

A l'occasion d'une étude que nous avons faite il y a déjà quelques années, sur la formation de l'acide sulfurique pendant la préparation de l'acide dithionique (1), nous avons constaté que certains corps oxydants ( $MnO^2$ . $Fe^2O^3$ . $Ni^2O^3$ ) agissent différemment sur l'anhydride sulfureux suivant que celui-ci se trouve en solution dans l'eau à l'état de  $SO^2$  ou à l'état hydraté (acide). Dans le premier cas, l'oxydation aboutit plutôt à l'acide sulfurique, tandis que dans le second, elle donne de l'acide dithionique. Nous avons émis l'opinion, à ce propos, que « des corps, tels que l'iode, qui ne fournissent pas d'acide dithionique dans les conditions ordinaires, ni avec l'acide sulfureux, ni avec les sulfites, pourront peut-être en donner si on les emploie dans des conditions où leur pouvoir oxydant se trouve atténué ».

MM. Sokolow et Multschewski ayant fait connaître (2) qu'ils avaient obtenu de l'acide dithionique en employant une solution suffisamment étendue d'iode, nous avons répété leurs expériences en les variant de plusieurs manières, mais nous n'avons jamais pu constater la formation de la moindre trace d'acide dithionique, même en poussant la dilution de l'iode à l'extrême.

Le résultat de nos recherches, accueilli comme l'expression de

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 47, p. 151; 1886.

(2) *Berichte der chem. Gesellschaft*, t. 14, p. 2058; 1881.

la vérité, s'est répandu dans les manuels de chimie. Cependant M. le professeur R. Otto, de Brunswick (1), a cru que la question n'était pas résolue et qu'elle réclamait un contrôle nouveau exercé par une personne *impartiale* (2). Il a donc fait répéter les recherches de MM. Sokolow et Multschewski, dans son laboratoire, par M. A. Holst.

En employant des solutions d'iode dans l'iodure de sodium, de concentrations même assez fortes, variant de 2 à 10 0/0, et en les faisant réagir avec des solutions de sulfite acide de sodium dont le titre s'élevait de 1 à 3 0/0 environ, M. Otto affirme avoir obtenu dans chaque expérience à peu près 20 0/0 de la quantité théoriquement possible de dithionate de sodium.

Ce résultat nous a paru d'autant plus extraordinaire que le rendement en dithionate de sodium semblerait *indépendant*, en quelque sorte, du degré de concentration des réactifs employés.

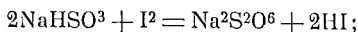
Nous avons tenu à nous assurer, de notre côté, du degré d'exactitude du travail de M. Otto afin de savoir si vraiment nos résultats avaient introduit une erreur dans la science.

Pour doubler le contrôle, nous avons agi indépendamment l'un de l'autre. M. Bourgeois a opéré à Heidelberg, avec la bienveillante autorisation de M. le professeur F. Krafft, et M. Spring a travaillé à Liège.

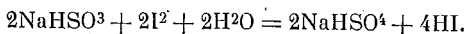
On a répété d'abord, avec la plus grande exactitude, les expériences de M. Otto, en mettant en œuvre des produits absolument purs, et jamais, ni à Heidelberg, ni à Liège, on n'a pu constater la formation de la moindre trace de dithionate de sodium. Il nous paraît superflu d'entrer dans les détails d'exécution de cette partie de notre travail de vérification, car nous nous sommes soumis, point pour point, à la description que M. Otto donne de la manière dont il a opéré.

Malgré l'évidence des résultats obtenus, nous avons tenu à procéder encore à une expérience critère. Voici comment :

Remarquons que si l'iode produisait seulement du dithionate, on devrait écrire :



mais que si l'iode oxyde totalement le sel à l'état de sulfate, la même quantité de sulfite acide réclamerait un poids double d'iode :



(1) *Archiv der Pharmacie*, t. 29, p. 3; 1891.

(2) Von unbetheiligter Seite, *loc. cit.*

Il est très facile de déterminer par les méthodes de l'analyse volumétrique la quantité d'iode *consommée* par un volume donné d'une solution d'un titre connu de sulfite acide de sodium. La facilité avec laquelle on peut faire varier les concentrations engage tout naturellement à multiplier les expériences. Enfin, on remarquera aussi que le rendement en acide dithionique accusé par M. Otto (20 0/0) est d'une grandeur telle qu'il faut exclure d'emblée la possibilité de voir les erreurs inévitables des observations absorber les grandeurs à constater.

Eh bien ! dans tous les essais qui ont été faits, en variant de toutes manières la température et la concentration des réactifs, la quantité d'iode consommée a toujours été exactement égale à ce qu'exigeait une transformation complète du sulfite acide de sodium en sulfate sans production de la moindre trace de dithionate.

La reproduction des données numériques de nos expériences occuperait un grand nombre de pages. On sera d'accord avec nous pour reconnaître que l'importance du sujet ne mérite pas un tel étalage de chiffres, mais il y a mieux encore : l'inutilité de ces données numériques est établie par la littérature chimique elle-même.

L'oxydation des sulfites à l'état de sulfate par l'iode, sans formation de dithionate, est employée depuis longtemps avec succès dans l'analyse chimique. Nous citerons, entre autres mémoires : le travail de Fordos et Gélis (1), où l'on démontre le dosage des sulfites, neutres ou acides, à la suite de leur transformation en sulfate par l'action de l'iode; le célèbre travail de Bunsen (2), qui emploie une solution d'iode dans l'iodure de potassium au dosage *volumétrique* de l'acide sulfureux ou des sulfites, par suite de leur transformation intégrale en sulfates; le travail de Péan de Saint-Gilles sur l'oxydation par l'iode de divers composés du soufre et de l'arsenic (3), où il est établi que seuls les hyposulfites absorbent moins d'iode qu'il n'est nécessaire pour leur transformation en sulfates; le *Traité de chimie analytique* de H. Rose (4), où on recommande d'employer l'iode au lieu du chlore pour l'oxydation des sulfites à l'état de sulfates, etc.

Nous n'avons pas à rechercher à quelles circonstances peut être due l'erreur de M. R. Otto, mais il nous sera permis de le prier de répéter encore une fois ses expériences, et d'en faire connaître

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. 9, p. 105-110; 1843.

(2) *Annalen der Chemie u. Pharmacie*, t. 86, p. 257; 1853.

(3) *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. 57, p. 221; 1859.

(4) Édition française de 1862, p. 278-279. Chez Masson, à Paris.

les résultats, afin que le monde des chimistes puisse savoir s'il doit encore ajouter créance aux travaux de Bunsen, de Fordos et Gélis, de Péan de Saint-Gilles et de Rose sur cette matière.

(Institut chimique de Liège.)

---