Zeitschrift: Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Band: 43 (1917-1918)

Artikel: Un cas de combustion lente
Autor: Wavre, Bernard
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-88607

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

UN CAS DE COMBUSTION LENTE

Autoxydation de quelques dérivés de l'acide thionecarbonique

PAR

BERNARD WAVRE, licencié ès sciences physiques.

INTRODUCTION

Dans leur étude de la combustion lente des thiuréthanes bisubstituées, MM. Billeter et Berthoud furent surpris de ce que des corps analogues à ceux-ci, les dérivés des acides thionecarboniques ne fussent pas autoxydables[1].

M. Billeter, pensant que cette anomalie provenait de la pression de l'oxygène, fit des essais dans ce sens, mais sans succès.

En 1910, Marcel Delépine, dans une série de travaux[2] sur les corps oxyluminescents — qui ne sont autres que nos corps autoxydables — cita parmi ceux-ci les esters thionecarboniques. M. Billeter reprit à nouveau ses essais en opérant cette fois-ci en présence d'autres bases que le carbonate sodique qu'il avait employé jusqu'ici.

L'ammoniaque, qui ne favorise pas l'autoxydation des thiuréthanes, est au contraire nécessaire quand il s'agit des esters thionecarboniques.

M. Billeter, voyant ainsi se rouvrir le chapitre des combustions lentes, nous proposa d'étudier cette question.

---

[1] H. BERTHOUD. *Autoxydation des thiuréthanes aliphatiques bisubstituées.* Thèse, Neuchâtel, 1905, p. 60.

[2] DELÉPINE. *Bull.* (4) VII, pp. 404 et 722.

APERÇU HISTORIQUE

Depuis Schönbein, qui par sa découverte de l'ozone (1840) donna l'impulsion à l'étude de la combustion lente, ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux. On sait que dans les autoxydations, la quantité d'oxygène absorbée est souvent plus grande que celle qui est nécessaire pour former les produits oxygénés. En outre, certaines substances, qui seules ne sont pas ou sont difficilement oxydables, sont entrainées dans la réaction.

Ces phénomènes ont donné lieu à diverses interprétations que l'on peut grouper en deux catégories.

Pour certains savants la molécule d'oxygène se scinde, un des atomes s'unit au corps autoxydable, l'autre qui est « activé », forme le peroxyde.

Pour d'autres, l'oxygène s'ajoute en molécules complètes ; c'est cette dernière interprétation qui est le plus généralement admise.

Schönbein voyait dans l'autoxydation une scission de l'oxygène en ozone, chargé négativement, et en antozone, de charge positive. Cette dernière s'unissait à l'eau pour donner l'eau oxygénée, tandis que la forme négative formait l'oxyde du corps considéré.

Brodie donne une interprétation semblable en admettant, comme Clausius, que l'oxygène est formé de deux atomes doués de charges électriques contraires.

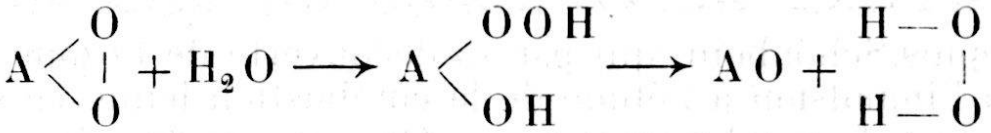
Van't Hoff a repris cette théorie en y introduisant les notions modernes. Pour lui l'oxygène agit à l'état demi-dissocié (—O—O—). Par là ce savant se rapproche du second groupe, dont les principaux représentants sont Traube, Engler, Wild et Weissberg, pour n'en citer que quelques-uns.

Tandis que Traube ne conçoit que les autoxydations en présence d'eau, où l'oxygène s'additionne à l'hydrogène de ce corps, d'après le schéma bien connu :

$$Zn + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \longrightarrow Zn(OH)_2 + H_2O_2$$

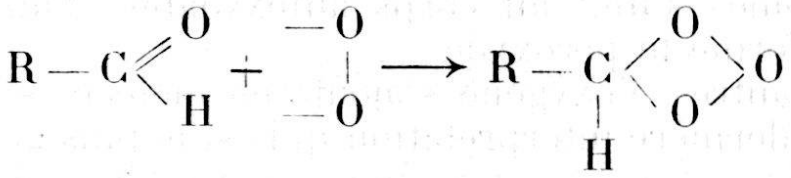
Les autres, se basant sur de nombreuses vérifications expérimentales, donnent une interprétation beaucoup plus générale du phénomène. L'oxygène agit en complexe non saturé, « dissocié », suivant leur expression, et ce complexe s'additionne à l'« autoxydeur » pour former un peroxyde qui n'est

pas nécessairement l'eau oxygénée. Au contraire, cette dernière n'est souvent qu'un produit secondaire, provenant de la saponification du peroxyde.

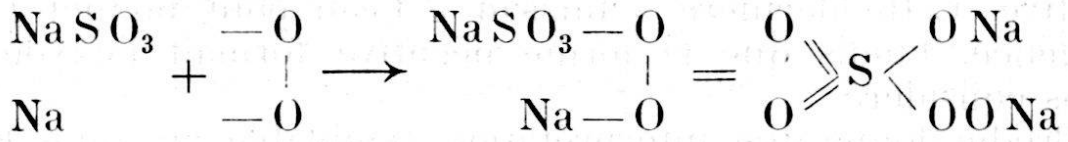


(Saponification partielle)

Pour qu'un corps soit autoxydable, il faut donc qu'il présente des propriétés d'addition, qu'il soit *dissocié*, et par là ces auteurs entendent la faculté de former un système non saturé [1]. Ainsi, par exemple, pour une aldéhyde cette dissociation réside dans la mobilité que présente la double liaison qui lie l'oxygène au carbone :



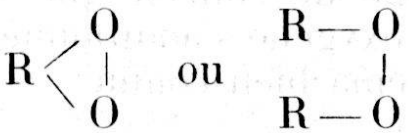
Tandis que pour le sulfite de sodium elle n'est autre que la dissociation électrolytique :



Sel sodique de l'acide de caro.

Engler et Weissberg en déduisent la loi : « Sans dissociation, pas d'autoxydation » [2].

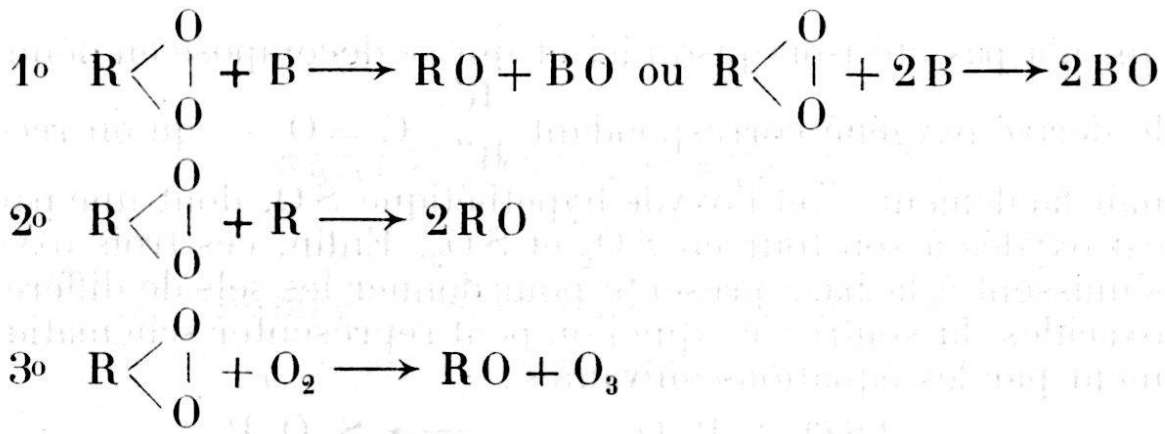
Suivant la manière dont se passe le phénomène, ces auteurs distinguent les autoxydations *directes* et *indirectes*. Dans les premières, c'est le corps autoxydable lui-même qui additionne l'oxygène pour former un *peroxyde* ou *moloxyde* de la forme :



Ce peroxyde peut céder tout ou partie de son oxygène à un autre corps dit *accepteur*, qui peut aussi bien être l'autoxydeur lui-même ou l'oxygène (dans ce dernier cas il y a formation d'ozone) :

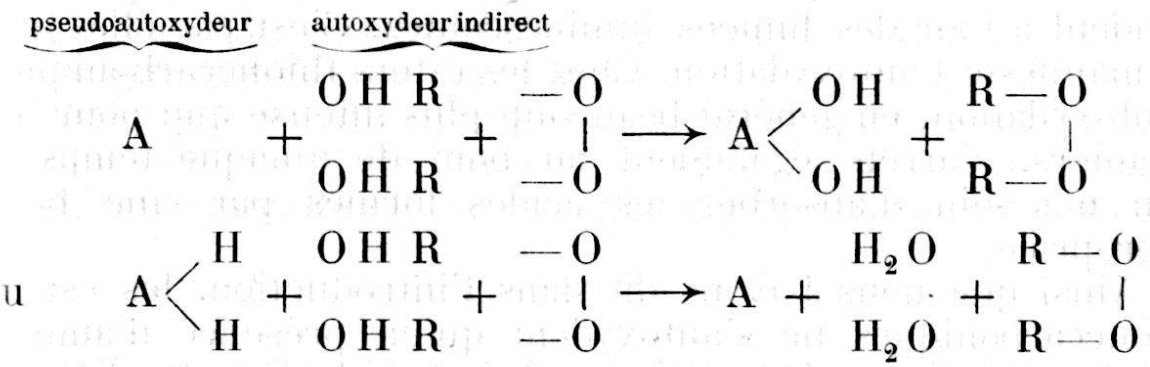
[1] Engler et Weissberg. *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation*. S. 49.

[2] Engler et Weissberg. *Loc. cit.*, S. 49



Dans les autoxydations indirectes, par contre, la substance occasionnant l'autoxydation n'additionne pas elle-même l'oxygène, mais elle dispose d'un second corps au moyen duquel elle forme le produit capable d'additionner l'oxygène. Engler et Weissberg[1] nomment le premier *pseudoautoxydeur* et le nouveau corps formé l'*autoxydeur indirect*.

Ces autoxydations se font suivant le schéma :



Les autoxydations « humides », les seules possibles pour Traube, se rattachent donc à cette dernière catégorie, en remplaçant dans le schéma ci-dessus R par H.

Les corps que nous avons étudiés sont bien des autoxydeurs directs ; leur pouvoir additif provient de la double liaison $S=C\langle$. Delépine a constaté que seuls les dérivés thionés contenant ce groupe sont autoxydables, d'où il déduit que $S=C\langle$ est nécessaire et suffisant[2]. L'oxygène s'additionne pour former en première phase le peroxyde $\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} O-O \\ | \quad\; | \\ C-S \end{matrix}$, corps

[1] Engler et Weissberg. *Loc. cit.*, S. 93.

[2] Delépine. *Bull.* XI, p. 576. Cet auteur a même constaté qu'il suffit d'avoir un atome de soufre uni par double liaison à un autre élément pour avoir un corps autoxydable.

Il a constaté l'autoxydabilité de combinaisons $S=P\langle\!\langle$ telles $S=PCl_3$ etc.

qui n'a pas été isolé jusqu'ici et qui se décompose en donnant le dérivé oxygéné correspondant $\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>C=O$ — qu'on reconnait facilement — et l'oxyde hypothétique SO, dont une partie est oxydée à son tour en SO_2 et SO_3. Enfin, ces trois oxydes s'unissent à la base présente pour donner les sels de différents oxacides du soufre ; ce que l'on peut représenter schématiquement par les équations suivantes :

$$2SO + R_2O \longrightarrow S_2O_3R_2$$
$$SO_2 + R_2O \longrightarrow SO_3R_2$$
$$SO + 2SO_2 + R_2O \longrightarrow S_3O_6R_2$$
$$3SO + SO_2 + R_2O \longrightarrow S_4O_6R_2$$
$$5SO + R_2O \longrightarrow S_5O_6R_2$$
$$SO_3 + R_2O \longrightarrow SO_4R_2.$$

Comme les thiuréthanes, les esters thionecarboniques répandent à l'air des fumées luminescentes. C'est par elles que se manifeste l'autoxydation. Chez les esters thionecarboniques l'autoxydation, en général beaucoup plus intense que pour les premiers, s'arrête également au bout de quelque temps si l'on n'a soin d'absorber les acides formés par une base appropriée.

Ainsi que nous l'avons dit dans l'introduction, les esters thionecarboniques ne s'autoxydent qu'en présence d'ammoniaque et pas en présence des carbonates alcalins, tandis que c'est l'inverse qui a lieu pour les thiuréthanes. Nous n'avons pas trouvé d'interprétation satisfaisante de cette différence.

Les acides formés se composent en majeure partie d'acide sulfurique ; on peut constater, en outre, des quantités moindres des acides thiosulfurique, sulfureux et trithionique. Les produits de saponification, dûs à l'ammoniaque, souvent entraînés dans la réaction, gênent les titrages. Il n'a ainsi pas toujours été possible de donner une composition quantitative exacte des acides formés. Nous reviendrons sur ce sujet dans la partie expérimentale.

Les corps étudiés dans le présent travail sont : le xanthogénate d'éthyle, qui a servi aux principales expériences ; le méthylxanthogénate de méthyle ; le thionecarbonate d'éthyle ; le thionecarbonate de méthyle ; les chlorothionecarbonates d'éthyle et de méthyle et le thiophosgène.

Ainsi que l'a constaté Delépine, l'autoxydabilité décroit à mesure que l'on avance dans la série [1].

[1] Delépine. *Bull.* VII, p. 404.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Substances employées et préparation des esters thionecarboniques.

Perchlorméthylmercaptan. — Nous avons préparé ce corps, dont nous avions besoin pour obtenir le thiophosgène, d'après la méthode de Klason (D R P 83124. B. XXVIII. R 942). Une molécule de sulfure de carbone est additionnée à froid de trois molécules de chlore suivant l'équation :

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow SCl_2 + CSCl_4$$

Le perchlorméthylmercaptan est séparé du dichlorure de soufre par distillation dans le vide.

Cette quantité de chlore est avantageuse car il ne se forme ainsi à côté de $CSCl_4$ que du SCl_2. On peut évidemment employer moins de chlore, soit par exemple réaliser l'équation

$$2CS_2 + 5Cl_2 \longrightarrow 2CSCl_4 + S_2Cl_2$$

Dans ce cas, la distillation fractionnée est difficile, le S_2Cl_2 bouillant à 138 et le $CSCl_4$ à 147°, il faut alors détruire le chlorure de soufre par l'eau.

Le rendement obtenu par la première méthode est d'environ 60 %, il n'est que de 30-40 % pour la seconde.

Thiophosgène. — Il a été préparé en réduisant le perchlorméthylmercaptan par le chlorure stanneux, d'après la méthode Billeter et Strohl (B. XXI, 102). L'opération se fait le plus avantageusement en ajoutant par petites portions la solution de chlorure stanneux (densité 1.6) au perchlorméthylmercaptan se trouvant dans un entonnoir à séparation. Lorsqu'une nouvelle adjonction de chlorure stanneux ne produit plus d'élévation de température, la réaction est terminée. On sépare les deux couches, on lave, sèche sur du chlorure de calcium, et on rectifie par distillation dans une atmosphère d'acide carbonique.

Nous avons eu des rendements de 80-90 %.

Les méthyl et éthylxanthogénates de potassium ont été obtenus en mélangeant à froid du sulfure de carbone à une solution concentrée de potasse caustique dans l'alcool absolu.

Méthylxanthogénate de méthyle et éthylxanthogénate d'éthyle.

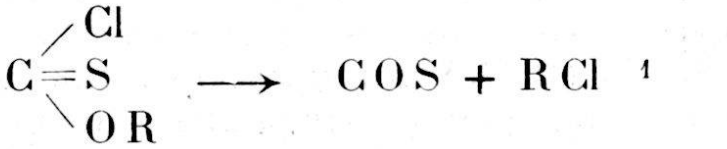
Une molécule de xanthogénate de potassium et une molécule d'halogène alcoyle sont chauffées au bain marie dans un ballon muni d'un réfrigérant. Lorsque aucune condensation ne se fait plus dans le réfrigérant, la réaction est terminée, ce qui a lieu au bout de vingt-quatre heures. La masse est épuisée par l'éther, le dissolvant est ensuite chassé par distillation au bain marie et le résidu rectifié par distillation dans le vide. Nous avons obtenu le premier au moyen d'iodure de méthyle et le second au moyen de bromure d'éthyle. Le rendement dans les deux cas a été de 60 %.

Les chlorothionecarbonates de méthyle et d'éthyle ont été préparés en faisant agir l'alcool absolu correspondant, en excès sur du thiophosgène, ainsi que Delépine le décrit (*Bull.*, IX, 901).

Nous avons obtenu nos meilleurs résultats en faisant couler lentement quatre molécules d'alcool dans une de thiophosgène. Ce dernier se trouve dans un ballon rempli d'acide carbonique et refroidi par de l'eau courante. Le mélange est laissé deux à trois jours à lui-même, à température basse, dans une atmosphère d'acide carbonique et dans l'obscurité. La couleur du thiophosgène a alors presque complètement disparu ; on ajoute un volume d'éther, puis en refroidissant, un volume d'eau ; on sépare à l'entonnoir et, après séchage sur du chlorure de calcium, on distille dans l'acide carbonique et dans l'obscurité.

Le rendement est de 50-55 %.

Il faut éviter autant que possible l'action de la lumière, on sait qn'elle favorise la décomposition de ces esters suivant l'équation :



[1]

Les thionecarbonates de méthyle et d'éthyle s'obtiennent de la manière suivante : le chlorothionecarbonate correspondant est dissout dans environ deux fois son poids d'éther absolu et la solution placée dans un cylindre dans lequel circule un lent courant d'hydrogène. On introduit peu à peu l'alcoolate de sodium sec, finement pulvérisé, en ayant soin que la température ne s'élève pas trop. Lorsque la solution a une réaction

[1] Delépine. *Bull.* IX, 901.

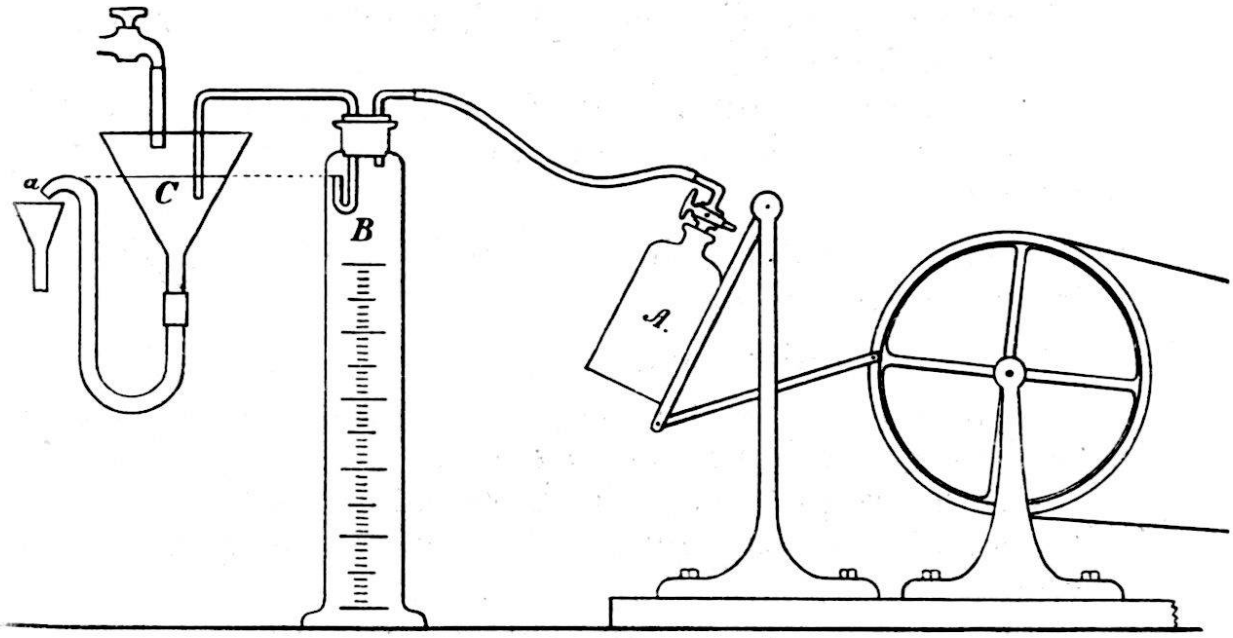
alcaline, on dissout le chlorure de sodium dans un peu d'eau, puis on neutralise exactement avec de l'acide chlorhydrique. On sépare à l'entonnoir, puis, après avoir épuisé la solution aqueuse par de l'éther, on distille dans une atmosphère d'acide carbonique. Le rendement est d'environ 50 %.

$C{=}S\,(OCH_3)_2$ bout à 118° et $C{=}S\,(OC_2H_5)_2$ à 157-158°

Un essai de préparation de ces esters à partir du thiophosgène snr l'alcoolate a complètement échoué.

2. Mode opératoire.

L'appareil dont nous nous sommes servis est celui employé par MM. Berthoud et Pistorius.



Il se compose d'un flacon tubulé A d'environ 300 cm³ muni d'un robinet à 3 voies et relié par un tube de caoutchouc à un cylindre gradué contenant l'oxygène. La pression du gaz est maintenue constante au moyen d'un syphon dont l'extrémité B pénétre dans le cylindre et dont l'autre C plonge dans un entonnoir constamment rempli d'eau au même niveau que B. L'oxygène est donc remplacé au fur et à mesure par de l'eau. La substance à autoxyder, contenue dans une ampoule de verre mince, est introduite dans le flacon avec la quantité d'ammoniaque nécessaire, puis, on fait le vide dans le flacon, on le relie au cylindre et en ouvrant le robinet, le flacon se remplit d'oxygène, ce qui, en même temps, amorce le syphon.

Le flacon est fixé sur la machine à secouer et celle-ci mise en mouvement. Dès que l'ampoule se brise, d'épaisses fumées manifestent le commencement de l'autoxydation. Par des lectures fréquentes, on apprécie l'oxygène absorbé dans un temps déterminé et l'opération est terminée quand il n'y a plus d'absorption, ce qui coïncide avec la disparition des fumées. Le liquide est alors transvasé exactement dans un entonnoir à séparation et secoué avec du tétrachlorure de carbone pour extraire les substances organiques. Les produits inorganiques sont étudiés dans la solution aqueuse, tandis que par distillation, on sépare la substance organique de son dissolvant.

La *solution aqueuse* était soumise tout d'abord à un examen qualitatif que nous effectuions d'après le tableau suivant.

1. La solution est acidifiée par l'acide sulfurique :

   Précipité blanc de soufre et odeur de SO_2 : *thiosulfate et polythionates* (à froid S_2O_3'', à chaud après quelque temps seulement S_xO_6'').

   En l'absence du précipité de soufre, odeur de SO_2 confirmer en ajoutant du zinc : dégagement de SH_2 : *sulfite.*

2. Nitroprusiate de sodium (en présence de SO_4Zn) coloration rouge : *sulfite.*

3. Cl_2Ba en solution neutre.

   a) précipité (SO_4Ba, SO_3Ba, S_2O_3Ba) ; il est traité par ClH dilué ; résidu blanc : *sulfate.*

   (Le soufre provenant du thiosulfate se reconnait à côté du sulfate de baryum en le faisant s'agglomérer par ébullition.)

   b) solution ; elle est chauffée à l'ébullition.

   Un précipité immédiat décèle le *trithionate*, un précipité se formant beaucoup plus lentement ou mieux, en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'iode décèle le *tétrathionate.*

Pour reconnaître l'un à côté de l'autre, traiter par l'iode à chaud et titrer ensuite l'acide formé (voir plus loin dans les titrages par l'iode).

Le chlorure et le thiocyanate, qui peuvent se trouver comme produits de saponification, sont recherchés par les réactions habituelles.

En l'absence de thiocyanate, on peut confirmer la présence du thiosulfate au moyen du chlorure ferrique.

En ajoutant à la solution neutre une goutte de chlorure ferrique, elle prend une coloration violette intense, qui disparait ensuite. ($2S_2O_3Na_2 + 2Cl_3Fe = 2ClNa + Cl_2Fe + S_4O_6Na_2$)[1].

Si à ce moment-là on ajoute du thiocyanate de potassium, il ne se produit donc pas la coloration rouge sang, puisque $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ a été réduit en $Fe^{\cdot\cdot}$, mais une goutte de solution de nitrite produit cette coloration. Cette réaction est extrêmement sensible.

On peut aussi, — en l'absence de thiocyanate — reconnaître le thiosulfate et les polythionates[2] en chauffant leur solution avec de la soude caustique et du cyanure de potassium. Il se forme ainsi du thiocyanate qu'on reconnait en ajoutant du chlorure ferrique après acidification.

Essais quantitatifs. — On titre d'abord l'excès d'ammoniaque, puis, dans le même échantillon, l'ammoniaque totale, — pour s'assurer qu'il n'en a pas été perdu. — Après avoir ajouté de la soude caustique, on distille l'ammoniaque ainsi mise en liberté, et on la reçoit dans une quantité connue d'acide sulfurique dont on titre l'excès.

Nous faisons ensuite un dosage que nous appelons soufre total. Une partie de la solution est traitée par du brôme, dont on chasse l'excès au bain-marie, puis le sulfate formé est dosé sous forme de sel de baryum. Nous avons ainsi la totalité du soufre contenu dans les sels et par là même la quantité de substance autoxydée.

Suivant les résultats de l'essai qualitatif nous faisions encore les déterminations suivantes : le sulfite et le thiosulfate étaient titrés par la méthode de M. Billeter, telle que l'a décrite M. Berthoud[3], soit la somme des deux par l'iode, et le sulfite par le bisulfure de potassium. Le trithionate, qui se trouve parfois dans nos solutions, est titré par l'iode dans la solution où a agi le bisulfure, ou mieux par dosage sous forme de sulfate de baryum, avec le sulfate déja existant, après avoir éliminé le sulfite et le thiosulfate. Nous reviendrons plus en détail dans la suite sur ces dosages.

Dans bien des cas, malheureusement, les titrations ont été troublées par des matières organiques qui ne sont pas éliminées par le tétrachlorure de carbone, et nous avons dû nous borner à un essai qualitatif.

[1] Treadwell. *Chim. analyt.*, éd. fr. I, p. 378.

[2] Treadwell indique cette réaction pour les thiosulfates. *Loc. cit.*, p. 379.

[3] Berthoud. Thèse, p. 41.

Autoxydation du xanthogénate d'éthyle.

Il a été fait en tout vingt-quatre essais avec ce corps (voir tableau I). Il s'agissait en premier lieu de déterminer les conditions les plus favorables à l'autoxydation. En essayant par hasard avec une solution d'ammoniaqne double normale, à raison de quatre équivalents par molécule de xanthogénate, nous avons été frappés de ce que la réaction n'était pas complète. Tandis que la diméthylxanthogénamide s'autoxyde presque quantitativement, nous n'arrivons dans notre cas qu'à transformer les 60 % environ.

En faisant varier la quantité, puis la concentration de l'ammoniaque, on constate qu'un grand excès de cette dernière, de même qu'une forte concentration nuisent à l'autoxydation, le xanthogénate étant en partie saponifié par l'ammoniaque. En vue de diminuer cette réaction secondaire, nous avons essayé d'introduire l'ammoniaque peu à peu, ce qui correspond à une faible concentration, mais sans avoir l'inconvénient d'un trop grand volume. Dans le but de faire cette introduction automatiquement, nous avons essayé le mélange d'un sel ammoniacal et d'une base faible. Ainsi des essais furent tentés, mais sans succès, avec du carbonate de sodium, de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de zinc, mais la réaction est presque nulle. Nous avons également essayé, mais sans succès, d'ajouter à la solution ammoniacale du chlorure d'ammonium dans le but de diminuer la concentration des hydroxylions. Un essai avec de la diméthylamine n'a donné aucun résultat; de même en essayant de diluer le xanthogénate dans du tétrachlorure de carbone.

C'est une solution d'ammoniaque décinormale qui convient le mieux, mais pour éviter une trop grande dilution, qui nuit aux titrages, nous nous sommes arrêtés à une solution normale à raison de deux équivalents par molécule de xanthogénate. On est ainsi sûr que la quantité de base est suffisante, puisque pour un atome de soufre, il ne peut pas se former plus de deux équivalents d'acide.

Malgré cela, pas plus des 60-70 % du xanthogénate n'étaient autoxydés. L'ammoniaque diluée, en diminuant considérablement l'hydrolyse, ralentit également l'autoxydation au point de la rendre pratiquement nulle après quelques instants. Il est curieux de constater que là où la saponification est forte, il y a également une grande quantité d'oxygène absorbé. Tandis

que les titrages révèlent la formation presqu'exclusive d'acide sulfurique (90 % environ), ce qui ne nécessite en tout que quatre atomes d'oxygène ($>C=S + 4O \longrightarrow >CO + SO_3$), nous en avons jusqu'à 11.9 d'absorbés. Il faut donc admettre que les produits de la saponification sont entraînés dans l'autoxydation. Nous avons constaté entre autres la présence d'aldéhyde acétique[1], qui provient évidemment de l'oxydation de l'alcool produit par l'hydrolyse du xanthogénate. Or l'alcool, traité dans les mêmes conditions, n'absorbe pas l'oxygène. Nous sommes ici en présence de ce qu'Engler et Weissberg nomment un accepteur[2]. Le tableau n° II nous montre que la quantité d'oxygène absorbé par les produits de saponification est relativement constante. Le tableau n'est qu'approximatif puisqu'il admet la formation exclusive de sulfate et que tout le xanthogénate soit ou autoxydé ou saponifié. Il nous prouve cependant que les produits d'hydrolyse sont autoxydés et il explique ces écarts dans la quantité d'oxygène absorbé. Si dans les opérations, dans lesquelles la saponification a été faible, l'autoxydation n'est pas plus complète, cela tient à la raison émise plus haut concernant les solutions diluées. Il faut remarquer spécialement dans ce tableau les trois premières opérations, où les nos 1 et 2 diffèrent considérablement de la troisième opération et où cependant l'oxygène absorbé par les produits de saponification est constant. L'autoxydation du xanthogénate d'éthyle donne donc presque uniquement de l'acide sulfurique, de 80-90 %, ce qui est confirmé par la neutralisation de deux équivalents d'ammoniaque. A côté de cela il se trouve des traces de sulfite et thiosulfate, mais cependant pas suffisamment pour combler la différence entre le soufre total et le dosage direct du sulfate. Cela provient de la formation de mercaptan qui est oxydé par le brôme en acide sulfurique, tandis qu'il disparaît dans le dosage direct du sulfate en acidifiant et en évaporant. Pour nous assurer de la formation de mercaptan dans l'hydrolyse du xanthogénate, nous avons traité celui-ci par de l'ammoniaque, dans des conditions analogues à celles réalisées dans les autoxydations, — sauf naturellement l'introduction d'oxygène.

Il se forme effectivement dans ces conditions du mercaptan, reconnaissable à l'odeur, puis, comme dans le cas cité ci-dessous, par la formation de mercaptide de plomb. Le même

[1] L'aldéhyde acétique a été constatée par la réaction bien connue du miroir d'argent et par la formation d'iodoforme en traitant la solution alcaline par l'iode.

[2] Engler et Weissberg. *Loc. cit.*, p. 40.

essai a été effectué, qualitativement dans une solution provenant d'une autoxydation.

Quant au produit organique, il est bien comme on pouvait s'y attendre, le thiolcarbonate d'éthyle $C{=}O\begin{cases}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{cases}$ qui bout à 155° (Beilstein, III. Auflage. I. 883: 156-7).

D'après cet ouvrage, ce corps, chauffé avec la potasse alcoolique se décompose de la façon suivante :

$$C{=}O\begin{cases}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{cases} + 2KOH \longrightarrow CO_3K_2 + C_2H_5OH + C_2H_5SH$$

Cette réaction a été effectuée en chauffant dans une éprouvette scellée, au bain marie à 70°, une partie du produit avec un excès de potasse alcoolique. Le mercaptan fut ensuite distillé et reçu dans un peu d'alcool puis précipité par une solution alcoolique d'acétate de plomb. Pour s'assurer que le précipité était bien du mercaptide de plomb, une portion du précipité, séchée sur du pentoxyde de phosphore, fut transformée en sulfate de plomb et pesée. Auparavant cette méthode avait été essayée avec du mercaptan pur.

	Avec le mercaptan pur :	Avec le mercaptan provenant du $O{=}C\begin{cases}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{cases}$	
		I	II
Poids du mercaptide de plomb :	gr. 0,2059	gr. 0,1667	gr. 0,2106
» sulfate de plomb :	» 0,1872	» 0,1534	» 0,1936
théorie :	» 0,1896	» 0,1533	» 0,1940

Vitesse de la réaction. — L'autoxydation des esters thiocarboniques est beaucoup plus rapide que celle des thiuréthanes ; elle est toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur. La vitesse croit au début, — probablement par suite d'une catalyse — puis, après avoir atteint un maximum, redescend brusquement pour enfin décroître progressivement.

Considérant que la vitesse variait irrégulièrement même pour deux autoxydations semblables, nous avons pensé que

cela provenait du volume du flacon. A cet effet il a été conduit trois opérations avec des quantités identiques, et dans les mêmes conditions sauf le volume réservé à la phase gazeuse. Les résultats sont identiques quant au pour cent de xanthogénate autoxydé et aux produits formés. Dans le tableau III et les graphiques 1 et 2 on voit que dans l'essai α la vitesse atteint son maximum entre les minutes 5 et 10; dans β entre 3 et 4; et dans γ entre 2 et 3. Le fait qu'il n'existe pas de rapport simple entre le volume réservé à la phase gazeuse et la vitesse de la réaction, provient de ce que la surface de contact, et par conséquent la vitesse de vaporisation n'est pas nécessairement proportionnelle au volume. Cette expérience ne prouve cependant pas que l'autoxydation se fasse à la phase gazeuse, la question de la surface de contact pouvant tout aussi bien s'appliquer à la vitesse de dissolution de l'oxygène.

Tableau I

No	Xanthogénate d'éthyle — Millimolécules employées	Millimolécules autoxydées	% autoxydé	Base employée et concentration	Equivalents d'alcali par molécule de xanthogénate	Oxygène — Milliatomes absorbés	Atomes par molécule de xanthogén. autoxydé	Durée en minutes	Remarques
1	22.05	14.01	63.56	NH_3 2n	4	86.55	6.17	14	
2	24.40	15.31	62.74	NH_3 2n	4	96.89	6.32	19	
3	28.34	9.22	32.54	NH_3 2n	6	109.77	11.90	28	
4	21.00	11.78	56.09	NH_3 2n	2	69.44	5.89	16	
5	16.78	10.71	63.82	NH_3 3.7n	2	59.99	5.60	15	
6	13.85	7.17	51.79	$CO_3(NH_4)_2 + CO_3Na_2$	4	31.99	4.46	40	
7	11.99	6.56	54.75	$CO_3(NH_4)_2$ 1.5n $+ CO_3Na_2$	4	22.62	3.45	—	
8	2.94	1.68	56.99	NH_3 3.7n	2	12.26	7.32	15	Ajouté 1 gr. $ClNH_4$
9	4.23	2.22	52.57	$CO_3(NH_4)_2$ 1.5n $+ CO_3Na_2$	4	7.69	3.46	25	Quantités équivalentes des deux bases.
10	4.17	1.62	39.00	NH_3 2n	2	11.47	7.08	65	Dilué le xanthogénate dans du tétrachlorure de carbone
11	5.49	2.38	43.40	NH_3 8.5n	2	19.12	8.03	20	
12	6.81	4.08	59.97	NH_3 2n	2	22.34	5.47	20	Introduit l'NH_3 peu à peu.
13	8.82	6.13	69.60	NH_3 2n	4	33.90	5.53	130	Id.
14	4.02	—	—	$(CH_3)_2NH \frac{n}{1}$	2	—	—	—	Aucune absorption.
15	9.71	5.96	61.30	$NH_3 \frac{n}{1}$	2	33.92	5.69	20	
16	7.63	4.95	64.85	$NH_3 \frac{n}{10}$	2	20.78	4.20	50	
17	7.80	3.77	48.40	$ClNH_4$ 2n $+ MgO$	2	20.54	5.45	75	
18	9.08	4.54	50.00		2	24.37	5.36	65	
19	11.12	6.35	57.10		4	37.40	5.90	75	
20	13.00	—	—	$ClNH_4 + ZnO$	4	—	—	—	Aucune absorption.
21	14.49	8.04	55.50	$NH_3 \frac{n}{10}$	2	37.22	4.63	170	Flacon très rempli.
22	10.152	6.991	68.87	$NH_3 \frac{n}{1}$	2	33.31	4.77	90	
23	10.158	6.900	68.91	$NH_3 \frac{n}{1}$	2	33.67	4.73	55	
24	10.197	7.047	69.12	$NH_3 \frac{n}{1}$	2	35.46	5.03	45	

Tableau II

	POUR UNE MOLÉCULE DE XANTHOGÉNATE EMPLOYÉE					
			nombre d'atomes d'oxygène absorbés			
	autoxydé (par dosage) a	saponifié (par différence)	TOTAL (mesuré) b	par le xanthogénate 4a	par les produits de saponification b-4a	par molécule de xanthogénate saponifié
1	0.6356	0.3644	3.93	2.54	1.39	3.82
2	0.6274	0.3726	3.97	2.51	1.46	3.92
3	0.3254	0.6746	3.87	1.30	2.57	3.81
11	0.4340	0.5660	3.48	1.74	1.74	3.07
13	0.6960	0.3040	3.84	2.78	1.06	3.50
15	0.6130	0.3870	3.49	2.45	1.04	2.70
16	0.6485	0.3515	2.72	2.59	0.13	0.36
19	0.5710	0.4290	3.37	2.28	1.09	2.55
21	0.5550	0.4450	2.57	2.22	0.35	0.78

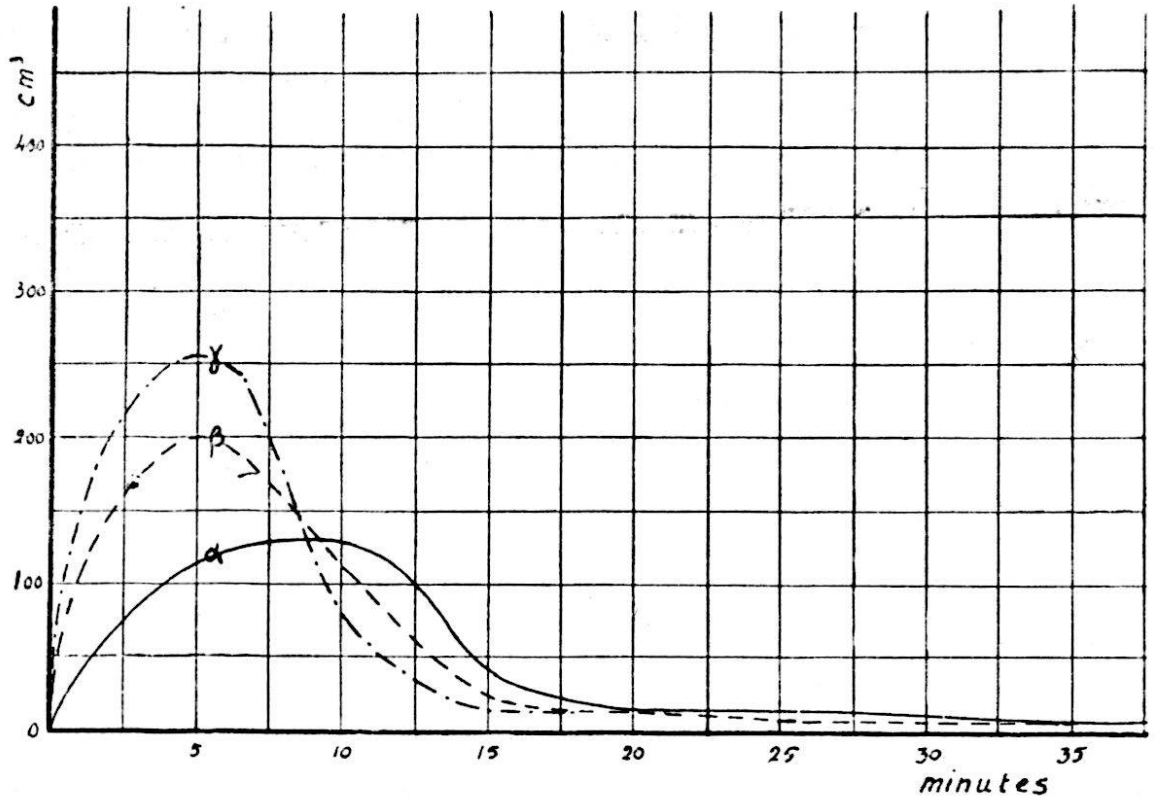
Tableau III

	α	β	γ
Volume de la phase gazeuse	50 cm³	110 cm³	190 cm³
Millimolécules de xanthogénate	10.152	10.158	10.197
Temps en minutes	Volume d'oxygène absorbé cm³ à 0° et 760 mm		
5	114.2	201.7	255.8
10	131.7	114.0	79.4
15	43.9	26.3	17.6
20	17.6	17.5	17.6
25	17.6	8.8	8.8
30	8.8	—	—
35	8.8	8.8	8.8
45	8.8	—	après complet refroidissem.
60	8.8	—	8.8
80	8.8	—	—
100	4.4	—	—
Volume total	373.4	377.1	396.8
Xanthogénate autoxydé	68.87 %	68.90 %	69.12 %

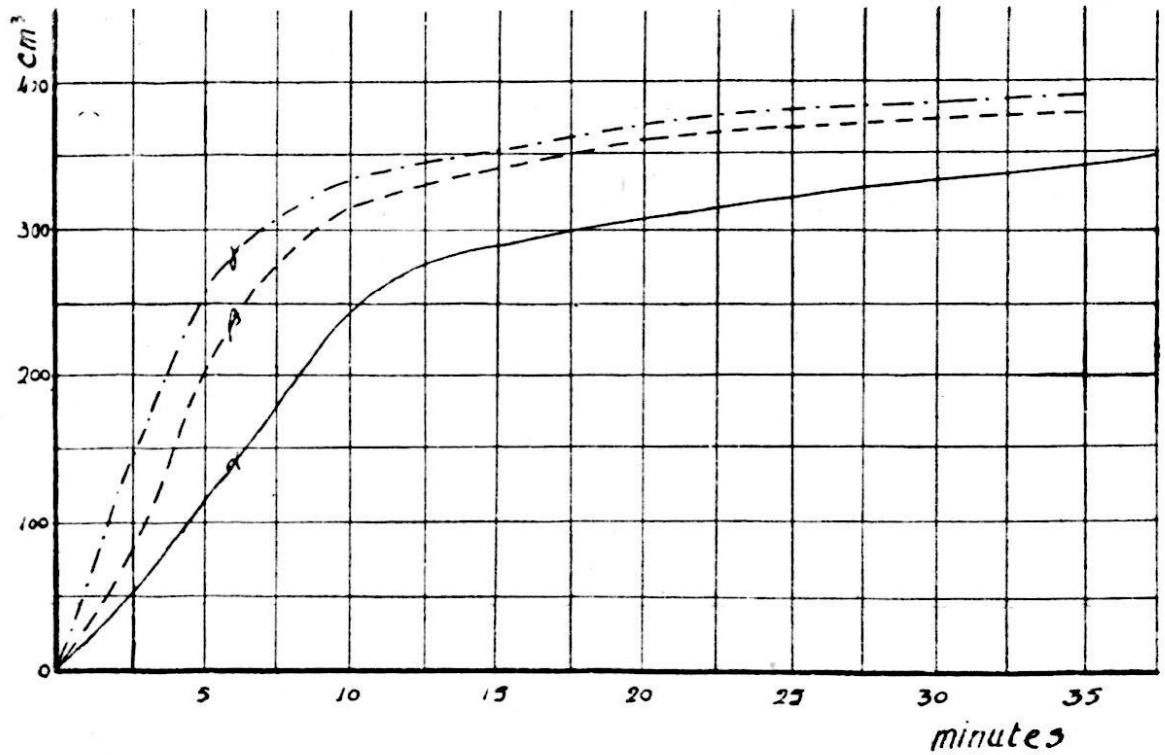
Détail de la marche de la réaction pendant les dix premières minutes

Temps	Volume absorbé cm³ à 0° et 760 mm			
	β		γ	
1	26.3	201.7	52.9	255.8
2	35.2		61.7	
3	43.8		61.7	
4	52.6		44.2	
5	43.8		35.3	
6	39.6	114.0	30.9	79.2
7	30.7		13.2	
8	17.5		13.2	
9	13.1		13.2	
10	13.1		8.9	

Graphique I



Graphique II



Remarque : Le graphique n° I représente le volume d'oxygène absorbé par unité de temps, c'est donc la courbe de la vitesse. Le graphique n° II, par contre, nous montre le volume total absorbé à un moment donné.

Autoxydation du méthylxanthogénate de méthyle.

Nous avons opéré pour ce corps dans les conditions qui s'étaient montrées les meilleures pour le xanthogénate d'éthyle, soit avec des solutions d'ammoniaque décinormales, puis normales, cette dernière afin d'éviter les trop grandes dilutions.

La première chose qui frappe dans ces autoxydations, c'est la vitesse de la réaction, qui est beaucoup plus grande que dans le cas du dérivé éthylique. Ce fait avait du reste déjà été observé pour les thiuréthanes[1]; ainsi, comme nous l'avons dit plus haut, plus on avance dans la série, plus la vitesse de l'autoxydation est lente. Dans le tableau 4 et le graphique 3, nous avons mis en parallèle une autoxydation de $C{=}S{<}^{OCH_3}_{SCH_3}$ avec une de $C{=}S{<}^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$. Les conditions sont assez semblables pour que l'influence du volume de la phase gazeuse n'entre pas en ligne de compte. Les deux opérations sont faites en présence d'ammoniaque décinormale, à raison de deux équivalents par molécule. Les volumes d'oxygène sont rapportés au volume total absorbé.

L'autoxydation du méthylxanthogénate de méthyle étant plus rapide, est par ce fait même plus complète. Les 80-85 % de la substance sont généralement autoxydés.

A côté de l'acide sulfurique, il se forme des quantités notables des acides sulfureux, thiosulfurique et trithionique. Les dosages sont également rendus difficiles par la présence de toutes sortes de combinaisons organiques dont nous parlerons plus loin.

Nous avons cependant obtenu dans deux cas des dosages suffisamment exacts pour donner une idée de la composition de la solution. (Voir le détail du titrage p. 138.)

% de soufre transformé en :	I	II
Sulfite :	7.4	9.6
Thiosulfate :	32.1	10.6
Trithionate :	26.1	31.3
Sulfate :	34.3	48.5

[1] BERTHOUD. *Loc. cit.*, p. 61.

Comme on le voit, les quantités des différents acides formés sont loin d'être constantes d'une opération à l'autre. Dans ces deux autoxydations, le seul facteur qui ait été modifié est le volume de la phase gazeuse et par conséquent la vitesse de la réaction. La seconde a été la plus rapide.

Une autoxydation de $C{=}S{<}^{OCH_3}_{SCH_3}$ a été faite en présence d'un grand excès d'ammoniaque pour favoriser la saponification et examiner les produits formés.

Comme dans le cas du dérivé éthylique, il se forme de l'aldéhyde par oxydation de l'alcool provenant de l'hydrolyse. Ici l'aldéhyde agit sur l'ammoniaque avec formation d'hexaméthylènetétramine dont la présence fut constatée en évaporant à sec une certaine quantité de la solution, puis en mélangeant le résidu avec de l'acide salicylique et enfin en chauffant le tout avec de l'acide sulfurique, il se produit une coloration rouge qui décèle l'hexaméthylènetétramine[1]. A côté de cela il se forme également des traces de mercaptan, décelées comme précédemment pour le dérivé éthylique.

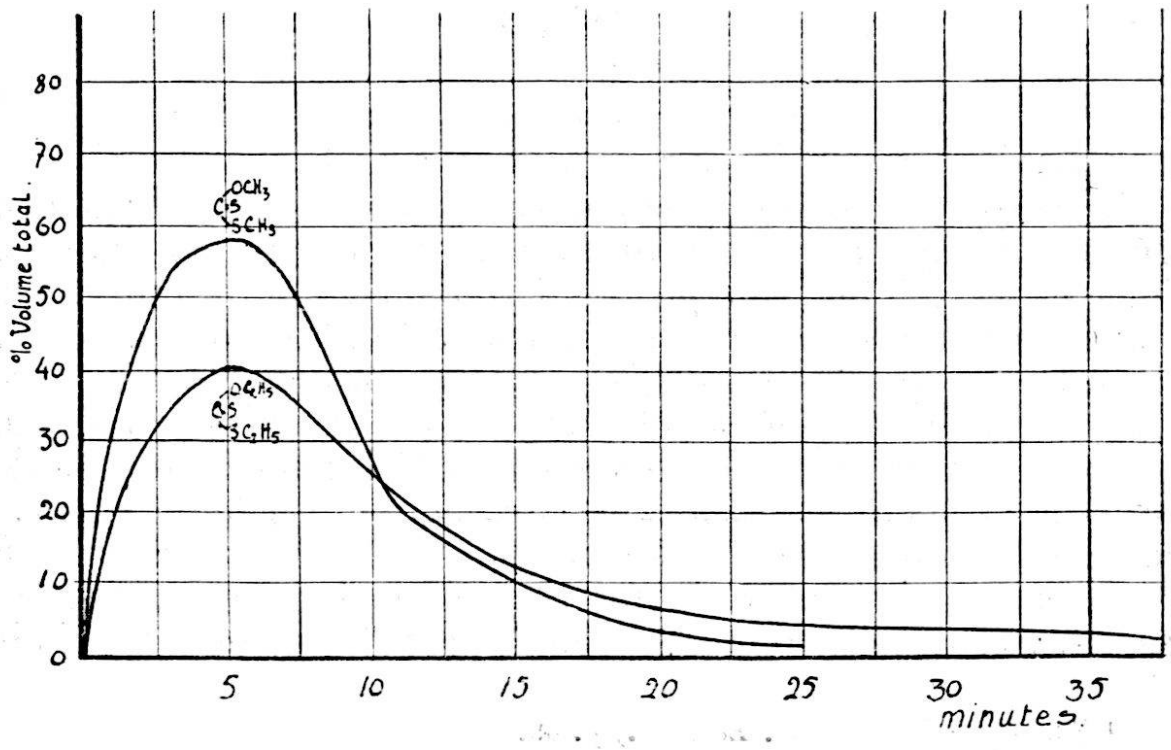
L'ammoniaque, dans ces autoxydations, est aussi entraînée dans la réaction et partiellement autoxydée en hydroxylamine ou en produit plus riche en oxygène. Un dosage fait en traitant la solution d'où on a éliminé l'ammoniaque par de la poudre de zinc et en recueillant l'ammoniaque formée, a démontré que les 2,5 % de l'ammoniaque étaient oxydés. Ces substances nuisent aux titrages; on sait que l'hydroxylamine, ainsi que l'hexaméthylènetétramine absorbent lentement de l'iode.

[1] Pharmacopea helvetica.

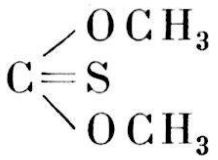
Tableau IV

Temps minutes	% DU VOLUME Total d'oxygène absorbé	
	$C{=}S$ (OC_2H_5, SC_2H_5)	$C{=}S$ (OCH_3, SCH_3)
5	40.4	58.4
10	25.2	26.6
15	13.2	10.2
20	6.6	3.6
25	4.4	1.2
30	3.6	—
35	3.3	—
40	1.1	—
45	1.1	—
50	1.1	—
Total	100.0	100.0

Graphique III



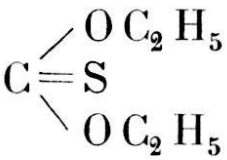
Autoxydation du thionecarbonate de méthyle.



L'autoxydation du thionecarbonate de méthyle s'est effectuée sans aucune difficulté. La réaction est extrêmement vive et est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Dans les deux opérations qui ont été faites avec ce corps, en une minute les 87 % de l'oxygène étaient absorbés. L'absorption des 13 % restant n'est qu'apparente et est due surtout au refroidissement de l'appareil. On peut donc admettre que, en une minute, l'opération est pratiquement terminée, alors que dans les cas précédemment étudiés, pour des quantités semblables, l'autoxydation durait environ vingt minutes, dont dix au moins d'absorption intense.

Les 85 % environ de la substance sont autoxydés et absorbent, par molécule, de 3-3,7 atomes d'oxygène. Les 38 % du soufre donnent de l'acide sulfurique et le reste, les acides sulfureux et thiosulfurique surtout, et un peu d'acide trithionique.

Autoxydation du thionecarbonate d'éthyle.



Ce corps présente la particularité de ne pas s'autoxyder en présence d'oxygène pur; il lui faut donc une pression réduite. Nous avons ici un exemple du fait bien connu qu'un corps donné ne s'autoxyde qu'entre certaines limites de pression. Ainsi on sait que le phosphore n'est pas autoxydé dans l'oxygène pur[1]. Il est seulement curieux que le thionecarbonate d'éthyle, le seul parmi ses homologues, ait d'autres limites de pression. Nous avons essayé de faire agir l'oxygène à la pression de $^1/_5$ d'atmosphère puisque le corps est autoxydable à l'air, mais nous n'avons point obtenu de bons résultats. Un essai fut également tenté de renouveler l'oxygène dans l'air

[1] Engler et Weissberg. *Loc. cit.*, p. 49.

primitivement introduit dans le flacon. Ces deux méthodes, probablement pour des questions d'appareillage, n'ont pas réussi.

Les autoxydations furent faites en renouvelant l'air chaque fois que les fumées étaient tombées. On ne peut pas de cette manière mesurer exactement le volume de l'oxygène, aussi n'avons-nous fait que les dosages de la solution aqueuse.

Par cette méthode, les 40 % de la substance étaient autoxydés. Les 14 % du soufre se retrouvent sous forme d'acide sulfurique, en outre, comme pour le dérivé méthylique, il se forme les acides sulfureux et thiosulfurique et des traces d'acides polythioniques. L'hydrogène sulfuré, qui se forme également, provient de la saponification.

Autoxydation des dérivés chlorés.

Le chlorothionecarbonate de méthyle $C{=}S{<}^{Cl}_{OCH_3}$ s'autoxyde extrêmement rapidement et avec dégagement de chaleur. Dans ce cas surtout, on remarque l'influence de l'espace de la phase gazeuse sur la vitesse de la réaction. La vitesse de l'autoxydation peut ainsi être diminuée au point d'être dépassée par la saponification. Dans un essai effectué en ne laissant qu'un très petit espace aux gaz, l'autoxydation a été pratiquement nulle, le corps étant très facilement saponifié. Nous avons opéré ici de préférence en présence d'ammoniaque demi-normale. Dans la première demi-minute, il a été absorbé les 83 % de l'oxygène. De nouveau, dans ce cas-ci, les titrages sont troublés par les produits de l'hydrolyse — $ClNH_4$, $CNSNH_4$, $S(NH_4)_2$ —. Cependant, nous pouvons dire que dans deux opérations, les 78 % de la substance étaient autoxydés et que le soufre en acide sulfurique représentait les 16,9 %. A côté de cela, il se forme presque uniquement de l'acide sulfureux.

On peut ici contrôler facilement le dosage du soufre total — soit la quantité de substance autoxydée — par titration à l'azotate d'argent, du chlorure qui s'est formé par saponification. On constate ainsi que pratiquement tout ce qui n'est pas autoxydé est saponifié :

Volume total de la solution : 178 cm³.

	I	II	
15 cm³ donnent respectivement	gr. 0.2280	gr. 0.2332	de sulfate de Baryum, ce qui fait au total 11.73 millimolécules de substance autoxydée.
5 cm³ acidifiés par de l'acide sulfurique et chauffés à l'ébullition pour éliminer le mercaptan emploient	0.85 cm³	0.85 cm³	d'une solution d'azotate d'argent $\frac{n}{10}$. Ce qui correspond pour le volume total à 3.03 millimolécules de substance saponifiée.

d'où :	Substance autoxydée :	11.73	millimolécules
	Substance saponifiée :	3.03	»
	Total :	14.76	»
	Parti de	14.99	»

Le chlorothionecarbonate d'éthyle. $C{=}S{<}^{Cl}_{O\,C_2H_5}$ se comporte de façon semblable. Il faut également éviter que l'autoxydation soit trop lente et par conséquent opérer dans des récipients suffisamment grands pour laisser toute la place voulue à la phase gazeuse. Comme on peut s'y attendre, la vitesse est moins grande que pour le dérivé méthylique : en une minute, les 65 % environ de l'oxygène sont absorbés. Les 70 % de la substance sont autoxydés et les 42 % du soufre transformés en acide sulfurique.

Le thiophosgène $C{=}S{<}^{Cl}_{Cl}$ présente certaines difficultés à cause de la formation du phosgène qu'il s'agit de condenser pour ne pas diluer l'oxygène. Divers dissolvants ont été essayés, mais ils diluent aussi le thiophosgène et ainsi empêchent l'autoxydation de se produire. Nous nous sommes bornés à refroidir avec de la glace le flacon d'absorption rempli d'oxygène, puis à secouer le flacon fermé jusqu'à ce que les fumées tombent. A ce moment-là on introduit de nouveau de l'oxygène et ainsi de suite. La vitesse de la réaction ne peut de cette manière pas être mesurée ; on se rend compte toutefois que l'autoxydation est extrêmement rapide. Nous avons ainsi réussi à autoxyder les 30 % du thiophosgène, le reste se décomposant pour donner du chlorure et du sulfocyanate d'ammonium et du soufre.

Une molécule de thiophosgène absorbe environ 3 à 4 atomes d'oxygène et le soufre est presque exclusivement oxydé en acide sulfurique.

TITRAGES ET DOSAGES

Comme nous l'avons vu, les produits inorganiques de l'autoxydation sont des acides oxygénés du soufre. Ceci nous a amené à titrer et à doser ces différents acides. Beaucoup de recherches ont été faites dans ce sens; nous les exposerons brièvement ici, bien que toutes ne nous aient pas donné des méthodes applicables à notre cas particulier.

1. Titrages.

Titrages au bisulfure de potassium

M. Berthoud[1] cite déjà ce mode de titrage — dû à M. Billeter — employé avec succès pour déterminer le sulfite à côté du thiosulfate. Nous n'insisterons donc pas sur cette méthode, mais nous indiquerons seulement que le titrage se fait de façon beaucoup plus nette et plus rapide si l'on ajoute à la liqueur à titrer une certaine quantité d'un sel ammoniacal. Voici la marche à suivre que nous avons établie :

On ajoute par 100 cm³ de solution à titrer, 25 cm³ de chlorure d'ammonium double normal. La liqueur à titrer ne doit pas être diluée à plus de 100 cm³ pour 10 cm³ de $S_2 K_2 \frac{n}{1}$. Une plus grande dilution accélère le titrage, mais rend la fin de la réaction moins perceptible. Au contraire, une concentration plus forte rend le titrage plus long et la fin de la réaction moins nette. Pour éviter une oxydation du sulfite, on fait bouillir l'eau et le chlorure d'ammonium avant de l'ajouter à la solution à titrer, puis on fait circuler un courant d'acide carbonique au-dessus du liquide. Dans un premier titrage, on introduit le bisulfure goutte à goutte jusqu'à coloration jaune persistante. Dans un second essai, on ajoute d'emblée presque toute la quantité employée la première fois. Il est important d'opérer rapidement. La réaction a lieu à une température voisine de l'ébullition. La solution doit être neutre ou légèrement alcaline.

Voici quelques résultats de titrage d'une solution de sulfite de sodium. Il a été employé chaque fois 5 cm³ d'une solution 0,966 normale, ce qui fait donc 4,83 milliéquivalents.

[1] Berthoud. *Loc. cit.*, p. 41.

	Ajouté à la solution de sulfite		S_2K_2 employé	Durée
	$ClNH_4$ cm³ solution 2n	H_2O cm³	cm³	minutes
1°	0.5	20	4.83	12
2°	1.25	50	4.81	5
3°	2.5	100	4.82	3

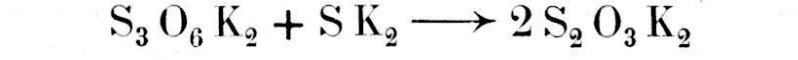
Le titre de la solution de bisulfure est établi par titrage avec une solution de sulfite, titrée elle-même au préalable par l'iode. On peut aussi l'établir directement en pesant le soufre contenu dans le bisulfure. Pour cela, 20 cm³ de solution de bisulfure de potassium étaient reçus dans une solution contenant un léger excès d'acide acétique et de l'acétate de sodium. Après avoir éliminé l'hydrogène sulfuré par ébullition dans un courant d'acide carbonique, on filtre le soufre, qui s'est bien aggloméré pendant l'ébullition, sur un petit entonnoir à laine de verre taré, on lave soigneusement, on laisse sécher dans le vide sulfurique et on pèse. Dans la solution, on titre le thiosulfate qui est toujours en plus ou moins grande quantité dans le bisulfure. Cette quantité doit être connue pour pouvoir en tenir compte dans les cas où la liqueur, où a agi le bisulfure, est encore titrée par l'iode. Voici les résultats obtenus par cette méthode; ils concordent avec les titrages au sulfite cités plus haut.

		I	II	moyenne
Poids du soufre dans 20 cm³ de bisulfure:	gr.	0.3196	0.3211	0.32035

1000 cm³ de solution contiennent donc 16.015 gr. de soufre, c'est-à-dire 0.9992 équivalents.

La solution est donc 0.9992 normale.

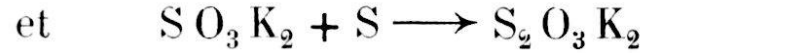
Dans les solutions d'autoxydation contenant du trithionate, on constate dans le titrage au bisulfure, une précipitation de soufre qui disparaît quelquefois avant la fin du titrage. Nous reviendrons plus loin sur l'action du sulfure de potassium sur les trithionates. Il se produit la réaction suivante :



$$S_3O_6K_2 + SK_2 \longrightarrow 2\,S_2O_3K_2$$

et si au lieu du sulfure on fait agir un polysulfure, le soufre se sépare et est éventuellement additionné par le sulfite, si celui-ci se trouve en excès.

$$S_3O_6K_2 + S_2K_2 \longrightarrow 2\,S_2O_3K_2 + S$$



et $$SO_3K_2 + S \longrightarrow S_2O_3K_2$$

On évite cette précipitation de soufre en titrant en solution alcaline ou mieux en ajoutant à la liqueur à titrer du monosulfure de potassium ; la transformation du trithionate en thiosulfate est alors quantitative, comme nous l'indiquons plus loin, ce qui est important si l'on titre par l'iode le thiosulfate total formé (v. p. 140).

Titrages par l'iode

Nous ne citerons pas ici les titrages bien connus des sulfites et thiosulfates, pour ne mentionner que les cas spéciaux que nous avons rencontrés.

Mélange de sulfite et bisulfite.

Ce titrage peut se faire par méthode acidimétrique, de la façon suivante :

Un premier titrage à l'acide chlorhydrique avec le méthyl-orange comme indicateur, nous donne le sulfite neutre :

$$Cl\,H + S\,O_3\,Na_2 \longrightarrow Cl\,Na + S\,O_3\,Na\,H$$

dans laquelle l'équivalent d'acide correspond à 2 équivalents de sulfite. Dans le même échantillon, on titre en arrière avec $Na\,O\,H$, en présence de phénolphtaleïne, ce qui nous donne le total du sulfite acide. (Celui déjà existant et celui formé par le premier titrage.)

$$S\,O_3\,Na\,H + Na\,O\,H \longrightarrow S\,O_3\,Na_2 + H_2\,O$$

dans laquelle un équivalent de soude correspond à 2 équivalents de sulfite acide.

Soit l'exemple suivant :

I

Cl H employé :	8.10 milliéquivalents	d'où	16.20 milliéquivalents	de sulfite
Na O H employé :	10.65 »	»	5.10 »	de bisulfite [2 (10.65-8.10)]
		Total	21.30 milliéquivalents	

II

Cl H employé :	8.10 milliéquivalents	d'où	16.20 milliéquivalents	de sulfite
Na O H employé :	10.63 »	»	5.06 »	de bisulfite
		Total	21.26 milliéquivalents	

Moyenne :	16.20 milliéquivalents	de sulfite
	5.08 »	de bisulfite
Total	21.28 milliéquivalents	

Cette méthode exige bien des précautions à prendre ; le titrage en arrière par la soude, notamment a un virement peu marqué. On peut par contre titrer beaucoup plus simplement l'acidité formée dans le titrage par l'iode.

	Milliéquivalents d'iode	Milliéquivalents d'acide
I	21.25	23.87
II	21.27	23.85
Moyenne	21.26	23.86

Si nous appelons x le nombre de milliéquivalents de sulfite et y ceux de bisulfite et que nous représentons par n le nombre de milliéquivalents d'iode employés dans le titrage et par n_1 ceux de soude, en nous basant sur les équations :

$$\underset{\text{2 équivalents}}{SO_3Na_2 + 2J + H_2O} \longrightarrow \underset{\text{2 équivalents}}{SO_4Na_2 + 2JH}$$

et $$\underset{\text{2 équivalents}}{SO_3NaH + 2J + H_2O} \longrightarrow \underset{\text{3 équivalents}}{SO_4NaH + 2JH}$$

nous avons le système : $n = x + y$

$n_1 = x + 1.5\,y$

d'où nous tirons : $y = 2\,(n_1 - n)$ et $x = n - y$

Dans notre exemple où $n = 21.26$ et $n_1 = 23.86$, nous trouvons pour $x = 16.06$ et pour $y = 5.20$.

Titrage des trithionates et tétrathionates.

1. *Après réaction avec le sulfure de potassium.*

Nous avons dit, à l'occasion des titrages au bisulfure de potassium, que le trithionate agit sur le bisulfure en donnant du thiosulfate avec séparation de soufre. En faisant agir sur le trithionate le monosulfure alcalin, il n'y a naturellement pas séparation de soufre, mais bien formation quantitative de thiosulfate. Avec le tétrathionate, il y a aussi formation de thiosulfate, mais la réaction n'est pas quantitative. Ces deux réactions peuvent se formuler :

$$S_3O_6K_2 + SK_2 \longrightarrow 2S_2O_3K_2$$
$$S_4O_6K_2 + SK_2 \longrightarrow 2S_2O_3K_2 + S$$

Dans le cas du trithionate seulement, cette réaction peut s'employer pour le titrage. La solution du sel alcalin est additionnée d'environ quatre fois la quantité théorique d'une

solution quatre fois normale de sulfure de potassium. Le mélange est chauffé quelques minutes, jusqu'à disparition de la coloration jaune qui se forme au début. A froid, la réaction est très lente. On introduit ensuite de l'acétate de sodium, puis on acidifie à l'acide acétique et, après avoir chassé l'hydrogène sulfuré par ébullition dans un courant d'acide carbonique, on titre, à froid, par l'iode.

Exemples :

	I	II	III	IV
	gr.	gr.	gr.	gr.
Poids du trithionate de potassium	0.1672	0.2466	0.2286	0.2501
Milliéquivalents	1.2388	1.8268	1.693	1.850
Milliéquivalents d'iode employés	1.243	1.841	1.704	1.888
A un équivalent de trithionate correspond équivalent d'iode	1.003	1.007	1.006	1.006

Dans les essais III et IV, le sulfure de potassium a agi à froid et ce n'est qu'après 6 heures que la réaction est complète.

2. *Par titrage à chaud avec l'iode.*

On peut s'attendre à ce que les trithionates et tétrathionates soient oxydés par l'iode suivant les équations :

$$S_3O_6K_2 + 8J + 6H_2O \longrightarrow SO_4K_2 + 8JH + 2SO_4H_2$$

et $$S_4O_6K_2 + 14J + 10H_2O \longrightarrow SO_4K_2 + 14JH + 3SO_4H_2$$

M. Billeter ayant constaté que cette réaction a lieu à chaud, nous l'avons examinée au point de vue quantitatif. Elle se passe comme l'indiquent les équations et est complète si l'on a soin de neutraliser l'acide qui se forme. Elle peut donc être utilisée pour des titrages sans toutefois être très précise.

Nous opérons dans un ballon rond, fermé par un bouchon de verre muni d'un robinet. La solution contenant le sel à titrer est additionnée d'un excès d'iode, environ 20 %, et d'un peu d'acétate de sodium pour neutraliser les acides qui se forment. Après avoir réduit la pression à 40 mm (la perte d'iode est insignifiante) on chauffe le ballon pendant 2 heures au bain-marie.

Après refroidissement la solution est soigneusement transvasée dans un verre et l'excès d'iode titré au thiosulfate. Il faut avoir soin d'éviter un trop grand excès d'iode, sans quoi une partie sublime et on a de la peine à le remettre en solution. La marche de la réaction peut être contrôlée par titrage de l'acide formé.

Voici quelques résultats obtenus :

a) Trithionate de potassium :

	Poids de trithionate grammes	Iode milliéquivalents	Equivalents d'iode pour 1 molécule de trithionate	Acidité Equivalents par mol. de trithionate
I	0.0724	2.178	8.14	11.92
II	0.0688	2.083	8.10	11.87
Théorie			8.00	12.00

b) Tétrathionate de sodium : La solution était directement préparée par titrage du thiosulfate de sodium par l'iode.

	Equivalents d'iode pour 1 molécule de tétrathionate	Equivalents d'acide pour 1 molécule de tétrathionate
I	14.55	20.11
II	14.51	20.11
Théorie	14.00	20.00

On pourrait théoriquement titrer un mélange de trithionate et tétrathionate en utilisant le titrage par l'iode à chaud et l'acidité formée. Cependant, comme on peut s'en rendre compte dans l'exemple ci-dessous, bien que les titrages se rapprochent de la théorie dans les limites d'erreur admises, grâce aux grands facteurs des formules le résultat définitif s'écarte notablement de la théorie.

Exemple :	I	II
Milliéquivalents de trithionate	0.388	0.433
» tétrathionate	0.097	0.097
Iode	2.225	2.428
Acidité	3.310	3.610

Si nous représentons par α le nombre de milliéquivalents de trithionate $\left(\frac{S_3O_6Na_2}{2}\right)$ et par β celui de tétrathionate $\left(\frac{S_4O_6Na_2}{2}\right)$; par n les milliéquivalents d'iode et n_1 les milliéquivalents d'acide, (c'est-à-dire le $^1/_{10}$ du nombre de cm³ de solution décinormale d'iode et de soude) nous avons les équations suivantes :

$$n = 4\,\alpha + 7\,\beta \quad \text{et} \quad n_1 = 6\,\alpha + 10\,\beta$$

d'où l'on tire : $\alpha = \frac{7\,n_1 - 10\,n}{2}$ et $\beta = 3\,n - 2\,n_1$

ce qui nous donne pour notre exemple :

	I	II
$\alpha =$	0.460	0.495
$\beta =$	0.060	0.060

Théoriquement, on aurait dû obtenir dans les titrages :

	I		II	
pour 0.388 méq. de $S_3O_6K_2$	1.552 méq. J	et pour	0.433 méq.	1.732 méq. J
» 0.097 » $S_4O_6Na_2$	0.679 »			0.679 »
Total	2.231 méq. J			2.411 méq. J
et l'on a employé :	2.225 »			2.428 »

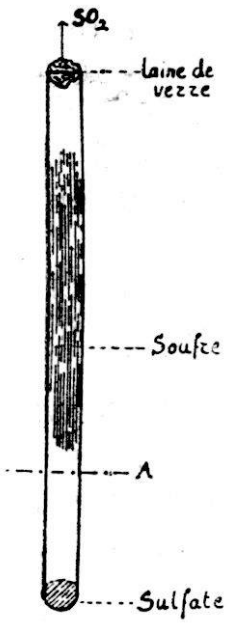
Pour l'acidité :	Milliéquivalents	Milliéquivalents
du trithionate	2.33	2.60
du tétrathionate	0.97	0.97
Total	3.30	3.57
Trouvé	3.31	3.61

La réaction s'effectue aussi à froid en solution alcaline.

Des essais de titrage en opérant comme dans le cas de l'acétone, du phénol, etc., ont donné des résultats trop forts. Nous opérions en ajoutant à la solution à titrer un excès de soude caustique, puis un excès d'iode. Après avoir laissé reposer pendant un quart d'heure, on acidifie et on titre par le thiosulfate l'excès d'iode ainsi mis en liberté. Nous avons ainsi employé pour un équivalent de tétrathionate, 7.11 et 7.19 équivalents d'iode.

2. Dosages.

Dosage des polythionates alcalins au tube de verre. — Cette méthode, due à M. Billeter et déjà citée par M. Pistorius, donne de bons résultats. Elle consiste à calciner le sel alcalin dans un tube de verre et à peser le sulfate, le soufre et, par différence, le dioxyde de soufre qui se sont formés. La réaction est la suivante :



$$S_3O_6K_2 \longrightarrow SO_4K_2 + S + SO_2$$
$$S_4O_6K_2 \longrightarrow SO_4K_2 + 2S + SO_2 \quad \text{etc.}$$

Mode opératoire. — Environ 0.1 gr. de substance est introduit dans un petit tube taré, en verre solide, de 8-10 cm. de long et 0.5 cm. de diamètre. On ferme ensuite le tube avec un peu de laine de verre, puis on refait la tare. On chauffe ensuite avec précaution, en ayant soin que la partie supérieure du tube reste froide, pour que tout le soufre se condense. Après refroidissement, on pèse à nouveau ; la différence

correspond au dioxyde de soufre. Le tube est coupé ensuite en A et les tronçons pesés séparément. Le fond, contenant le sulfate, est lavé soigneusement, séché, puis pesé; on a ainsi le poids du sulfate. Dans la partie supérieure du tube, on élimine le soufre en chauffant et une nouvelle pesée nous en donne le poids.

Exemple :

		I		II		Théorie
Poids de $S_3O_6K_2$	gr.	0.0810	%	0.1865	%	%
» SO_4K_2		0.0513	63.33	0.1074	64.50	64.45
» SO_2		0.0195	24.07	0.0403	24.20	23.69
» S		0.0093	11.48	0.0193	11.59	11.86
	Total		98.88		100.29	100.00

Dosage des oxacides du soufre, sous forme de sulfate de baryum. — On sait que les oxacides du soufre sont oxydés par le chlore et le brôme en acide sulfurique. M. Berthoud oxydait avec le chlore, pour faire ce que nous appelons le dosage du soufre total[1]. Nous avons opéré de préférence avec le brôme, qui est d'un emploi plus facile. La solution à doser était additionnée d'eau de brôme, jusqu'à coloration persistante, puis l'excès était chassé en chauffant au bain-marie. Nous avons ainsi obtenu pour le dosage de trithionate de potassium, fraîchement recristallisé, 99.70 et 99.50 %.

Le trithionate peut aussi être dosé sous forme de sulfate de baryum sans être oxydé. On sait que l'acide trithionique se décompose par la chaleur, suivant l'équation :

$$S_3O_6H_2 \longrightarrow SO_4H_2 + SO_2 + S$$

Ce dosage nous était nécessaire pour doser le trithionate parfois contenu dans les produits d'autoxydation. La réaction n'est cependant quantitative que si l'on prend certaines précautions. Ainsi, en évaporant à sec une solution de trithionate de potassium acidifiée par l'acide chlorhydrique, on n'obtenait que les 93-94 % de trithionate transformés en sulfate.

Si par contre on répète plusieurs fois cette évaporation à sec, en acidifiant chaque fois, les résultats sont notablement trop forts (103.35 et 103.45 %).

Pensant que ces résultats trop forts provenaient de l'oxydation de l'acide sulfureux pendant cette longue évaporation dans une capsule, des essais furent tentés dans un récipient fermé, où l'on faisait arriver de l'acide chlorhydrique gazeux. Les

[1] Berthoud. *Loc. cit.*, p. 42.

résultats sont encore plus forts (126 %). Enfin, nous avons essayé de faire passer dans la solution, un courant de vapeur d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (densité 1.10). L'opération se faisait dans un appareil analogue à ceux que l'on emploie pour les distillations à la vapeur d'eau. La majeure partie du soufre était ainsi entraînée. Ici encore, les résultats furent trop forts (108 %), ce qui peut faire supposer que, l'acide chlorhydrique agissant comme catalyseur, le dioxyde de soufre s'oxyde à son propre détriment, de la façon :

1. $3SO_2 + 2H_2O \longrightarrow S + 2SO_4H_2$ ou encore :
2. $4SO_3H_2 \longrightarrow SH_2 + 3SO_4H_2$

Cette dernière réaction a en tous cas lieu pour les sulfites ; ensuite l'hydrogène sulfuré, agissant sur l'acide sulfureux, nous avons en fin de compte la réaction exprimée par l'équation 1.

En doublant 2 :

$$\begin{array}{r} 8SO_3H_2 \longrightarrow 2SH_2 + 6SO_4H_2 \\ 2SH_2 + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O \\ \hline 9SO_2 + 6H_2O \longrightarrow 3S + 6SO_4H_2 \end{array}$$

Après avoir fait, sans succès, quelques essais en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide phosphorique, nous en sommes resté à la méthode — donnant des résultats un peu faibles — qui consiste à acidifier par l'acide chlorhydrique, puis à chauffer près de l'ébullition dans un courant d'acide carbonique. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux — ce que l'on constate en plongeant le tube abducteur dans une solution diluée d'iode — on filtre le soufre, puis on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Nous avons obtenu ainsi 97.90 et 97.50 % du trithionate transformé en sulfate.

Comme dans les produits d'autoxydation, il se trouve à côté du trithionate, du sulfate, du sulfite et du thiosulfate, il s'agissait de voir si ces deux derniers étaient complètement éliminés et si la méthode était applicable au mélange. Des essais faits dans ce sens ont donné de bons résultats :

	I		II	
	poids gr.	millimolécules	poids gr.	millimolécules
SO_4K_2	0.3457	1.982	0.3462	1.985
$S_3O_6K_2$	0.1315	0.486	0.1396	0.516
		2,468		2.501
	trouvé :	2.485 = 100.7 %		2.487 = 99.5 %

En outre, le mélange contenait dans chaque cas : 1.813 millimolécules de $S_2O_3Na_2$ et 2.445 millimolécules de SO_4Na_2.

3. Titrages et Dosages combinés.

En combinant ces titrages et dosages, on peut déterminer quantitativement des mélanges de sulfate, sulfite, thiosulfate et trithionate, toutefois sans beaucoup de précision.

Nous avons établi dans ce but, le système d'équations suivant :

Nous posons comme inconnues les milliéquivalents des différents acides, soit :

$$x = \frac{SO_3''}{2}\,;\; y = S_2O_3''\,;\; z = \frac{S_3O_6''}{2}\,;\; u = \frac{SO_4''}{2}.$$

(Pour le thiosulfate, nous employons l'équivalent iodométrique pour plus de simplicité.)

Les quantités connues sont :

n = nombre de milliéquivalents d'iode ($^1/_{10}$ du nombre de cm^3 de solution décinormale).

n_1 = nombre de milliéquivalents de bisulfure (= nombre de cm^3 de solution normale).

n_2 = nombre de milliéquivalents de SO_4Ba dans le dosage du soufre total.

n_3 = nombre de milliéquivalents de SO_4Ba dans le dosage du sulfate et du trithionate.

Nous posons les équations :

$$n = x + y\,;\quad n_1 = x\,;\quad n_2 = x + 4y + 3z + u\,;\quad n_3 = z + u$$

d'où l'on tire :

$$x = n_1 \qquad z = \frac{n_2 + 3n_1 - (4n + n_3)}{2}$$

$$y = n - n_1 \qquad u = \frac{3n_3 + 4n - (n_2 + 3n_1)}{2}$$

On verra par les exemples suivants, l'application de cette méthode à l'analyse des produits d'autoxydation et la marche que nous avons suivie.

Exemple 1. — Produit d'autoxydation du méthylxanthogénate de méthyle.

Volume total de la solution aqueuse : 120 cm^3.

Excès d'ammoniaque.

I 5 cm³ emploient 0.90 cm³ $ClH \frac{n}{1}$ } moyenne pour 120 cm³
II 5 cm³ » 9.50 cm³ $ClH \frac{n}{10}$ } 22.20 milliéquivalents

Ammoniaque totale. — Les 5 cm³ titrés ci-dessus sont alcalinisés; l'ammoniaque est distillée et reçue dans une solution titrée d'acide sulfurique.

I donne 2.78 m.éq. d'ammoniaque II : 2.81 m.éq.
moyenne pour 120 cm³ 67.10 milliéquivalents

Ammoniaque neutralisée par les acides formés :

67.10 — 22.20 = 44.90 milliéquivalents. (A ce nombre, il faudra ajouter lorsqu'on la connaîtra, la moitié des milliéquivalents du sulfite, car dans le titrage par l'acide chlorhydrique au méthylorange, le virement ne se produit que lorsque la réaction $ClH + SO_3Na_2 \longrightarrow ClNa + SO_3NaH$ a eu lieu.)

			I cm³	II cm³	moyenne p. 120 cm³ cm³	
Titrage par l'iode $\frac{n}{10}$	5 cm³	emploient	4.63	4.63	= 111.1	n = 11.1
Titrage par S_2K_2 $\frac{n}{1}$	25 cm³	»	1.10	1.12	= 5.33	n_1 = 5.33
					m.éq.	
Soufre total	5 cm³	donnent gr. SO_4Ba :	0.3110	0.3334	= 68.30	n_2 = 68.30
Sulfate et trithionate	10 cm³	» »	0.3022	0.3007	= 31.00	n_3 = 31.00

En remplaçant dans le système d'équations ci-dessus n, n_1, n_2, n_3, par leurs valeurs, nous trouvons, exprimés en milliéquivalents :

$$x = 5.33, \quad y = 5.78, \quad z = 4.42, \quad u = 26.58$$

On peut avec ces résultats faire ce que nous appelons le bilan, c'est-à-dire comparer la somme des équivalents acidimétriques avec les équivalents d'ammoniaque neutralisée et également la somme de l'oxygène contenu dans ces acides à la quantité mesurée lors de l'absorption. Comme preuve du degré d'exactitude des calculs on compare le soufre contenu dans les acides au soufre total dosé. Nous avons ainsi le tableau :

	Milliéquivalents acides	Milliatomes d'oxygène	Milliatomes de soufre
dans x	5.33	5.33	2.66
y	11.56	11.56	11.56
z	4.42	11.05	6.63
u	26.58	39.87	13.29
	—	dans l'ester, d'après le soufre total } 34.15	—
Total	47.89	101.96	34.14

	Par titrage direct	Par mesure du volume absorbé	Par dosage du soufre total
$44.90 + {}^1/_2\,x =$	47.56	119.6	34.15
% retrouvé	100.7	85.2	99.96

Exemple II. — Produits d'autoxydation du méthylxanthogénate de méthyle. Nous n'insistons pas sur le détail des titrages qui ont été menés comme dans l'exemple 1. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

$$n = 9.02, \quad n_1 = 7.06, \quad n_2 = 72.18, \quad n_3 = 43.52,$$

ce qui nous donne les valeurs respectives :

$$x = 7.06, \quad y = 1.96, \quad z = 6.88, \quad u = 36.64,$$

et nous avons comme bilan :

	Milliéquivalents acides	Milliatomes d'oxygène	Milliatomes de soufre
dans x	7.06	7.06	3.53
y	3.92	3.92	3.92
z	6.88	17.20	10.32
u	36.64	54.96	18.32
	—	dans l'ester, d'après le soufre total } 36.09	—
Total	54.50	119.23	36.09

	Par titrage direct	Par mesure du volume absorbé	Par dosage du soufre total
$+ {}^1/_2\,x =$	54.50	136.76	36.09
% retrouvé	98.4	87.27	100.0

Les résultats sont relativement concordants pour ce qui est de l'acidité formée ; pour l'oxygène, l'écart provient de ce qu'une partie est absorbée par les produits d'hydrolyse et ainsi échappe à ces dosages.

On peut vérifier cette méthode en titrant le thiosulfate formé dans le titrage par le bisulfure. Dans ce cas, le dosage

du soufre total sert de vérification, sans entrer dans le système d'équations.

Nous avons alors le système où les lettres ont la même signification que précédemment, sauf que n_2 tombe et que N_2 représente les milliéquivalents d'iode dans le nouveau titrage introduit.

$$n = x + y \quad n_2 = x \quad N_2 = \frac{x}{2} + y + z \quad n_3 = z + u$$

d'où nous tirons :

$$x = n_1 \quad y = n - n_1 \quad z = \frac{n_1}{2} + N_2 - n \quad u = n + n_3 - \left(\frac{n_1}{2} + N_2\right)$$

Dans l'exemple I, $N_2 = 14.74$, ce qui nous donne les valeurs :

$$x = 5.33, \quad y = 5.78, \quad z = 6.29, \quad u = 24.71,$$

et le bilan devient :

	Milliéquivalents acides		Milliatomes d'oxygène	Milliatomes de soufre
dans x	5.33		5.33	2.66
y	11.56		11.56	11.56
z	6.29		15.72	9.43
u	24.71		37.06	12.35
	—	dans l'ester, d'après le soufre total	34.15	—
Total	47.89		103.82	36.00
% retrouvé	100.7		86.0	105.4

Dans l'exemple II, $N_2 = 13.19$, ce qui donne :

$$x = 7.06, \quad y = 1.96, \quad z = 7.70, \quad u = 35.82,$$

et le bilan devient :

	Milliéquivalents acides		Milliatomes d'oxygène	Milliatomes de soufre
dans x	7.06		7.06	3.53
y	3.92		3.92	3.92
z	7.80		19.25	11.55
u	35.72		53.73	17.91
	—	dans l'ester, d'après le soufre total	36.09	—
Total	54.50		120.05	36.91
% retrouvé	98.4		87.78	102.3