'on vient de voir, tandis que le liquide abandonne du soufre, il faut que la partie non encore décomposée ait la faculté de dissoudre une portion du soufre devenu libre ; en un mot, l'acide tétrathionique jouit de la propriété de dissoudre du soufre en quantité plus ou moins considérable, comme tous les polysulfures, et c'est à cette solution qu'on a donné le nom d'acide pentathionique.

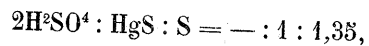
Si c'est là la vérité, il faut que le prétendu acide pentathionique ait toute les propriétés d'une solution, c'est-à-dire qu'il puisse se former par dissolution du soufre dans  $H_2S_4O_6$  en proportions limitées mais non toujours définies, et que ce soufre dissous puisse lui être enlevé exactement comme on peut enlever le soufre dissous dans le sulfure de carbone, par exemple, par l'agitation avec des métaux ou d'autres corps se combinant au soufre ou tout au moins le dissolvant ; enfin, il faut que les sels formés par ce corps abandonnent ce soufre pendant les cristallisations successives qu'on leur fait subir et ne témoignent, par conséquent, pas d'une constance parfaite dans leur composition, jusqu'à ce qu'ils soient des tétrathionates purs.

J'ai vérifié expérimentalement qu'il en est bien ainsi et l'on jugera si mon opinion est fondée.

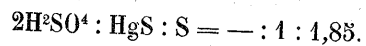
De l'acide tétrathionique pur, obtenu par l'action de l'iode sur  $PbS_2O_5$  et analysé par le cyanure de mercure d'après la méthode de Kessler (*loc. cit.*), donna le résultat suivant :



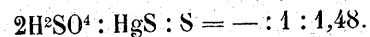
Cet acide fut abandonné, à la température ordinaire, sur du soufre précipité ; après quelques jours, l'analyse donna les rapports



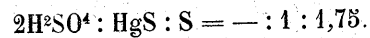
et, au bout de deux mois,



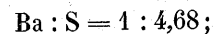
Une nouvelle portion d'acide tétrathionique pur fut chauffée au bain-marie pendant une heure, avec du soufre en fleur lavé, et conduisit aux rapports



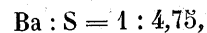
Inversement, du liquide de Wackenröder d'une première préparation, débarrassé du soufre qu'il tient en suspension par  $BaCO_3$ , analysé par le cyanure de mercure, m'a donné



Ce résultat a été contrôlé en neutralisant une partie du liquide par  $BaCO_3$  et déterminant le rapport de Ba à S ; j'ai trouvé

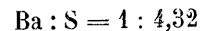


il est facile de calculer que pour qu'il y ait concordance parfaite avec l'analyse précédente, on devrait trouver

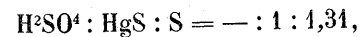


ce qui est un résultat satisfaisant.

Ceci établi, le liquide a été agité pendant quelques minutes avec du mercure ; dès les premiers instants il s'est formé une grande quantité de sulfure de mercure. Après filtration immédiate du sulfure de mercure, agitation nouvelle suivie de filtration et ainsi de suite ; le liquide précipitait toujours le nitrate mercurieux en jaune, ce qui prouve qu'il ne s'était pas formé d'acide trithionique. Après neutralisation par le carbonate de baryum l'analyse a donné



et



c'est-à-dire que la quantité de soufre avait diminué sensiblement.

Cependant je n'ai pu débarrasser complètement l'acide tétrathionique du soufre dissous qu'il renferme en l'agitant jusqu'à refus avec



du mercure, parce que, par un contact prolongé avec le sulfure de mercure, cet acide se décompose comme il le fait avec tous les sulfures métalliques : il se produit un sel de mercure qui se décompose spontanément; au bout de quelques jours le vase se couvre d'une poudre jaune rougeâtre qui n'a pas été examinée.

Comme contrôle, j'ai agité le liquide de Wackenröder avec du cuivre réduit par l'hydrogène. Il se forme avec facilité du sulfure de cuivre; un peu de cuivre est entré en solution. L'analyse conduit à

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4,34.$$

Après agitation à reflux avec le cuivre, le liquide était bleuâtre et a donné

$$\text{HgS} : \text{S} = 1 : 0,81.$$

Enfin de l'acide tétrathionique pur a été agité aussi avec du mercure. Quelque violente que soit l'agitation, il ne se forme que difficilement de petites quantités de sulfure de mercure; en un mot cette réaction n'est pas à comparer à celle qui se produit avec le liquide de Wackenröder.

Ces expériences montrent bien qu'une solution d'acide tétrathionique jouit de la propriété de dissoudre du soufre et que ce dernier peut être enlevé par l'agitation avec des corps auxquels il peut se combiner; il n'est pas nécessaire même qu'ils appartiennent à la classe des métaux; ainsi  $\text{PbO}^2$  enlève aussi le soufre et ramène le prétendu acide pentathionique à l'état de  $\text{H}^2\text{S}^4\text{O}^6$  (\*). Nous verrons, par la suite, que le soufre peut être enlevé même par de simples dissolvants de ce corps et qu'en conséquence on ne peut prétendre qu'il existe une combinaison chimique définie dans le liquide de Wackenröder.

On peut comprendre maintenant pourquoi, lorsqu'on prépare le liquide de Wackenröder en l'agitant avec du cuivre, on lui enlève plus de soufre qu'en le traitant simplement par un sel en solution.

Je crois qu'il suffira de s'assurer, à présent, si cette solution de soufre dans l'acide tétrathionique se fait suivant la loi des proportions

(\*) Voir CHANCEL et DIACON. (*Comptes rendus*, t. LVI, p. 710.)

définies ou non, pour que la question soit résolue, car j'ai montré, à suffisance de preuve, dans mon premier travail, que ce soufre n'entre pas d'une manière permanente dans la composition des sels; en un mot, que les pentathionates n'existent pas.

C'est en continuant l'examen des travaux des chimistes qui ont contesté la rigueur de mes premières conclusions que ce dernier point pourra être élucidé.

En 1879, Stingl et Morawsky (*loc. cit.*) ont publié un travail qu'ils avaient entrepris en vue d'étudier les phénomènes qui se produisent pendant la régénération du soufre des marcs de soude par le procédé de MM. Schaffner et Helbig (\*), et ils ont été amenés à examiner le liquide de Wackenröder. Ils concluent de leurs expériences qu'ils ne peuvent se ranger à mon avis pour ce qui concerne l'existence de l'acide pentathionique, car celle-ci ne ferait pas de doute pour eux. Mais voyons sur quelles bases s'appuie leur manière de voir.

En premier lieu ils trouvent que l'on peut distinguer facilement  $\text{H}^2\text{S}^5\text{O}^6$  et  $\text{H}^2\text{S}^4\text{O}^6$  par l'action des hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux : ainsi une solution de KOH ou de l'eau de chaux précipite déjà à la température ordinaire du soufre de l'acide pentathionique, tandis que l'acide tétrathionique reste limpide.

Cette observation, qui est loin d'être neuve, est précisément l'une de celles que j'ai fait valoir dans mon premier travail lorsque j'ai montré que le prétendu acide pentathionique ne peut pas donner naissance à des sels purs et qu'on obtient toujours, quand on essaie d'en former, un mélange de tétrathionique et de soufre (\*\*). Si nous nous rappelons, d'autre part, que l'acide tétrathionique peut dissoudre le soufre à l'instar des polysulfures, la réaction invoquée n'a rien qui doive surprendre.

Ensuite ils donnent comme caractère du prétendu acide pentathionique qu'il est rapidement oxydé par une solution de  $(\text{KMnO}^4)^4$  sans formation d'un précipité brun, jusqu'à ce que la transformation en acide trithionique soit complète; puis un peu plus loin (p. 87),

(\*) Ce procédé consiste, comme on sait, à chauffer les marcs de soude dans une solution de  $\text{MgCl}^2$ ; il se dégage  $\text{H}^2\text{S}$  qu'on traite ensuite par  $\text{SO}^2$  en solution dans de l'eau qui renferme aussi  $\text{MgCl}^2$ ; dans ces conditions, le soufre se précipite sous forme floconneuse et il n'y aurait que peu d'acides polythioniques formés.

(\*\*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, t. XLV, 1878.

ils constatent que l'acide tétrathionique est également oxydé sans formation d'un corps brun, jusqu'à ce qu'il soit devenu H<sup>2</sup>S<sup>5</sup>O<sup>6</sup>. Ou est alors la différence? Ceci ne les empêche pas de conclure de cette manière : « *Auf Grund des Verhalten der Pentathionsäure gegen die Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien, sowie gegen Chamäleonlösung müssen wir die Ansicht Spring's widersprechen, welcher die Existenz der Pentathionsäure bestreitet.* » Je me permettrai de n'être pas de leur avis. Si leur opinion était que la différence réside dans ce que l'acide pentathionique consommerait plus de permanganate de potassium pour devenir H<sup>2</sup>S<sup>5</sup>O<sup>6</sup> que ne le ferait l'acide tétrathionique, je demanderais comment ils concilient la chose avec le fait qu'ils ont observé que K<sup>4</sup>Mn<sup>4</sup>O<sup>16</sup> met du soufre en liberté quand il réagit avec le liquide de Wackenröder. J'ajouterai encore que si même il y avait plus de K<sup>4</sup>Mn<sup>4</sup>O<sup>16</sup> consommé, cela ne prouverait pas que le soufre ne serait pas en solution dans l'acide tétrathionique. Je me suis assuré, en effet — bien que la chose fût inutile — que K<sup>4</sup>Mn<sup>4</sup>O<sup>16</sup> oxyde complètement du soufre fin en suspension dans de l'eau sans formation d'un corps brun si la liqueur est acide; même du soufre en fleur, grossier, réduit complètement, au bout d'un certain temps, une solution K<sup>4</sup>Mn<sup>4</sup>O<sup>16</sup>; à chaud l'action est plus rapide, et en tubes scellés, si le soufre est en excès, il se forme un sulfure de manganèse. (Je me propose d'examiner plus attentivement, plus tard, cette dernière réaction.)

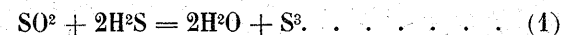
En troisième lieu, Stingl et Morawsky constatent que si l'on fait passer H<sup>2</sup>S dans une solution du prétendu H<sup>2</sup>S<sup>5</sup>O<sup>6</sup>, celui-ci est détruit; puis immédiatement après ils remarquent que H<sup>2</sup>S<sup>4</sup>O<sup>6</sup> ne résistent pas non plus à H<sup>2</sup>S.

Voilà donc encore une circonstance dans laquelle ces deux corps se comportent de la même manière.

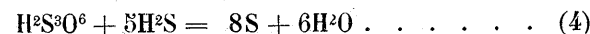
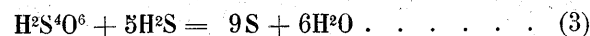
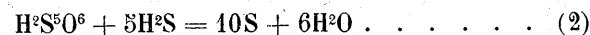
Je n'insisterai pas davantage sur ces points et je passe à l'examen des analyses que Stingl et Morawsky ont faites: celles-ci contribueront à l'édification des personnes qui seraient encore dans le doute.

Deux analyses ont été faites du liquide de Wackenröder provenant de deux préparations différentes, non pas en vue de s'assurer exclusivement de l'existence de H<sup>2</sup>S<sup>5</sup>O<sup>6</sup>, mais surtout pour savoir quelle quantité de soufre ou pouvait régénérer par l'action réciproque de H<sup>2</sup>S et SO<sup>2</sup> au sein de l'eau. La méthode suivie a donc un caractère particulier. Les auteurs ont saturé un volume donné (100 centimètres

cubes) d'une solution de SO<sup>2</sup> renfermant 5<sup>gr</sup>18 de SO<sup>2</sup> par H<sup>2</sup>S; le soufre devenu libre, et qui reste opiniâtrément suspendu dans le liquide, a été précipité par une quantité suffisante de MgCl<sup>2</sup>; il pesait 5<sup>gr</sup>80. Or, Si H<sup>2</sup>S et SO<sup>2</sup> réagissaient simplement suivant



les 5<sup>gr</sup>18 du SO<sup>2</sup> dissous dans les 100 centimètres cubes du liquide auraient dû donner, par leur réaction, un précipité de soufre pesant 7<sup>gr</sup>77 au lieu de 5<sup>gr</sup>80. Il y a donc une différence de 1<sup>gr</sup>97. D'autre part, le liquide filtré renfermait 0,897 de soufre, dont 0,040 étaient à l'état d'acide sulfurique, c'est-à-dire que 0,897 — 0,040 = 0,857 de soufre devaient se trouver dans le liquide à l'état d'acide pentathionique d'après les auteurs. Or, les acides polythioniques réagissent à la longue avec H<sup>2</sup>S pour donner du soufre et de l'eau d'après



par conséquent, pour que l'équation (1) se vérifie, il faut que l'acide polythionique qui se trouve dans le liquide et dont la quantité dérive de 0,857 de soufre donne, à la suite de sa destruction par H<sup>2</sup>S, un précipité de soufre dont le poids, ajouté aux 5<sup>gr</sup>80 trouvés d'abord, forme 7<sup>gr</sup>77 qui résulteraient de l'équation (1).

Supposant gratuitement que cet acide polythionique soit de l'acide pentathionique, Stingl et Morawsky doublent, conformément à l'équation (2), la quantité de soufre 0<sup>gr</sup>857, et ils obtiennent 1<sup>gr</sup>714; ce poids, ajouté au poids trouvé directement (5,80), donne 7<sup>gr</sup>514 au lieu de la quantité calculée 7,77, soit donc une erreur de 5,2%. Les auteurs attribuent cette erreur au fait que l'on doit opérer, dans ces expériences, avec des gaz qui ne sont pas faciles à manier. Quoi qu'il en soit, répétons à notre tour le calcul précédent, en admettant que cet acide polythionique qui reste en solution dans le liquide soit H<sup>2</sup>S<sup>4</sup>O<sup>6</sup> et non H<sup>2</sup>S<sup>5</sup>O<sup>6</sup>. Il est visible, par l'équation (3), que dans cette hypothèse il ne faut plus doubler la quantité de soufre 0,857, mais l'augmenter de manière que 4 S deviennent 9 S; en un mot, 0,857 doit devenir 1,95.

Ce nombre, ajouté à 5<sup>sr</sup>80, donne 7,75 au lieu de 7,77, ce qui ramène l'erreur de 3,2 % à 0,50 %. Est-ce trop demander, devant un résultat semblable, que l'on se rende à ce que ces nombres nous apprennent et que l'on conclue qu'il est plus probable que le soufre existé dans le liquide à l'état d'acide tétrathionique qu'à l'état d'acide pentathionique.

Examinons maintenant la seconde analyse, qui s'applique à un liquide d'une autre préparation dont on a précipité le soufre en suspension, non par MgCl<sup>2</sup>, mais par CaCl<sup>2</sup>.

250 centimètres cubes d'une solution de SO<sup>2</sup> renfermant 5<sup>sr</sup>8595 de SO<sup>2</sup> furent saturés par H<sup>2</sup>S, et le soufre précipité par CaCl<sup>2</sup> pesait 7,685 au lieu de 8,79 d'après l'équation (1). Le soufre demeuré dans la liqueur filtrée fut oxydé par une solution titrée de K<sup>4</sup>Mn<sup>4</sup>O<sup>16</sup>, et son poids devait être 0,570. En doublant ce poids dans l'hypothèse où ce soufre aurait fait partie de S<sup>2</sup>H<sup>5</sup>O<sup>6</sup>, on obtient 1,1400 qui, ajouté à 7,685, donne 8,825 au lieu de 8,79, soit donc 0,4 % d'erreur. A la suite de cette analyse, nous ne voyons plus Stingl et Morawsky invoquer les difficultés inhérentes aux manipulations des gaz pour interpréter leur erreur d'observation. Mais ne nous arrêtons pas à des considérations de cette espèce. J'ai répété le travail de Stingl et de Morawsky, et j'ai observé qu'en effet le CaCl<sup>2</sup> caillait le soufre en suspension dans le liquide de Wackenröder, de manière qu'il puisse être recueilli sur un filtre. Si on lave ce soufre à l'eau pure pour enlever CaCl<sup>2</sup>, il ne passe pas par le filtre au début du lavage, mais lorsqu'une quantité suffisante de chlorure de calcium est enlevée, le filtre ne retient plus le soufre, les eaux de lavage deviennent laiteuses et l'on ne peut continuer le lavage. Si l'on sèche le soufre ainsi incomplètement lavé et si on l'incinère, on trouve que 5<sup>sr</sup>6466 laissent 0,0842 de matière fixe. Ceci étant, il devient douteux que le soufre que Stingl et Morawsky ont pesé était pur; si l'on admet qu'il renfermait autant de matière fixe que j'en ai trouvé, l'erreur de 0,4 % en plus de cette seconde analyse devient une erreur de 1,64 % en moins. Ceci montre bien qu'ici non plus il n'y a pas de rapport atomique simple entre le soufre de cet acide polythionique et son O ou son H.

Les auteurs font suivre leurs analyses contradictoires de ces mots : « Diese quantitativen Bestimmungen beweisen ferner dass es eine Pentathionsäure giebt und dass sie bei diesem eben erwähnten

Prozessen entsteht. » Je crois, de mon côté, qu'il est plus vrai de conclure que ces analyses ne prouvent rien, ni pour ni contre l'existence de l'acide pentathionique : mon opinion ne trouvera certes pas de contradicteurs.

Pendant le mois de décembre 1879, M. F. Kessler (\*) a publié un article tendant à montrer que mes conclusions avaient été prématurées. Il m'oppose surtout les analyses qu'il a faites, en 1848, du liquide de Wackenröder et dont je n'avais pas tenu compte dans mon premier travail, par le motif que j'ai indiqué au commencement de cette note. Aujourd'hui, la question s'est déplacée et il s'agit de savoir si ce liquide, mélangé ou non, a une composition chimique constante.

Reprenons pour cela les trois analyses de Kessler (\*\*); elles se rapportent respectivement à des acides de densité 1,2534; 1,5196; 1,5062, et donnent les rapports suivants :

$$\text{H}^2\text{SO}^4 : \text{HgS} : \text{S} = 1,96 : 1 : 1,98$$

$$\text{H}^2\text{SO}^4 : \text{HgS} : \text{S} = 2,03 : 1 : 2,11$$

$$\text{H}^2\text{SO}^4 : \text{HgS} : \text{S} = 2,07 : 1 : 2,14,$$

c'est-à-dire que la teneur en soufre va en augmentant avec la densité du liquide, et, comme celle-ci grandit pendant la concentration au bain-marie, nous sommes en présence d'un fait conforme à ceux que j'ai fait connaître précédemment. Il est inutile d'ajouter que la question de savoir si ce liquide ne renferme pas d'autres substances que H<sup>2</sup>S<sup>4</sup>O<sup>6</sup> + S n'est pas tranchée par là : la remarque que j'ai eu l'occasion de faire dans une note qui a paru dans les *Annalen der Chemie*, tome 201, page 537, et qui a trait à ce fait, ne porte pas à faux. Je ne reviendrai pas ici sur les autres objections de Kessler, auxquelles j'ai déjà répondu.

Enfin j'arrive maintenant à un travail exécuté par MM. Takamatsu et Waston Smith (\*\*\*). Celui-ci paraîtrait confirmer, à première vue, l'existence de l'acide pentathionique, mais il montre au fond, lui aussi, que mes premières conclusions doivent être maintenues. Ce

(\*) *Ann. der Chemie*, t. CC, p. 256.

(\*\*) *Ann. von Poggendorff*, t. LXXIV, p. 272.

(\*\*\*) *Journal of the Chemical Society*, p. 592, 1880.

travail renferme en outre plusieurs inexactitudes de faits qu'il est de mon devoir de relever, non pas à cause du désir, bien naturel cependant, que possède chacun de ne pas demeurer sous le coup d'une imputation non fondée, que dans l'intérêt même de la science et de la vérité.

Takamatsu et Smith font d'abord, en abrégé, l'historique de la question : à cette occasion, ils présentent la conclusion que j'ai tirée de mes premières recherches comme basée seulement sur une analyse d'un sel de potassium que j'avais reconnu être un tétrathionate et non un pentathionate. Évidemment, les auteurs n'ont pas connu mon travail, publié *in extenso* dans les *Bulletins de l'Académie de Belgique*; ils auraient pu s'assurer que ma conclusion s'appuyait, non pas sur un fait isolé, mais sur tout un ensemble de *faits historiques et expérimentaux*. Je n'ai pas l'intention de leur reprocher cette omission, mais je dois me défendre contre l'opinion qu'elle pourrait faire naître, à mon égard, dans l'esprit des chimistes.

J'ajouterai ensuite que Takamatsu et Smith ont mal compris ma pensée lorsqu'ils me font dire, dans ma réponse aux observations de M. Kessler (*loc. cit.*), que le prétendu acide pentathionique consisterait positivement et exclusivement en un mélange de  $H^2S^4O^6 + H^2SO^2$ ; j'ai seulement montré que le liquide de Wackenröder pouvait ne pas renfermer  $H^2S^5O^6$  à l'exclusion de tout autre composé du soufre, puisque, à l'origine, il renferme aussi bien  $H^2S^4O^6$  que  $H^2SO^2$  (da die Flüssigkeit im ANFANGE ebensowohl hydroschweflige Säure als Polythionsäure enthält). Je n'insisterai pas non plus sur ces détails, et j'arrive à l'examen des expériences faites par ces chimistes.

Les auteurs ont d'abord essayé de débarrasser le liquide qu'ils avaient obtenu en faisant passer  $H^2S + SO^2$  dans de l'eau, du soufre qu'il tient en suspension, en l'agitant avec du cuivre; n'ayant pu réussir dans leur tentative, ils ont précipité ce soufre en dissolvant dans le liquide une petite quantité de  $BaCO^3$ . Il est à peine nécessaire de faire remarquer que si le cuivre n'a pas rendu le service qu'on en attendait, c'est que la durée du contact n'a pas été suffisante et, de plus, qu'en précipitant le soufre par  $BaCO^3$ , on se plaçait dans d'autres conditions que celles qui ont été données par Wackenröder lui-même.

Ils ont fait l'analyse de la substance formée en déterminant en

premier lieu la quantité de permanganate de potassium nécessaire pour oxyder tout le soufre à l'état de  $H^2SO^4$ ; connaissant, d'autre part, la quantité de soufre que le liquide renferme, on arrive facilement à calculer le degré d'oxydation du soufre.

Ils trouvèrent que 10 centimètres cubes du liquide demandaient en moyenne 0<sup>gr</sup>19696 d'oxygène fourni par  $K^4Mn^4O^{16}$  pour être complètement oxydé. La quantité de soufre contenue dans un même volume de liquide fut trouvée égale à 0,2222, moyenne de deux opérations.

Or, si l'on calcule la quantité de soufre que renfermerait le liquide en se basant sur la quantité d'oxygène réclamée pour une oxydation complète dans l'hypothèse d'un acide pentathionique, on trouve

$$S = 0,19696,$$

et dans l'hypothèse où le liquide renfermerait de l'acide tétrathionique,

$$S = 0,2251;$$

ce dernier nombre se rapproche bien plus de 0,2222 trouvé par dosage direct du soufre que 0,19696.

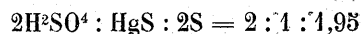
Les auteurs attribuent cette différence à ce que, pendant l'action de  $K^4Mn^4O^{16}$  sur le liquide de Wackenröder, du soufre deviendrait libre selon une opinion émise déjà par Stingl et Morawsky; en outre ils disent que le *point d'arrêt* dans le titrage de la liqueur par  $K^4Mn^4O^{16}$  est difficile à saisir, et par ces motifs ils n'attachent pas grande importance aux résultats de leur analyse. Il est cependant permis de remarquer que malgré les difficultés qu'il y a de saisir le point d'arrêt pendant le titrage, les auteurs sont arrivés, dans trois opérations différentes, aux résultats très concordants que voici :

- 1<sup>o</sup> 10 centimètres cubes de la solution acide demandèrent 120<sup>cc</sup>4 de  $K^4Mn^4O^{16}$ ;
- 2<sup>o</sup> 10 centimètres cubes de la solution acide demandèrent 120<sup>cc</sup>0 de  $K^4Mn^4O^{16}$ ;
- 3<sup>o</sup> 10 centimètres cubes de la solution acide demandèrent 120<sup>cc</sup>0 de  $K^4Mn^4O^{16}$ ;

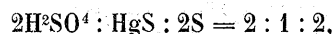
et en outre que le soufre qui devient libre au sein d'une solution de  $K^4Mn^4O^{16}$  est oxydé à son tour, au bout d'un certain temps, comme je m'en suis assuré. Les motifs de rejeter les résultats de l'analyse

dont il est question ne sont donc pas évidents, et si nous acceptons ces résultats, il devient visible que la solution acide renfermait trop peu de soufre pour contenir  $H^2S^5O_6$  et trop pour  $H^2S^4O_6$ ; en un mot que l'O et le S ne s'y trouvaient pas dans un rapport atomique.

En analysant ensuite ce liquide par la méthode de Kessler, c'est-à-dire en le traitant à l'ébullition par le cyanure de mercure et déterminant le rapport de HgS à S libre, on trouva



au lieu de



résultat satisfaisant, mais *isolé*.

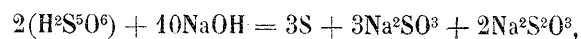
Arrivés en ce point, les auteurs ont examiné l'action des hydroxydes et des carbonates alcalins et alcalino-terreux sur le liquide de Wackenröder; ils constatent, d'accord avec tous ceux qui se sont occupés de la question, que pendant la neutralisation du liquide du soufre devient libre et qu'on ne peut, par conséquent, former des pentathionates par cette voie. Je le répète, c'est là le fait principal sur lequel j'avais insisté dans mon premier travail et qui avait fait naître en moi la conviction de la non-existence de l'acide pentathionique. Takamatsu et Smith disent que cette manière de se comporter de l'acide vis-à-vis des alcalis constitue la réaction la plus caractéristique de l'acide pentathionique (p. 598); j'avais conclu, de mon côté, qu'une substance incapable de réagir avec les bases pour former les sels purs n'était pas un acide pur. On jugera de quel côté se trouve l'erreur.

On se rappelle d'ailleurs que déjà Wackenröder avait constaté cette précipitation de soufre lors de la formation du prétendu pentathionate de baryum et que l'analyse du sel obtenu lui ayant donné trop peu de soufre pour pouvoir conclure à un pentathionate, il avait dit, pour expliquer l'écart, « que si l'on tient compte de la portion de soufre qui s'est déposée, on ne peut douter que la supposition de cinq atomes de soufre dans un atome d'acide ne soit juste » (\*). Ce raisonnement

(\*) *Ann. de Chimie et de Physique* [3], t. XX, 1847.

pouvait être exact si ce que Wackenröder avait cru être du soufre en avait été réellement et si de plus il provenait bien d'un corps plus sulfuré qu'un tétrathionate.

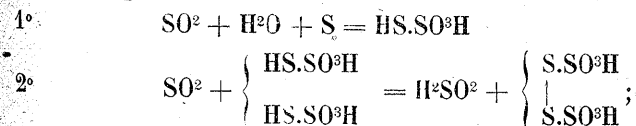
J'ai montré, dans mon premier travail, qu'il est loin d'en être ainsi : en effet, ayant recueilli le précipité jaune blanchâtre formé par la décomposition spontanée d'un sel de baryum au sein de l'eau, j'ai reconnu que 0<sup>m</sup>6890 laissaient à la calcination un résidu de 0,5306 de sulfate de baryum. Le raisonnement de Wackenröder ne peut donc pas être accepté. C'est probablement par ce motif que Takamatsu et Smith ont contrôlé l'examen que j'ai fait du précipité de soufre dont il vient d'être question, et ils trouvent que ce précipité est du soufre pur qui brûle sans résidu; mais au lieu de soumettre à la décomposition un sel de baryum, ils ont fait usage d'un sel de magnésium (*loc. cit.*, p. 598, lignes 17-26), ne prenant pas garde, sans doute, que le sulfate de magnésium est soluble dans l'eau et ne pouvait se précipiter avec le soufre! Il me sera bien permis de récuser un semblable contrôle de mes expériences et de ne pas me sentir atteint par les résultats contraires auxquels il a conduit. Ce qui contribue du reste à voiler encore l'objet que les auteurs ont eu en vue, c'est qu'après avoir conclu que la précipitation de soufre d'un pentathionate n'est pas accompagnée d'une décomposition intime d'une partie du sel, ils écrivent l'équation



qui montre tout le contraire.

Je ne suivrai pas les auteurs dans la discussion à laquelle ils soumettent les opinions de Stingl et de Morawsky sur une formation de l'acide tétrathionique qui n'a rien de commun avec le sujet actuel, et je relèverai une autre inexactitude de leur travail.

J'avais observé que le liquide de Wackenröder, préparé en maintenant  $SO_2$  en excès, jouissait du pouvoir de décolorer très sensiblement l'indigo; ceci m'avait conduit à interpréter comme il suit la formation de l'acide tétrathionique :



en un mot la formation de  $\text{H}^2\text{S}^4\text{O}^6$  devait être accompagnée de la production de  $\text{H}^2\text{SO}^2$ . Takamatsu et Smith contestent l'exactitude de ce fait et ils nient que l'indigo soit décoloré.

Or, j'ai dit, expressément pour me conformer aux données de l'expérience, que « j'avais fait réagir  $\text{S}^2\text{O} + \text{H}^2\text{S} + \text{aq}$ , en maintenant dès l'origine le courant de  $\text{SO}^2$  en léger excès dans le flacon où la réaction s'opérait », et alors « on obtient un liquide qui décolore l'indigo d'une manière manifeste ». Takamatsu et Smith, de leur côté, ont préparé leur solution acide en faisant passer un excès de  $\text{H}^2\text{S}$  dans une solution de  $\text{SO}^2$  « until the smell of sulphur dioxide was no longer perceptible ». Ainsi ici non plus ils n'ont pas répété ce que j'ai fait et, par suite, leurs objections tombent dans le vide.

Quoi qu'il en soit, j'ai voulu m'assurer de nouveau si j'avais été dans le vrai quand j'ai fait mes premières recherches et j'ai étudié de plus près l'action d'un excès de  $\text{H}^2\text{S}$  sur l'acide hydrosulfureux.

J'ai vérifié d'abord que le liquide de Wackenröder, préparé en maintenant  $\text{SO}^2$  en excès, décolore positivement l'indigo; en l'abandonnant à lui-même dans un flacon mal fermé pendant 36 heures il n'a pas perdu cette propriété. J'ajoute que j'ai fait cette réaction devant témoins, parmi lesquels je citerai MM. de Koninck et Krutwig, dont la compétence est évidente.

Ensuite j'ai substitué  $\text{H}^2\text{S}^2$  à  $\text{H}^2\text{S}$ ; il y a encore formation de  $\text{H}^2\text{S}^4\text{O}^6$  avec mise en liberté de soufre, et le liquide décolore l'indigo.

En troisième lieu j'ai fait passer  $\text{SO}^2$  dans une solution de  $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ , afin de vérifier plus directement encore les équations que j'ai rappelées. On obtient un liquide tenant du soufre en suspension et qui décolore l'indigo d'une manière évidente : on en aura une idée en sachant que 15<sup>cc</sup> du liquide suffisent pour décolorer 3 gouttes d'une solution concentrée d'indigo. Ce liquide a été abandonné à lui-même jusqu'au lendemain; le soufre qui était en suspension s'était redissous pour la plus grande partie; l'odeur de  $\text{SO}^2$  avait disparu et la propriété de décolorer l'indigo n'existait plus non plus; on avait maintenant une solution de tri- et de tétrathionate de sodium accompagnée d'hyposulfite.

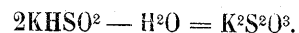
En quatrième lieu j'ai coloré en bleu, par un peu d'indigo, une solution de  $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^5$  et j'ai ajouté un peu d'acide sulfurique étendu. Pendant la précipitation de S l'indigo se décolore. Or, ici aussi on a en somme la réaction de  $\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{S}$  au sein de l'eau : on sait, en

effet, que j'ai montré en 1876 (\*) que la décomposition par un acide d'un hyposulfite alcalin dissous dans l'eau était toujours accompagnée d'un dégagement de  $\text{H}^2\text{S}$  qui réagissait ensuite avec  $\text{SO}^2$ .

En cinquième lieu j'ai examiné l'action de  $\text{H}^2\text{S}$  sur  $\text{H}^2\text{SO}^2$ .

J'ai préparé de l'hydrosulfite de potassium aussi pur que possible, par la méthode donnée par Schutzenberger; la solution, qui présentait une réaction faiblement acide et décolorait énergiquement l'indigo, fut soumise à l'action d'un courant de  $\text{H}^2\text{S}$ . Le liquide s'échauffe notablement et il se produit une abondante précipitation de soufre; en peu de temps l'hydrosulfite est détruit et l'indigo n'est plus décoloré. On a alors une solution de  $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^5$  et de  $\text{K}^2\text{S}^4\text{O}^6$ , comme je m'en suis assuré qualitativement et quantitativement.

D'autre part, pour connaître l'influence que pouvait avoir l'acide libre qui se trouvait dans la solution précédente, j'ai pris une nouvelle solution de  $\text{KHSO}^2$  que j'ai neutralisée par  $\text{K}^2\text{CO}^3$ ; elle fut soumise ensuite à l'action de  $\text{H}^2\text{S}$ . Cette fois il n'y eut plus de précipitation de soufre; la liqueur s'échauffa cependant et le pouvoir décolorant pour l'indigo disparut en peu d'instants. Le liquide traité ensuite par l'alcool laisse déposer une solution concentrée de  $\text{K}^2\text{S}^2\text{O}^5$ ; il paraît donc que  $\text{H}^2\text{S}$  réagit sur les hydrosulfites en enlevant à deux molécules les éléments de l'eau :



Est-il étonnant maintenant que Takamatsu et Smith n'aient pas vu l'indigo se décolorer sous l'influence du liquide qu'ils avaient préparé en y laissant  $\text{H}^2\text{S}$  en excès? J'ose espérer que les chimistes voudront bien tenir compte de cette circonstance.

Je ne quitterai pas cette partie sans faire connaître que j'ai examiné aussi comment se comportent les hydrosulfites vis-à-vis du soufre. On pouvait s'attendre à une dissolution de soufre, étant donnée la facilité avec laquelle les hydrosulfites dissolvent l'O pour passer à l'état de sulfites acides; cependant, ni à froid ni à chaud, ni dans aucune autre circonstance je n'ai pu constater la moindre réaction. Je n'entrerai pas dans le détail des expériences longues et nombreuses que j'ai faites à ce sujet, puisqu'elles se sont toutes terminées par un

(\*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, t. XLIII.

résultat négatif, et je poserai seulement, sans la résoudre, la question de savoir s'il ne découle pas de là que la grandeur moléculaire de l'acide hydrosulfureux n'est pas  $H^2SO^2$ , mais peut-être un multiple de celle-là? En un mot que cet acide ne serait pas si voisin qu'on l'a cru de l'acide sulfureux?

Enfin, j'ajouterai encore que j'ai observé, au cours de ces expériences, qu'une solution de  $SO^2$  dans l'eau, préparée à la lumière, même diffuse, décolore sensiblement l'indigo; cependant quand on y a fait passer  $H^2S$  le pouvoir décolorant grandit. Il en est de même d'une solution d'un pyrosulfite de sodium; cependant ce dernier ne provoque pas une décoloration à proprement parler, mais plutôt un changement de la couleur bleue en violet brunâtre.

J'arrive maintenant à une autre partie du travail de MM. Takamatsu et Smith.

Les auteurs ont préparé un sel de potassium du prétendu acide pentathionique et l'analyse leur a montré, pleinement d'accord avec moi, cette fois-ci, que ce sel était un tétrathionate et non un pentathionate.

Ils interprètent ce résultat de la manière suivante :

J'avais indiqué, dans mon premier travail, qu'on pouvait obtenir un sel pur, se dissolvant dans l'eau sans résidu de soufre, en neutralisant par  $K^2CO^3$  la solution éthérée qu'on obtient en agitant le liquide de Wackenröder avec de l'éther. On arrive à obtenir ainsi, dès la première opération, un sel soluble sans résidu, tandis que la neutralisation directe est toujours accompagnée d'une mise en liberté de soufre.

Takamatsu et Smith, après avoir vérifié ce fait et après avoir montré que même une neutralisation du liquide éthéré dont il vient d'être question par  $KOH$  ne donne plus de précipité de soufre, en concluent que l'éther *détruit* l'acide pentathionique en lui enlevant du soufre qui reste dissous dans l'éther. Je ne demanderai pas comment on peut affirmer la destruction d'un corps dont on n'a pas démontré l'existence, mais seulement si la réaction de l'éther sur le prétendu acide pentathionique n'est pas la plus belle preuve que l'on puisse donner du fait que ce corps n'est qu'une *solution de soufre* dans l'acide tétrathionique?

Serait-il concevable, dans le cas contraire, que l'éther, un simple dissolvant du soufre, décomposât *totale*ment l'acide pentathionique en

lui enlevant seulement un atome de soufre sur cinq et puis que, pendant la neutralisation du liquide, la formation du tétrathionate ait lieu sans entraînement, même partiel, du soufre dissous dans l'éther?

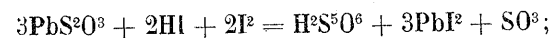
Enfin, Takamatsu et Smith me prêtent l'opinion que l'acide tétrathionique serait décomposé par les hydroxydes alcalins, puisque j'avais affirmé que cet acide et celui qu'on avait appelé l'acide pentathionique avaient les mêmes réactions.

Il y a ici un malentendu : je n'ai dit nulle part que l'acide tétrathionique était décomposé par des solutions étendues des hydroxydes alcalins et j'ai dit partout que si l'on essayait de former des sels en neutralisant le liquide de Wackenröder, on avait toujours obtenu un mélange de tétrathionates et de soufre libre. L'identité des réactions qu'invoquent les auteurs, je l'ai donnée comme conclusion de la revue de celles que Kessler a fait connaître pages 262 à 265 de son travail, où il n'est pas fait mention de l'action d'une solution étendue d'un hydroxyde sur le liquide de Wackenröder ou sur  $H^2S^4O^6$ , mais bien de la manière de se comporter de ces corps dans une solution alcaline bouillante, cas dans lequel Kessler lui-même montre que l'acide pentathionique se comporte comme  $H^2S^4O^6$  « *bei den beiden andern Säuren* (les acides prénommés) *wird ausserdem noch Schwefelkalium gebildet* », ce qui témoigne bien de la mise en liberté du soufre.

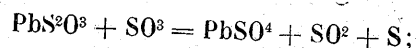
Les auteurs annoncent, en dernier lieu, qu'ils ont découvert un nouveau mode de formation de l'acide pentathionique et que la substance obtenue était identique à celle qui se forme pendant la réaction de Wackenröder. Ce fait prouverait l'existence réelle de l'acide pentathionique.

Je regrette de devoir encore m'exprimer ici de la manière la plus catégorique contre les expériences et les opinions des deux chimistes anglais : le lecteur voudra bien juger lui-même la valeur de mes arguments.

Les auteurs constatent d'abord que si l'on traite l'hyposulfite de plomb par de l'iode en solution convenablement étendue dans  $HI$  ou dans  $KI$ , on obtient  $H^2S^4O^6$  ou  $PbS^4O^6$ ; c'est là ce que Kessler avait déjà montré en 1848. Il prennent ensuite une solution aussi concentrée que possible d'iode dans  $HI$  et la font réagir sur  $PbS^2O^3$ ; ils pensent que les choses se passent comme il suit :



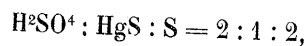
ce SO<sup>5</sup> réagirait à son tour avec PbS<sup>2</sup>O<sup>5</sup> selon



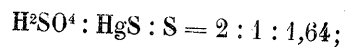
bref, pendant cette réaction S et SO<sup>2</sup> deviennent libres et il se produit un liquide ayant toutes les propriétés du prétendu acide pentathionique.

Mais si l'on traite PbS<sup>2</sup>O<sup>3</sup> par une solution concentrée d'iode dans HI il se formera inévitablement de l'iodure de plomb, et de l'acide hyposulfureux sera mis momentanément en liberté; ce dernier se décomposera comme Persoz l'a montré, il y a plus de quarante ans, c'est-à-dire qu'il se formera le liquide de Wackenröder à côté de SO<sup>2</sup> et de S qui devient libre. On sait que Persoz avait cru qu'il était arrivé à isoler H<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et qu'il a été reconnu, plus tard, qu'il était arrivé à ce que l'on a appelé l'acide pentathionique. Quant à l'iode libre, il est clair qu'il doit agir, dans cette réaction, comme dans toute autre analogue, pour oxyder l'acide hyposulfureux au moment de sa formation en acide tétrathionique et l'acide sulfureux en acide sulfurique; quant au soufre, il se dissout en partie dans l'acide tétrathionique. La réaction des chimistes anglais, qui n'est donc en somme qu'une variante de celle de Persoz, n'apporte donc aucun fait qui ne soit connu depuis longtemps et ne peut, en aucune façon, être considérée comme une source nouvelle d'acide pentathionique. Je ne veux pour preuve de cette manière de voir que les résultats des auteurs eux-mêmes.

Un premier liquide, obtenu comme il vient d'être dit, conduisit, par l'analyse, à



c'est-à-dire qu'il aurait été une solution de H<sup>2</sup>S<sup>5</sup>O<sup>6</sup> pur; mais un liquide d'une autre préparation donna



voilà bien le caractère du liquide de Wackenröder de donner à l'analyse des résultats quelconques.

A la fin de leur travail les auteurs donnent une table dans laquelle

les réactions des acides polythioniques sont rangées systématiquement; elle a l'avantage d'être le résumé de ce que je viens de montrer dans cette note, savoir que toutes les réactions de l'acide tétrathionique appartiennent au prétendu acide pentathionique, à part l'action des alcalis ou des corps se combinant au soufre qui enlèvent le soufre et nous le présentent comme étant en solution dans l'acide tétrathionique.

### CONCLUSIONS.

De l'ensemble des expériences nouvelles que je viens de faire connaître, ainsi que de celles qui ont été instituées par mes honorables contradicteurs, je crois que je puis déduire qu'aucun des faits que j'avais énoncés dans mon premier travail et qu'aucune des conclusions que j'en avais tirées ne se trouve controuvé. Il demeure constant que jamais on n'a obtenu un pentathionate pur et que le liquide de Wackenröder est un corps qui ne forme pas de sels. Ce n'est donc pas un acide *chimiquement défini*. On connaît des sels de beaucoup d'espèces différentes dont l'acide libre n'existe pas, mais je ne sais pas qu'il existe un acide dont on ne connaisse pas de sel de composition constante. Je donne cette remarque pour ce qu'elle vaut.

Quant à la composition du prétendu acide pentathionique ou de ses sels, on jugera ce qu'il faut en penser après avoir examiné le tableau suivant dans lequel j'ai fait figurer toutes les analyses que je connais de ces corps. Pour l'homogénéité de la représentation, j'ai calculé tous les résultats analytiques de manière à leur faire mettre en évidence immédiate le rapport H<sup>2</sup> : S<sup>n</sup>, soit qu'ils se rapportent à des analyses de sels ou à des analyses de liquides non neutralisés :

Au lieu de H<sup>2</sup> : S<sup>5</sup> = 2 : 5,

les auteurs ci-après ont trouvé :

Wackenröder . . . . .	2 : 4,145	(Ann. de Chimie et de Phys., 1847).
— . . . . .	2 : 5,230	—
— . . . . .	2 : 4,230	—
Ludwig . . . . .	2 : 4,316	(Archiv der Pharmacie, 1847).



Ludwig . . . . .	2 : 5,225	(Archiv der Pharmacie, 1847).
— . . . . .	2 : 4,550	—
— . . . . .	2 : 4,010	—
— . . . . .	2 : 5,000	—
— . . . . .	2 : 4,545	—
— . . . . .	2 : 4,200	—
Lenoir . . . . .	2 : 4,889	(Ann. der Chemie, 1848)
Fordos et Gélis . . . . .	2 : 4,905	—
— . . . . .	2 : 4,510	—
— . . . . .	2 : 4,845	—
— . . . . .	2 : 4,905	—
— . . . . .	2 : 4,930	—
— . . . . .	2 : 3,695	—
— . . . . .	2 : 4,135	—
— . . . . .	2 : 3,505	—
— . . . . .	2 : 4,173	—
F. Kessler . . . . .	2 : 3,400	(Ann. von Pogendorff, 1848).
— . . . . .	2 : 4,540	—
— . . . . .	2 : 4,98	—
— . . . . .	2 : 5,11	—
— . . . . .	2 : 5,14	—
Stingl et Morawsky . . . . .	2 : 4,185	(Journal f. pr. Chemie, 1880).
— . . . . .	2 : 5,146	ou bien en lavant S (voir plus haut).
— . . . . .	2 : 4,600	—
Takamatsu et Smith . . . . .	2 : 3,898	(Journ. of the chemical Soc., 1880).
— . . . . .	2 : 4,950	—
— . . . . .	2 : 4,000	—
— . . . . .	2 : 5,000	—
— . . . . .	2 : 4,640	—
Spring . . . . .	2 : 4,031	(Bull. de l'Acad. de Belgique, 1878).
— . . . . .	2 : 4,033	—
— . . . . .	2 : 3,994	—
— . . . . .	2 : 4,144	—
— . . . . .	2 : 3,981	—
— . . . . .	2 : 4,520	Les analyses suivantes ont été exé-
— . . . . .	2 : 4,680	cutées dans le cours de ce travail.
— . . . . .	2 : 4,35	—
— . . . . .	2 : 4,85	—
— . . . . .	2 : 4,48	—
— . . . . .	2 : 4,75	—
— . . . . .	2 : 4,68	—
— . . . . .	2 : 4,32	—
— . . . . .	2 : 4,91	—
— . . . . .	2 : 4,41	—
— . . . . .	2 : 4,60	—
— . . . . .	2 : 4,58	—
MOYENNE . . . . .	2 : 4,506	

Que déduire de ces résultats disparates? Sur les cinquante analyses, deux fois seulement le rapport 2 : 5 a été obtenu exactement, cinq fois il a été dépassé et quarante-trois fois il n'a pas été atteint. Ai-je été trop loin en disant que l'existence de l'acide pentathionique n'est pas fondée? Si l'on considère la valeur moyenne de ces cinquante analyses, ou le rapport 2 : 4,506, on ne peut pas davantage arriver à une conclusion précise. Ce rapport est juste compris entre  $H^2S^4O^6$  et  $H^2S^5O^6$ ; si, avec une certaine indulgence on y voit la preuve de l'existence de  $H^2S^5O^6$ , on doit, avec la même indulgence, n'y trouver que celle de  $H^2S^4O^6$ . Bref, je le répète, pour toute personne non prévenue, ces faits ne peuvent établir qu'une chose, c'est que le liquide sulfuré qui a passé pour l'acide pentathionique n'était qu'une dissolution, en proportions diverses, du soufre dans l'acide tétrathionique.

J'ajouterai que si des faits nouveaux montraient que la conclusion qu'on doit tirer des faits actuellement connus est erronée, je me rendrais sans hésitation, mais ces faits devront être mieux établis, qu'il me soit permis de le dire, que ceux qu'on a invoqués jusqu'aujourd'hui contre ma manière de voir.