

Zeitschrift: Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Band: 32 (1903-1904)

Artikel: Un cas de combustion lente
Autor: Bertroud, Henri
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-88498>

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: 09.04.2026

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

Séance du 27 mai 1904

UN CAS DE COMBUSTION LENTE

AUTOXYDATION

DES

THIURÉTHANES ALIPHATIQUES BISUBSTITUÉES

PAR HENRI BERTROUD

INTRODUCTION

Au cours de leurs recherches sur les chlorures thiocarbamiques, M. Billeter et ses élèves ont observé à plusieurs reprises que le chlorure diméthylthiocarbamique fraîchement préparé dégage à l'air d'épaisses fumées. M. Billeter en conclut à la présence, en très faible quantité, d'un corps étranger qui ne put, du reste, pas être isolé. M. Maret, en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le diméthyl-diéthylphényldithiobiuret préparé à partir du chlorure diméthylthiocarbamique, obtint entre autres produits de décomposition un liquide bouillant à 82-88°, sous 12^{mm} de pression, doué de la même propriété de fumer énergiquement à l'air, en répandant la même odeur caractéristique, rappelant celle qui se dégage du phosphore humide. M. Billeter vit, dès le début, dans ces fumées, la manifestation d'un phénomène d'autoxydation ; sur ses conseils et sous sa direction

j'ai entrepris des recherches sur la nature et les propriétés de ce corps, pensant trouver dans ce travail une contribution à l'étude du mécanisme des combustions lentes.

PARTIE THÉORIQUE

L'étude de la combustion lente a fait l'objet, depuis une trentaine d'années, de travaux importants. Les auteurs de ces travaux ont établi que la quantité d'oxygène absorbé au cours d'une combustion n'est pas toujours égale à l'augmentation de poids du corps oxydé.

Tandis qu'une certaine quantité d'oxygène participe à la formation du produit d'oxydation, une autre quantité peut être absorbée néanmoins sans prendre part directement au processus d'oxydation.

Ainsi, la quantité d'oxygène absorbé est double de celle qui participe à la formation du produit d'oxydation, lorsque la combustion lente ou *autoxydation* s'effectue en présence d'*accepteurs*. On nomme ainsi des corps qui, sans être *autoxydables*, sont susceptibles de s'oxyder énergiquement au contact d'un corps autoxydable. L'oxygène absorbé par l'accepteur constitue ce qu'on appelle l'oxygène *activé*.

Différentes théories ont été proposées pour expliquer l'*activation* de l'oxygène. Schönbein¹, l'auteur de la découverte de l'ozone admettait que dans le processus d'oxydation, il se produit une transformation de l'oxygène en ozone \ominus et en antozone \oplus . La

¹ *Journ. für. prakt. Chemie*, 75, 97.

modification positive s'unit à l'eau en formant de l'eau oxygénée, tandis que la modification négative est susceptible de s'unir au phosphore. Clausius¹ et Brodie² admettent que dans les oxydations, la molécule est divisée en ses deux atomes chargés d'électricité contraire. Hoppe-Seyler³ suppose aussi que l'oxydation détermine une rupture de la molécule d'oxygène, mais il n'attribue pas de charges électriques aux atomes. Selon lui, au cours d'une oxydation dans l'organisme, il se forme, par un processus de fermentation, de l'hydrogène naissant qui possède la propriété de diviser la molécule d'oxygène. Un des atomes participe à la formation de l'eau, tandis que l'autre est activé et acquiert une grande énergie oxydante.

Traube⁴ combattit le premier cette interprétation de l'activation de l'oxygène par rupture de la molécule. Il établit par de nombreuses déterminations que l'oxygène agit dans les autoxydations sans que sa molécule soit rompue.

En secouant de l'amalgame de zinc avec de l'eau de baryte dans une atmosphère d'oxygène ou d'air, il constata quantitativement l'absorption d'une molécule d'oxygène pour un atome de zinc oxydé, alors que la transformation de ce dernier en hydrate n'exige qu'un atome. Le second atome d'oxygène absorbé se trouvait à l'état de peroxyde de baryum BaO_2 , lequel résulte de l'action de l'eau oxygénée sur la baryte. Il s'était donc formé quantitativement, pour un atome

¹ Pogg. Ann. 103, 644.

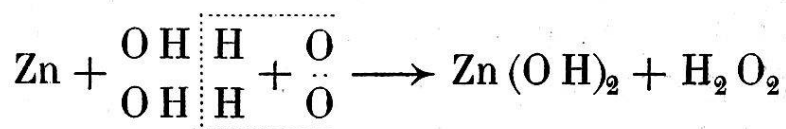
² Phil. Transact. II 759; Jahresb. 1850, 248.

³ Zeitschr. für physiol. Chemie, II, 22.

⁴ Ber. XXII, 1496.

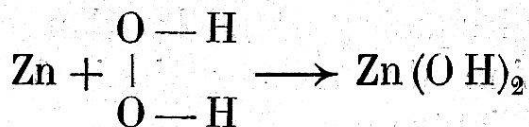
de zinc oxydé, une molécule d'hydrate et une molécule d'eau oxygénée. Or, comme on ne connaît aucun cas de formation d'eau oxygénée par oxydation de l'eau, on ne peut admettre, selon l'hypothèse de Hoppe-Seyler, que cette eau oxygénée résulte de l'action sur l'eau d'oxygène activé, sous la forme d'atomes séparés.

Si l'on admet par contre avec Traube que l'eau oxygénée n'est pas un produit d'oxydation de l'eau, mais bien un premier produit de réduction de l'oxygène dont l'eau est le produit de réduction complète, le mécanisme de l'autoxydation du zinc devient très clair. Ce n'est pas la molécule d'oxygène qui se rompt, mais bien la molécule beaucoup plus facilement divisible de l'eau :



L'hydrogène naissant, résultant de la décomposition de l'eau par le zinc, s'additionne à la molécule d'oxygène pour former de l'eau oxygénée. Exprimée conformément à la conception moderne, cette action consiste dans l'union des hydroxylions de l'eau au zinc, tandis que les hydrogénions, devenus disponibles, s'additionnent à l'oxygène libre ; les ions ainsi absorbés se régénèrent au fur et à mesure de leur disparition, en vertu de la loi sur l'effet de masse.

Si l'oxydation du zinc s'effectue en l'absence de baryte, l'absorption d'oxygène est sensiblement égale à un atome pour un atome de zinc. Cela résulte de ce que l'eau oxygénée n'étant plus fixée sous la forme de peroxyde de baryum, oxyde à son tour le zinc.



En opérant ainsi, en l'absence de baryte, Traube n'obtenait que de faibles traces d'eau oxygénée.

La théorie de Traube présente le défaut de n'expliquer que les cas d'oxydation en présence de l'eau. Cependant — Traube le fait remarquer lui-même — on connaît plusieurs exemples de combustion en l'absence de toute trace d'eau. Le sodium et le potassium brûlent dans l'oxygène sec avec formation de peroxydes.

Van't Hoff¹ et Jorissen² ont étudié le problème de l'activation d'oxygène au point de vue de la quantité d'oxygène activé, et leurs déterminations les ont conduits à formuler la loi suivante :

Les corps autoxydables activent une quantité d'oxygène égale à celle qui sert à la formation de leur produit d'oxydation.

Ewan³, en étudiant l'influence de la pression sur la rapidité d'oxydation du phosphore et de l'aldéhyde, établit qu'au-dessus d'une certaine pression limite il n'y a plus ni phosphorescence, ni oxydation, et qu'au-dessous de cette pression limite, la rapidité de l'oxydation est proportionnelle à la racine carrée de la pression de l'oxygène. Van't Hoff en conclut que c'est l'oxygène *dissocié* qui agit directement sur les substances autoxydables. Comme Clausius, il admet que la molécule d'oxygène est divisée en ses

¹ *Z. f. phys. Ch.*, 16, 411.

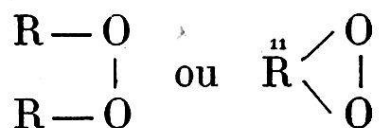
² *Ber.* 29, 1707.

³ *Z. f. phys. Ch.*, 16, 315.

deux atomes, lesquels portent des charges électriques contraires. L'un des atomes s'unit à la substance autoxydable ; l'autre est activé.

Engler et Wild¹ admettent avec Traube que l'oxygène agit dans les autoxydations sans que sa molécule soit rompue. Ils formulent leur interprétation du phénomène de la combustion lente de la manière suivante :

Dans les processus d'autoxydation, ce ne sont pas les atomes d'oxygène qui agissent, mais toujours des molécules entières. Par la rupture de la double liaison de la molécule d'oxygène, il se forme des peroxydes de la forme :



Ces peroxydes peuvent, ainsi que l'eau oxygénée, abandonner un atome d'oxygène à des substances oxydables, le peroxyde se réduisant en simple oxyde. L'oxygène activé n'est pas de l'oxygène à l'état d'atomes libres, mais il consiste en oxygène chimiquement combiné, et facilement séparable.

W. Manchot², dans son étude sur l'autoxydation des phénols, est arrivé comme ses devanciers à constater que la moitié de la quantité totale d'oxygène absorbé est activé. Cet oxygène activé se trouve, dans les produits d'oxydation des phénols, sous la forme d'eau oxygénée. Il en est de même dans l'autoxydation des hydrazoïques³.

¹ Ber. XXX, 1669.

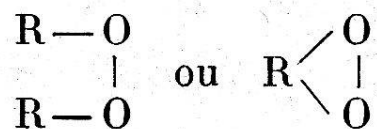
² Uber Freiwillige Oxydation, Leipzig, 1900.

³ Liebigs Ann., 303, 49.

Tous les auteurs qui se sont occupés de l'étude du mécanisme des autoxydations sont arrivés à cette même conclusion : *de la quantité totale d'oxygène absorbé au cours d'une autoxydation, la moitié participe à la formation du produit d'oxydation, tandis que l'autre moitié est constituée par de l'oxygène activé.*

Traube, Engler et Manchot s'accordent pour admettre que l'oxygène agit par molécules entières et non à l'état d'atomes séparés. Cette hypothèse est appuyée par un nombre assez considérable de vérifications expérimentales pour qu'on l'adopte de préférence à celle de Clausius et Hoppe-Seyler, reprise par Van't Hoff.

Tandis que la théorie de Traube tient compte seulement des cas d'autoxydation en présence de l'eau, celle d'Engler est générale, et permet d'expliquer aussi les cas d'autoxydation en l'absence d'eau, par la formation de peroxydes de la forme



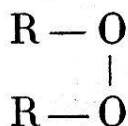
Plusieurs de ces peroxydes ont été isolés par Engler. D'autre part, la formation d'eau oxygénée a été établie par les travaux de Traube et plus tard par ceux de Manchot. Ce dernier a cherché à établir si l'eau oxygénée est un produit primaire, ou un produit secondaire provenant de la décomposition par l'eau d'un peroxyde formé en première phase. Le fait que nombre de peroxydes, décrits par plusieurs auteurs, sont très stables vis-à-vis de l'eau, parle en faveur de la formation primaire de l'eau oxygénée. L'autoxydation des hydrazodérivés étudiée par Manchot donne

naissance à de l'eau oxygénée. Tout porte à croire que celle-ci se forme en première phase et selon l'équation :



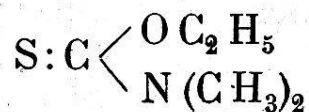
Si l'eau oxygénée ne se formait pas dans ce cas directement, on serait obligé d'admettre la formation intermédiaire d'un peroxyde $\text{R O}_2 \text{H}_2$ que Manchot rejette comme étant en contradiction avec notre conception de la valence.

Engler¹ établit, par des travaux récents, que dans l'autoxydation du carbonate céreux, il se forme en phase primaire de l'eau oxygénée, et en phase secondaire seulement, un peroxyde. Cette constatation ne diminue du reste en rien la valeur de la théorie d'Engler, car l'eau oxygénée est elle-même un peroxyde de la forme



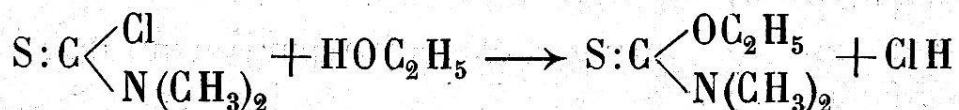
Seule, parmi celles qui ont été proposées, la théorie d'Engler permet une interprétation rationnelle de tous les cas d'autoxydation.

Les recherches auxquelles j'ai procédé sur la nature et les propriétés du corps isolé par M. Maret, ont établi qu'il s'agit bien d'un corps autoxydable. C'est une thiuréthane bisubstituée : le diméthylthiocarbamate d'éthyle.



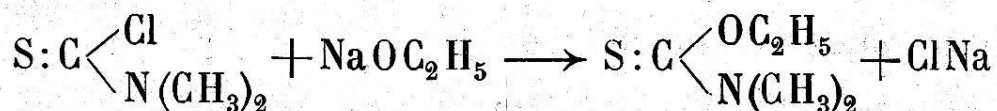
¹ Ber. 36, 2642.

Ce corps résulte de l'action du chlorure diméthylthiocarbamique — produit de décomposition du diméthyl-diéthylphényldithiobiuret par l'acide chlorhydrique — sur l'alcool contenu dans le chloroforme commercial :

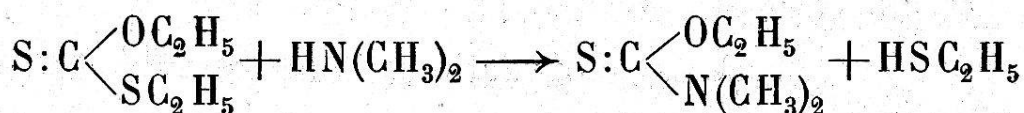


Il a été préparé synthétiquement par deux méthodes :

a) Action de l'éthylate de sodium sur le chlorure diméthylthiocarbamique :



b) action de la diméthylamine sur le xanthogénate d'éthyle :



Le produit obtenu par l'une et l'autre des deux méthodes est identique à celui qui provient de la décomposition du dithiobiuret, possédant les mêmes constantes, et en particulier la même propriété caractéristique de fumer à l'air.

Les fumées sont bien — ainsi que cela avait été prévu — la manifestation d'un phénomène d'autoxydation.

Les homologues du diméthylthiocarbamate d'éthyle, préparés par les mêmes méthodes que ce dernier, sont comme lui autoxydables et répandent à l'air des fumées d'autant moins abondantes que leur poids

moléculaire est plus élevé. Le caractère d'autoxydabilité s'atténue chez les termes supérieurs; il est presque nul pour le diméthylthiocarbamate d'amyle.

Les composés analogues aux thiuréthanes aliphatiques bisubstitués, différant de celles-ci par le remplacement du groupe amino par un oxalcoyle, ou inversement du groupe oxalcoyle par un amino, ne possèdent pas la propriété d'émettre des fumées, et ne sont pas autoxydables. Les thiurétanes non substitués, ou monosubstitués ne possèdent pas non plus cette propriété. Il en est de même des thiuréthanes bisubstitués contenant un radical aromatique.

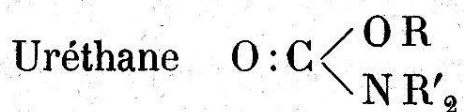
Les thiuréthanes aliphatiques bisubstitués sont autoxydables en présence de l'eau, mais non dans l'oxygène parfaitement sec.

En espace clos, et en présence d'oxygène et d'eau seulement, le processus s'arrête au bout de quelques instants.

Si l'on opère en renouvelant continuellement l'oxygène, les produits d'oxydation étant entraînés, le phénomène se poursuit jusqu'à disparition complète de la thiuréthane. L'autoxydation conduite dans ces conditions est extrêmement lente.

En présence d'une base, le processus s'accomplit beaucoup plus rapidement, grâce au fait que les produits acides, résultant de l'autoxydation, sont fixés au fur et à mesure de leur formation, et ne peuvent plus s'opposer à la poursuite du phénomène.

Les résultats des essais d'autoxydation des thiuréthanes bisubstitués, effectués en présence d'une solution de carbonate sodique, s'accordent avec la théorie d'Engler admettant la formation d'un peroxyde; les produits obtenus dans cette opération sont les suivants :



Acide thiosulfurique,
Acides sulfureux et sulfurique.

Le rendement en uréthane est quantitatif.

Les rapports entre les quantités formées de chacun des acides du soufre sont loin d'être simples, et varient considérablement d'un essai à l'autre. On ne peut donc songer à en déduire directement le mécanisme de l'autoxydation des thiuréthanes. Les variations sont surtout importantes en ce qui concerne les quantités d'acide sulfureux et d'acide sulfurique formés. Cela n'est pas étonnant, étant donné que l'acide sulfureux, aussi bien que les sulfites, est autoxydable en acide sulfurique, respectivement en sulfate. Ces variations sont évidemment le fait d'une autoxydation secondaire plus ou moins complète de l'acide sulfureux. Un essai, fait dans des conditions particulièrement favorables à l'évitement de l'oxydation de l'acide sulfureux, a produit une quantité très faible d'acide sulfurique. Ce dernier provient donc de l'oxydation de l'acide sulfureux, et *les quantités de soufre oxydé en acide sulfureux et en acide sulfurique doivent être considérées ensemble.*

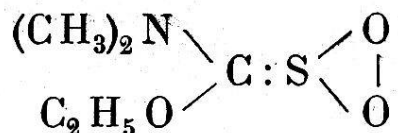
D'autre part, l'extension ou la diminution de contact entre les vapeurs oxydées et la solution alcaline destinée à les fixer a pour effet d'augmenter ou de diminuer, dans d'importantes proportions, les quantités d'acide thiosulfurique formé. Les changements apportés aux autres conditions d'expérimentation n'exercent aucune influence sensible. Il ne paraît donc pas douteux que l'acide thiosulfurique est le

premier produit inorganique de notre phénomène d'autoxydation et que seul il doit être pris en considération pour en interpréter le mécanisme. Or, à cet égard, il importe de constater qu'au point de vue de sa composition quantitative l'acide thiosulfurique se présente comme l'hydrate du monoxyde de soufre SO. Si nous considérons donc le thiosulfate comme résultant de l'action de l'alcali sur le monoxyde de soufre, nous pouvons dire, en ne tenant compte que du degré d'oxydation du soufre :

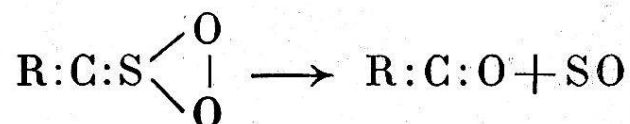
Le produit direct de l'autoxydation des thiuréthanes bisubstituées est le monoxyde de soufre SO.

Les oxydes SO₂ et SO₃ qui l'accompagnent sont des produits d'oxydation secondaire.

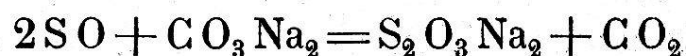
La formation de l'oxyde SO peut s'expliquer aisément en admettant — conformément à la théorie d'Engler — l'existence d'un peroxyde :



lequel, aussitôt formé se décompose en uréthane et en oxyde SO :



De l'anhydride SO, une partie est fixée par l'alcali à l'état de thiosulfate, au moment même de sa formation :



Une autre partie de cet oxyde subit une oxydation secondaire avant d'avoir pu être fixée par l'alcali et donne naissance au sulfite et au sulfate constatés dans le produit d'autoxydation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Substances employées à la préparation des dithiobiurets.

Thiophosgène. — Le thiophosgène dont je me suis servi a été préparé par réduction du perchlorméthylmercaptan au moyen du chlorure stanneux, suivant la méthode décrite par MM. Billeter et Strohl (Ber. XXI, 102).

Amines secondaires. — L'éthylaniline employée était celle du commerce, purifiée par cristallisation du chlorhydrate et distillation de la base reprécipitée par la soude caustique. La diméthylamine a été préparée par la méthode de Baeyer et Caro (Ber. VII, 964 et VIII, 616).

Chlorure éthylphénylthiocarbamique. — Voir plus loin. *Sénévols.* L'éthylsénévol et le méthylsénévol employés étaient ceux du commerce.

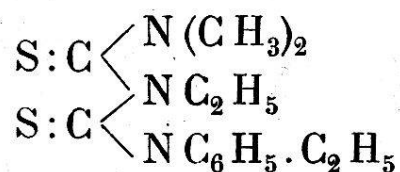
Thiurées tertiaires. — J'ai préparé : La triméthylthiurée, décrite par Dixon (Soc. 67, 357) et la diméthyléthylthiurée, obtenue pour la première fois par M. H. de Pury, cristallisée et décrite par M. Rivier (thèse, p. 78).

Ces deux thiurées ont été préparées en faisant passer un courant de diméthylamine dans une solution alcoolique de sénévol. La solution est concentrée au bain-marie, et, après le départ du solvant, il reste un sirop épais, d'où la thiurée cristallise soit spontanément, soit au contact d'un cristal déjà formé.

Dithiobiurets pentasubstitués.

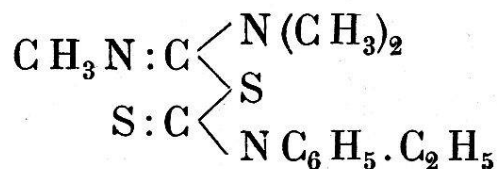
La méthode employée à leur préparation a été décrite par M. Billeter (Ber. XXVI, 1687).

Diméthylphényldiéthyl-dithiobiuret.



Ce biuret a été obtenu par M. H. de Pury et décrit par MM. Billeter et Rivier. Je l'ai préparé par transposition du β -diméthylphényldiéthylpseudodithiobiuret, obtenu en faisant agir le chlorure éthylphénylthiocarbamique sur la diméthyléthylthiurée.

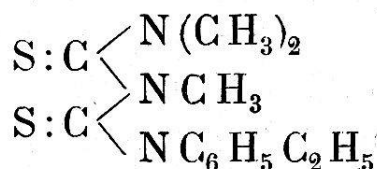
β -Triméthyléthylphénylpseudodithiobiuret.



Le chlorhydrate se forme par addition du chlorure éthylphénylthiocarbamique à la triméthylthiurée. En broyant avec de l'éther sa solution chloroformique

concentrée par évaporation dans le vide, il se sépare sous la forme d'une poudre cristalline. Il est soluble dans l'eau. Le carbonate de sodium précipite la base sous la forme d'une huile soluble dans l'éther de pétrole. En concentrant la solution dans le vide, le biuret se sépare à l'état de cristaux d'un jaune pâle, s'altérant à la lumière. Ce biuret est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, moins dans l'éther de pétrole. Il fond à 52^o,2-52^o,6.

Triméthyléthylphényldithiobiuret.



Jolis cristaux jaunâtres, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Point de fusion : 118^o,2.

J'ai obtenu ce corps par transposition du précédent, d'après la méthode générale de MM. Billeter et Rivier, en chauffant sa solution alcoolique pendant quelques heures au réfrigérant ascendant. Le biuret normal cristallise facilement par refroidissement de la solution concentrée. Par une seconde cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient le produit à l'état de pureté.

Dosage du soufre d'après Carius.

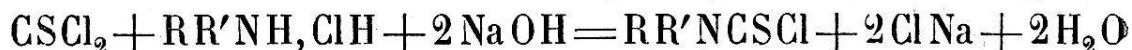
	<i>a</i>	<i>b</i>
Susbtance employée	0g,1554	0g,1982
Sulfate de barium obtenu	0g,2559	0g,3285
Soufre déduit	22,63 %	22,77 %
Théorie	22,85 %	

**Substances employées à la préparation
des thiuréthanes.**

Chlorures thiocarbamiques bisubstitués. — Ces corps, décrits par M. Billeter (Ber. XX, 232, 1629), prennent naissance dans l'action du thiophosgène sur les amines secondaires. On peut les préparer en faisant agir une molécule de thiophosgène sur deux molécules de la base en solution étherée (Maret, thèse, 12).



ou bien en agitant avec deux molécules de soude caustique un mélange équimoléculaire de thiophosgène en solution chloroformique et de chlorhydrate de la base en solution aqueuse :



Par l'une et l'autre de ces deux méthodes, j'ai préparé le chlorure diméthylthiocarbamique et, contrairement au résultat obtenu par M. Maret, j'ai eu un meilleur rendement par la seconde méthode que par la première. En opérant aussi rapidement que possible, et sans négliger aucun soin, d'après la méthode de M. Billeter, et suivant les détails précis indiqués par M. Rivier (thèse, 72), je suis arrivé à pousser le rendement jusqu'à 70 %, tandis qu'en opérant dans les conditions décrites par M. Maret, je ne suis pas arrivé à dépasser les 65 % obtenus par lui. Une des conditions essentielles de l'obtention d'un bon rendement dans la préparation des chlorures thiocarbami-

ques réside dans l'emploi de *chloroforme rigoureusement exempt d'alcool*. Cette méthode est la plus avantageuse, non seulement parce que son rendement est meilleur, mais aussi par le fait que toute la base employée participe à la formation du chlorure. J'ai préparé de cette manière les *chlorures diéthylthiocarbamique* $\text{Cl S C N (C}_2\text{H}_5)_2$ et *dipropylthiocarbamique* $\text{Cl S C N (C}_3\text{H}_7)_2$, décrits par MM. H. de Pury et Rivier.

Le *chlorure éthylphénylthiocarbamique* $\text{Cl S C N C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, employé à la préparation des dithiobiurets, a été obtenu par les deux méthodes en rendement à peu près égal. Mais ici encore, et d'une manière générale — à rendement égal ou même légèrement inférieur — la préparation à partir du chlorhydrate, en présence de soude caustique, paraît préférable, grâce à ce fait, déjà signalé, que toute la base employée participe à la formation du chlorure.

Alcoolates de sodium. — Le *méthylate*, l'*éthylate*, le *propylate*, le *butylate* et l'*amylate* de sodium, employés dans la préparation des thiuréthanes, ont été débarrassés de l'excès d'alcool par distillation, d'abord à pression ordinaire, puis dans le vide sans dépasser la température de 200° .

Les *xanthogénates d'éthyle* ont été préparés en faisant agir le bromure d'éthyle sur les xanthogénates de potassium, obtenus par la méthode bien connue qui consiste à ajouter une molécule de sulfure de carbone à une molécule de potasse caustique en solution dans l'alcool. J'ai préparé ainsi :

Le méthylxanthogénate d'éthyle : $\text{S C S C}_2\text{H}_5 \text{ O C H}_3$

L'éthylxanthogénate d'éthyle : $\text{S C S C}_2\text{H}_5 \text{ O C}_2\text{H}_5$

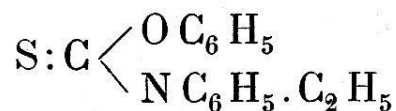
Le propylxanthogénate d'éthyle : $\text{S C S C}_2\text{H}_5 \text{ O C}_3\text{H}_7$

Le butylxanthogénate d'éthyle : $\text{S C S C}_2\text{H}_5 \text{ O C}_4\text{H}_9$

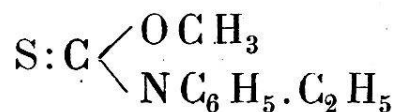
Thiuréthanes bisubstituées.

La bibliographie ne mentionne, dans la série aliphatique, aucune thiuréthane bisubstituée. Dans la série aromatique, il en existe quelques représentants préparés par MM. Billeter et Strohl (Ber. XXI, 104) :

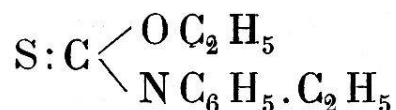
L'éthylphénylthiocarbamate de phényle :



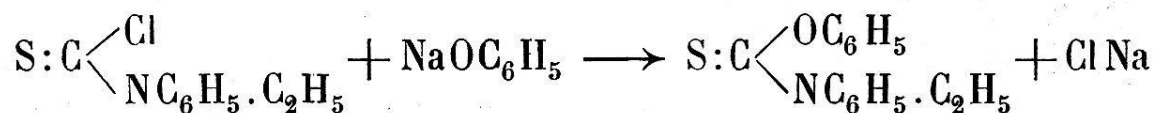
L'éthylphénylthiocarbamate de méthyle :



L'éthylphénylthiocarbamate d'éthyle :



Ces corps ont été obtenus par l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique sur le phénolate, le méthylate et l'étylate de sodium :

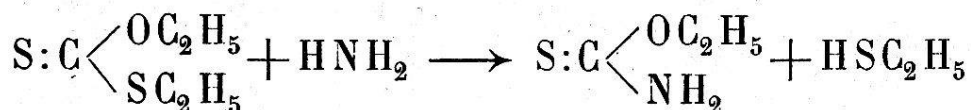


Cette méthode permet de préparer aussi des thiuréthanes bisubstituées exclusivement aliphatiques. L'opération se fait avantageusement dans les conditions suivantes :

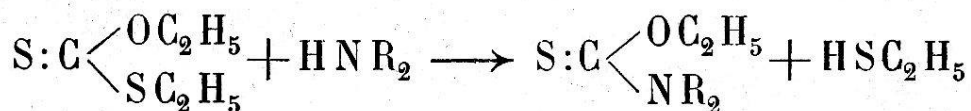
Le chlorure thiocarbamique est dissous dans dix fois environ son volume d'éther absolu ; on y ajoute, par petites portions, et en refroidissant avec de l'eau, un excès d'alcoolate de sodium bien sec et en poudre fine ; on agite le mélange en continuant à refroidir, et lorsqu'il ne se produit plus d'élévation de température, on chauffe une demi-heure au réfrigérant ascendant pour terminer la réaction.

On sépare par filtration le chlorure de sodium, on chasse l'éther par distillation au bain-marie et la thiuréthane qui reste est fractionnée dans le vide. Après un second fractionnement, on obtient un produit parfaitement pur, distillant à température constante.

Cette méthode donne des rendements satisfaisants ; je l'ai néanmoins remplacée par celle employée par Debus (A, 75, 128) à la préparation de la xanthogénamide. On obtient facilement ce corps en faisant agir, en solution alcoolique, l'ammoniaque sur le xanthogénate d'éthyle :



En remplaçant l'ammoniaque par une amine secondaire, on obtient une thiuréthane bisubstituée.



Ce mode de préparation présente sur le précédent l'avantage d'être à la fois plus économique et d'une exécution plus aisée, tout en donnant un rendement au moins égal. Il évite la préparation et la manipula-

tion délicates du thiophosgène et des chlorures thio-carbamiques.

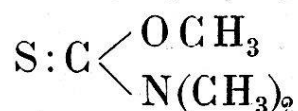
L'opération se fait de la manière suivante :

On dissout le xanthogénate d'éthyle dans dix fois environ son volume d'éther ou d'alcool absolu ; on y fait arriver de l'amine en excès, soit à l'état gazeux et soigneusement séchée sur de la chaux, soit en solution alcoolique ou étherée, par un entonnoir à robinet. On laisse reposer pendant une nuit, on chasse le solvant par distillation au bain-marie et on fractionne dans le vide. Une fois le vide obtenu, avant de procéder à la distillation, il est bon de faire passer, pendant une heure environ, un courant de gaz, acide carbonique ou hydrogène, à travers le liquide pour le débarrasser des dernières traces de mercaptan qui l'accompagnent. Après un second fractionnement, on obtient le produit pur en rendement presque quantitatif.

Propriétés des thiuréthanes bisubstituées. — Les thiuréthanes aliphatiques bisubstituées sont liquides à la température ordinaire, sauf le diméthylthiocarbamate de butyle ; elles sont incolores, insolubles dans l'eau, sauf les termes inférieurs qui s'y dissolvent en très faibles proportions ; miscibles à l'éther, l'alcool, l'éther de pétrole, au benzène et au chloroforme. Elles possèdent la propriété remarquable de fumer à l'air en dégageant une odeur qui rappelle — chez les termes inférieurs — celle du phosphore humide. Ces fumées sont la manifestation du phénomène d'autoxydation qui fait le sujet du présent travail. Elles sont d'autant plus épaisses et abondantes que le poids moléculaire de la thiuréthane est faible ; les termes

supérieurs, à partir du diméthylthiocarbamate de butyle ne répandent plus que des fumées à peine perceptibles.

Diméthylthiocarbamate de méthyle.

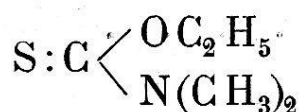


Liquide incolore, densité 1,0783, distillant à 68°,2 par 10^{mm} de pression; se prend par refroidissement dans un mélange réfrigérant en une masse cristalline fondant à 3°,2.

Dosage du soufre d'après Carius.

	<i>a</i>	<i>b</i>
Substance employée	0g,1966	0g,2178
Sulfate de baryum obtenu	0g,3838	0g,4264
Soufre déduit	26,79 %	26,82 %
Théorie	26,85 %	

Diméthylthiocarbamate d'éthyle.

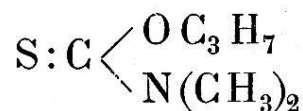


Ce corps a été obtenu par M. Maret comme produit de décomposition du diméthylphényldiéthylthio-
biuret par l'acide chlorhydrique, en présence d'alcool. Liquide incolore, densité 1,0352, distillant à 82°,6 par 10^{mm} de pression; se prend par refroidissement en une masse cristalline fondant à 13°,8.

Dosage du soufre d'après Carius.

	<i>a</i>	<i>b</i>
Substance employée . . .	0g,2274	0g,1782
Sulfate de baryum . . .	0g,3960	0g,3117
Soufre déduit.	23,95 %	24,05 %
Théorie.	24,07 %	

Diméthylthiocarbamate de propyle.

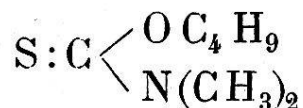


Liquide incolore, densité 1,0169, distillant à 96°₅-97°₅ par 12^{mm} de pression. Ne se prend pas par refroidissement dans un mélange réfrigérant. Odeur légèrement étherée. . .

Dosage du soufre d'après Carius.

	<i>a</i>	<i>b</i>
Substance employée . . .	0g,1843	0g,2362
Sulfate de baryum . . .	0g,2942	0g,3775
Soufre déduit.	21,95 %	21,98 %
Théorie.	21,78 %	

Diméthylthiocarbamate d'isobutyle.

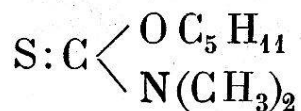


Beaux cristaux blancs opaques fondant à 28°₈. Fume faiblement à l'air. Odeur agréable étherée.

Dosage du soufre d'après Carius.

	<i>a</i>	<i>b</i>
Substance employée . . .	0g,2563	0g,1743
Sulfate de baryum . . .	0g,3662	0g,2498
Soufre déduit	19,64 %	19,69 %
Théorie.	19,85 %	

Diméthylthiocarbamate d'isoamyle.

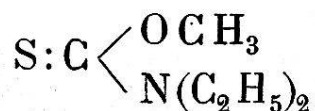


Liquide incolore, densité 0,9697, distillant à 119°-119°,5 par 10^{mm} de pression; odeur douce, agréable; ne fume que très légèrement à l'air.

Dosage du soufre d'après Carius.

	<i>a</i>	<i>b</i>
Substance employée . . .	0g,2635	0g,2011
Sulfate de baryum . . .	0g,3484	0g,2747
Soufre déduit.	18,18 %	18,35 %
Théorie.	18,23 %	

Diéthylthiocarbamate de méthyle.



Liquide incolore, densité 1,0087, bouillant à 105°,2-105°,6 par 10^{mm} de pression; odeur étherée agréable.

Dosage du soufre d'après Carius.

	<i>a</i>	<i>b</i>
Substance employée	0g,2899	0g,2095
Sulfate de baryum	0g,4527	0g,3297
Soufre déduit	21,68 %	21,60 %
Théorie.	21,78 %	

J'ai tenté vainement de préparer le *dipropylthiocarbamate de méthyle* par l'une et l'autre des deux méthodes décrites plus haut. Je n'ai pas réussi à obtenir un produit distillant à température constante, et les dosages faits dans la fraction passant aux environs de 120° accusaient une teneur en soufre en désaccord avec la théorie.

Action de l'acide chlorhydrique sur les dithiobiurets dont l'atome central d'azote porte un radical aliphatique.

Identification de la diméthylthiuréthane.

M. Maret, dans sa thèse sur « la transposition intramoléculaire réversible des dithiobiurets » penta-substitués, a montré que seuls les dithiobiurets normaux, dont l'atome d'azote du centre porte un radical aromatique, sont susceptibles de se transformer sous l'action de l'acide chlorhydrique en chlorhydrates de pseudodithiobiurets. Il constata, par contre, que les dithiobiurets portant sur ce même atome d'azote le radical éthyle se comportent tout autrement. Ils se décomposent en donnant naissance à un certain nombre de produits parmi lesquels M. Maret a isolé: du chlorhy-

drate d'éthylaniline, du sénévol et un liquide incolore, distillant à 82°-89° par 11^{mm},8 de pression, et doué de la propriété singulière de fumer abondamment à l'air en dégageant une odeur rappelant un peu celle des carbylamines et celle que répand le phosphore exposé à l'air humide.

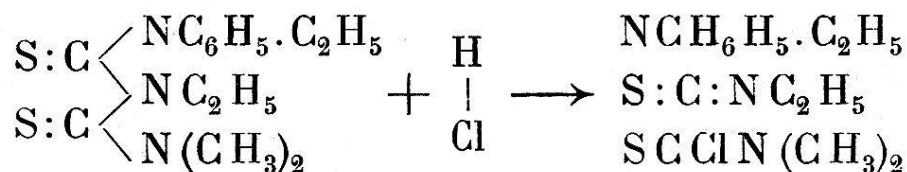
Ce corps a été analysé par M. Maret ; mais la formule déduite de ses dosages était en désaccord avec le poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique. Comme l'étude détaillée de cette question ne rentrait pas directement dans le cadre de ses recherches, il renonça à l'élucider.

Sur le conseil de M. Billeter, j'ai repris l'étude de ce corps étrange, en l'examinant particulièrement au point de vue de sa propriété d'émettre des fumées à l'air. J'ai refait les expériences de M. Maret, en employant les mêmes méthodes, mais mettant en œuvre des quantités de substance plus considérables.

Dans une solution contenant 50 à 100g de diméthylphényldiéthylthiobiuret dissous dans 10 parties de chloroforme, deux molécules d'acide chlorhydrique soigneusement séché sont introduites et le mélange est laissé en repos pendant deux jours. Le chloroforme est ensuite chassé par distillation, puis par évaporation dans le vide ; il reste alors une masse pâteuse qui, traitée à plusieurs reprises par l'éther bouillant, laisse un résidu insoluble, composé presque exclusivement de chlorhydrate d'éthylaniline. La partie soluble dans l'éther se présente, après expulsion du solvant, sous la forme d'un liquide brun, sentant l'éthylsénévol, et répandant à l'air des fumées épaisses. Le sénévol peut être séparé par distillation ; puis par fractionnement dans le vide du résidu, on obtient le

corps fumant incolore. Ce dernier, exposé à l'action réfrigérante d'un mélange de glace et de sel, se prend en une masse cristalline qu'on peut débarrasser de ses impuretés liquides par expression entre des feuilles de papier à filtrer. Le produit ainsi purifié distille à 82°,6 sous 10^{mm} de pression, mais le rendement en est insignifiant. Malgré tous mes soins, j'ai toujours obtenu un rendement inférieur à celui qu'obtenait M. Maret; en outre, singulière constatation déjà faite par M. Maret, le rendement était d'autant plus abondant que l'opération se faisait en solution plus diluée.

Le corps obtenu à l'état de pureté, j'ai procédé à son identification. Dans ce but, j'ai tenu d'abord à m'assurer que seul le radical diméthylthiocarbamique participe à sa formation, ainsi que le prévoyait M. Maret. Ce dernier admettait que, sous l'action de l'acide chlorhydrique, le diméthylphényldiéthylthiobiuret se décompose en première phase d'après le schéma suivant :



avec formation d'éthylaniline, d'éthylsénévol et de chlorure diméthylthiocarbamique. Ce dernier, ensuite d'une décomposition secondaire complexe, donnerait naissance au corps fumant.

L'éthylaniline se retrouve *quantitativement* sous la forme de chlorhydrate dans les produits de décomposition du dithiobiuret. Il n'en est pas de même de l'éthylsénévol, dont les quantités recueillies dans

chacun des essais sont loin de correspondre à la théorie. La possibilité de sa participation à la formation du corps à identifier ne peut donc pas être rejetée d'emblée. Elle est cependant exclue par le fait qu'en soumettant à l'action de l'acide chlorhydrique un dithiobiuret dont l'atome d'azote du centre porte, au lieu du groupe éthyle, un autre alcoyle, le méthyle par exemple, on obtient un produit possédant les mêmes propriétés et les mêmes constantes.

Ce fait établi, l'analyse élémentaire permettra de fixer la composition et la constitution du corps à identifier.

Analyse élémentaire.

Carbone et hydrogène :	<i>a</i>	<i>b</i>
Substance employée	0g,2010	0g,2034
Acide carbonique formé	0g,3282	0g,3332
Carbone déduit	44,50 %	44,70 %
Eau formée	0g,1508	0g,1558
Hydrogène déduit	8,40 %	8,56 %

Dosage du soufre d'après Carius.

	<i>a</i>	<i>b</i>
Substance employée	0g,1619	0g,1549
Sulfate de baryum	0g,2785	0g,2666
Soufre déduit	23,60 %	23,64 %

Dosage de l'azote d'après Dumas.

	<i>a</i>	<i>b</i>
Substance employée	0g,2392	0g,1847
Azote obtenu en cm ³	22g,50	17g,55
Température	17°	17°
Pression barométrique	723mm,0	723mm,0
Azote déduit	10,37 %	10,39 %

Récapitulation.

	<i>a</i>	<i>b</i>	Moyenne	Calculé pour C ₅ H ₁₁ S N O
Carbone	44,50 %	44,70 %	44,60 %	45,06 %
Hydrogène	8,40	8,56	8,48	8,32
Soufre	23,64	23,60	23,62	24,07
Azote	10,39	10,37	10,38	10,54
Oxygène	13,07	12,77	12,92	12,01
	100,—	100,—	100,—	100,—

La formule brute déduite de ces analyses est : C₅ H₁₁ S N O ; le calcul donne pour l'hydrogène 11,5 ; mais, comme le dosage de cet élément donne généralement des résultats trop forts, le chiffre 11 doit être choisi de préférence à 12 ; ce dernier d'ailleurs ne peut être admis, en raison de la loi des valences paires. Cette formule concorde avec le poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique, en employant le benzène comme solvant.

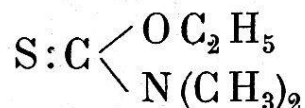
$$\begin{aligned}
 a. \quad G &= 129,88 & g &= 09,2488 & \Delta &= 0^{\circ},725 \\
 \text{Pour } K &= 50 & m &= 133 \\
 \text{Pour } K &= 53 & m &= 141
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 b. \quad G &= 129,88 & g &= 09,3373 & \Delta &= 1^{\circ},005 \\
 \text{Pour } K &= 50 & m &= 130 \\
 \text{Pour } K &= 53 & m &= 138
 \end{aligned}$$

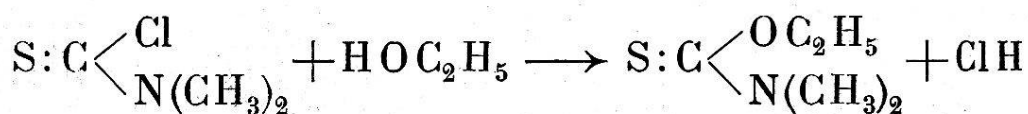
Calculé pour C₅ H₁₁ S N O m = 133

La présence du complexe S : C N (C H₃)₂ = C₃ H₆ S N ayant été établie expérimentalement, la *constitution* du corps à identifier peut aisément être déduite du résultat des analyses. En effet, en déduisant de la formule brute : C₅ H₁₁ S N O, le complexe C₃ H₆ S N,

il reste C_2H_5O , soit le radical oxéthyle. La réunion du complexe diméthylthiocarbamique et du complexe oxéthyle permet d'établir la formule suivante :



qui exprime la constitution du liquide fumant. *C'est une thiuréthane bisubstituée.* Mais aucun des ingrédients employés ne contient le radical oxéthyle ni aucun autre complexe oxygéné. Celui-ci ne peut provenir que du dissolvant. C'est, en effet, grâce à la présence d'alcool dans le chloroforme employé, livré cependant comme produit chimiquement pur, que la thiuréthane a pu prendre naissance, d'après l'équation suivante :



Le fait singulier, signalé plus haut, que le rendement est d'autant plus abondant que l'opération se fait en solution plus étendue, trouve par là une explication très simple.

Le rôle de l'alcool dans la décomposition du diméthylphényldiéthylthiobiuret par l'acide chlorhydrique a été vérifié expérimentalement. Deux portions de 25 grammes de biuret ont été dissoutes chacune dans 100 centimètres cubes de chloroforme rigoureusement pur. A l'une des portions j'ai ajouté la quantité d'alcool nécessaire à la formation de la thiuréthane. Cette portion, traitée par l'acide chlorhydrique, a donné un produit plus riche en thiuréthane qu'aucun des essais antérieurs. L'autre portion, traitée par

l'acide chlorhydrique en l'absence de toute trace d'alcool ne contenait pas de thiuréthane et ne dégageait aucune fumée.

Autoxydation des thiuréthanes aliphatiques bisubstitués.

Essais préliminaires.

Les thiuréthanes bisubstitués, dont les caractères ont été décrits plus haut, possèdent la propriété remarquable déjà signalée de répandre à l'air des fumées épaisses et abondantes. C'est de ce phénomène inattendu que j'ai cherché à pénétrer les causes et le mécanisme. La première question à résoudre était celle de savoir lequel des composants de l'air détermine ce phénomène. L'oxygène fut, cela va sans dire, l'objet des premières recherches faites dans ce but. L'idée paraissait s'imposer que les fumées n'étaient pas autre chose que la manifestation d'un processus d'autoxydation. Pour vérifier cette supposition, des essais furent faits dans les conditions suivantes : quelques gouttes de thiuréthane étaient introduites dans un flacon bien bouché à l'émeri ; puis, après y avoir fait le vide, le flacon était rempli successivement d'oxygène, d'azote et d'acide carbonique. Les fumées se produisirent en présence de l'oxygène seulement : il s'agissait bien d'un cas de combustion lente.

Une série d'essais fut entreprise pour déterminer quantitativement le volume d'oxygène absorbé. Dans ce but, une quantité pesée de thiuréthane était introduite dans un flacon rempli d'oxygène. La pression

du gaz était mesurée, puis, le flacon fermé était fixé sur une machine à secouer et soumis à une agitation énergique pendant plusieurs heures. Après cette opération, la pression était restée la même qu'auparavant. L'examen eudiométrique du gaz du flacon ne montrait aucune différence avec celui d'un essai à blanc exécuté dans les mêmes conditions. La thiuréthane, aussitôt sortie du flacon, se remettait à fumer énergiquement, alors qu'en espace clos les fumées avaient complètement cessé quelques instants après l'introduction de l'oxygène. De nouveaux essais furent faits en variant les conditions d'expérimentation : température, durée de l'agitation, addition de quantités variables d'eau. Dans aucun cas la mesure de la pression n'accusa la moindre absorption d'oxygène. De ces résultats négatifs, il fallait conclure que l'oxydation dans un espace clos s'arrête à peine commencée, sous une influence antagoniste.

Je renonçai alors à opérer en vase clos, et une nouvelle série d'essais fut entreprise dans les conditions suivantes : Un courant d'oxygène était conduit par un tube capillaire plongeant dans de la thiuréthane contenue dans un flacon. Les vapeurs entraînées par le gaz étaient condensées soit au moyen d'un réfrigérant, soit en les recueillant dans un flacon d'éther ou d'eau. La température, la vitesse du courant d'oxygène et le degré d'humidité de ce gaz étaient modifiés à chaque essai. Pour faciliter l'oxydation, l'oxygène chargé des vapeurs de thiuréthane était conduit dans un tube garni d'amiante platinée, maintenue à des températures variées. Malgré toutes les précautions prises, il n'a pas été possible d'obtenir une oxydation complète. Le produit recueilli en condensant les vapeurs

entraînées fumait toujours à l'air ; son point d'ébullition descendait, à la vérité, de quelques degrés au-dessous de celui de la thiuréthane, et le dosage du soufre contenu dans le produit distillé indiquait une plus faible proportion de cet élément. Mais, le fait même de la présence du soufre bien qu'en faible quantité — 6 à 10 % au lieu de 24 % dans la thiuréthane — était la preuve que l'oxydation n'était pas complète. En effet, la molécule de thiuréthane contenant un atome de soufre, et son oxydation consistant en une désulfuration, le processus ne peut être achevé que lorsque la désulfuration est complète.

Pour déterminer une oxydation complète, j'ai cherché, dans un nouvel essai, à éviter qu'une partie de la thiuréthane inoxyde ne puisse être entraînée par le courant d'oxygène. Un gramme environ de thiuréthane fut introduit dans un flacon à double tubulure. Par un des tubes arrivait un courant d'oxygène, qui, au lieu de barbotter dans le liquide comme précédemment, se répandait à sa surface ; l'autre tube était relié à une série d'appareils à absorption consistant en :

- un ballon vide de 150 centimètres cubes, pour observer et éventuellement condenser les fumées,
- un tube garni de coton de verre, pour condenser les fumées,
- un second ballon vide, pour constater la présence ou l'absence des fumées,
- un flacon d'eau distillée,
- deux flacons remplis d'une solution d'acétate de plomb, pour recueillir éventuellement l'hydrogène sulfuré,
- enfin, un flacon d'eau de baryte.

Le flacon, fixé sur une machine à secouer, était maintenu en mouvement pendant toute la durée de l'opération. Ce n'est qu'au bout de 120 heures que les fumées cessèrent de se manifester.

L'analyse du contenu des différents appareils à absorption a révélé la présence des produits suivants :

traces de *soufre* dans le flacon tubulé,
acide sulfurique dans le premier ballon et dans le
coton de verre,
acide sulfureux dans le flacon d'eau distillée et dans
ceux d'acétate de plomb.

Il n'y avait pas d'hydrogène sulfuré ni d'acide carbonique.

Le liquide contenu dans le flacon tubulé répandait une odeur étheree agréable. Traité par la soude caustique, il dégageait de la diméthylamine provenant sans doute d'une saponification partielle imputable aux acides formés.

Il était à supposer que l'arrêt presque immédiat du processus d'autoxydation en vase clos était causé par les acides formés, qui s'opposaient à la poursuite de l'action de l'oxygène. Si tel était le cas, l'opération devait pouvoir se continuer à la condition que ces acides soient fixés au fur et à mesure de leur formation. Des essais en vase clos ont été repris, en ajoutant à la thiuréthane une base faible en quantité suffisante pour fixer les acides formés. J'ai employé d'abord la magnésie humectée d'eau, et je pus constater aussitôt que les fumées, au lieu de s'arrêter au bout de peu de temps, se maintenaient longtemps, restant épaisses et abondantes. La pression, mesurée après cessation des fumées, était de beaucoup infé-

rieure à celle mesurée au début, accusant ainsi une forte absorption d'oxygène. La solution aqueuse donnait, outre les réactions des acides sulfureux et sulfurique, celles de l'*acide thiosulfurique* :

précipité de soufre par addition de Cl_2H
avec NO_3Ag , précipité blanc virant au brun
avec Cl_3Fe , coloration violette.

Par contre, il n'y avait pas de soufre, ce qui paraît montrer que le soufre obtenu précédemment provenait de la décomposition de l'acide thiosulfurique formé en action primaire. Enfin, dans le produit oxydé, l'odeur de la thiuréthane avait fait place à une forte odeur étherée qui était celle de l'oxyuréthane correspondante. Le produit d'extraction par le chloroforme de la solution obtenue, fractionné à plusieurs reprises, possédait en effet le point d'ébullition 147° de la diméthyluréthane.

Méthodes employées.

La magnésie, employée dans les premiers essais pour fixer les acides formés, présente certains inconvénients : son insolubilité rend malaisés les titrations et dosages. Je l'ai remplacée par une base soluble. Après avoir essayé les alcalis caustiques — au contact desquels les thiuréthanes subissent une saponification sensible — j'ai adopté le carbonate de sodium dont j'employais un excès suffisant pour que l'acide carbonique ne pût pas se dégager, mais restât en solution à l'état de bicarbonate. Pour obtenir une oxydation aussi rapide et complète que possible, il faut opérer en solution très diluée et en présence d'un fort excès

de carbonate. Je n'ai pas pu concilier cette exigence avec la nécessité de faire les titrations en solution aussi peu étendue que possible. Dans la plupart des essais, j'ai employé, pour une molécule de thiuréthane, deux molécules de carbonate sodique cristallisé, en solution à 20 %.

J'ai remplacé la mesure de l'oxygène par différence de pression par la mesure directe du volume à pression constante.

L'appareil employé dans ce but consiste en un tube ou cylindre gradué, muni d'un bouchon à deux trous. Dans l'un de ceux-ci s'engage l'extrémité d'un petit siphon dont l'autre extrémité plonge dans une cuve à eau formant réservoir. Dans l'autre trou du bouchon pénètre un tube recourbé, relié par un tuyau de caoutchouc au flacon contenant la solution de soude et la thiuréthane.

La pression à l'intérieur du tube ou cylindre est égale à la pression extérieure, lorsque l'extrémité du siphon qui pénètre dans le cylindre est à la même hauteur que le niveau de l'eau contenue dans la cuve. La variation de pression pendant l'absorption est insignifiante si l'on a soin d'employer une cuve à grande surface; et il est aisé de rétablir la pression initiale en versant dans la cuve un volume d'eau égal à celui d'oxygène absorbé pendant l'oxydation.

Avec cet appareil, rappelant par sa disposition celui employé par Manchot dans ses travaux sur les autoxydations, l'opération est conduite de la manière suivante :

Dans un flacon muni d'une fermeture à robinets, on introduit une ampoule renfermant une quantité pesée de thiuréthane, quelques morceaux de verre

destinés à briser l'ampoule et la quantité voulue de solution de carbonate sodique. Après avoir remplacé par de l'oxygène l'air contenu dans le flacon, celui-ci est mis en communication avec le cylindre ou tube gradué, et solidement fixé sur la machine à secouer. Le volume d'eau contenu dans le cylindre est noté, ainsi que la température et la pression barométrique ; puis la machine à secouer est mise en marche. L'ampoule se brise, d'épaisses fumées remplissent l'espace vide du flacon et l'eau de la cuve, siphonnée dans le cylindre, remplace l'oxygène absorbé par la thiuréthane.

Après un temps variable suivant la quantité de thiuréthane employée, la température et l'énergie de l'agitation — généralement 30 à 60 minutes pour un gramme — l'absorption cesse, ainsi que les fumées. Le volume d'eau contenu dans le cylindre est noté de nouveau, et la différence entre les deux lectures indique l'absorption d'oxygène en volume, d'où par le calcul on déduit l'oxygène en poids. La solution aqueuse, débarrassée par extractions répétées au moyen de chloroforme des composés organiques qu'elle contient, est amenée à un volume déterminé. Des parties aliquotes prélevées servent aux titrations et dosages des acides formés.

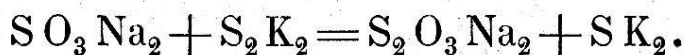
Titrations et dosages.

Le dosage d'un mélange de sulfite, de sulfate et de thiosulfate présente certaines difficultés, et les méthodes proposées sont loin d'être d'une précision rigoureuse. Une méthode qui, à première vue, peut paraître avantageuse, consiste à séparer d'abord l'acide

sulfurique par précipitation au moyen du chlorure de baryum; la solution filtrée est ensuite titrée par l'iode, et l'acide sulfurique résultant de l'oxydation de l'acide sulfureux se précipite sous la forme de sulfate de baryum. Le volume total d'iode employé jusqu'à coloration indique la somme des équivalents iodométriques du sulfite et du thiosulfate. La quantité de sulfite étant déterminée par le dosage du sulfate formé dans l'oxydation par l'iode, celle de thiosulfate peut en être déduite par le calcul.

Cette méthode présente de sérieux inconvénients et ne saurait donner des résultats dignes de confiance. Il n'est pas possible, en effet, d'éviter la décomposition des acides thiosulfurique et tétrathionique, dans la précipitation de l'acide sulfurique; en outre, les sulfites sont si facilement oxydables que les résultats peuvent être considérablement faussés, à moins que des précautions infinies n'aient été prises. Du reste, dans le cas spécial du dosage des produits d'oxydation des thiuréthanes, cette méthode, même exacte, ne saurait être l'objet d'une application quelconque, par le fait que le thiosulfate ne s'y trouve pas dans sa forme habituelle, mais bien en combinaison avec le sulfite.

J'ai eu recours à une méthode qui m'a été indiquée par M. le prof. Billeter, et qui consiste à titrer d'abord le sulfite au moyen d'une solution de bisulfure de potassium. Sous l'action de ce réactif, le sulfite est transformé en thiosulfate, suivant l'équation :



Après titration par le bisulfure de potassium, la solution est additionnée d'acide acétique jusqu'à réac-

tion légèrement acide, et l'hydrogène sulfuré est chassé en faisant passer un courant d'air dans la solution maintenue dans le vide. Puis le thiosulfate est titré par l'iode ; le volume employé correspond à la somme du thiosulfate primitif et de celui qui s'est formé dans l'action du bisulfure sur le sulfite. Ce dernier étant connu, le premier peut être déterminé après avoir déduit du volume total d'iode employé la quantité équivalente au sulfite titré.

Dans la même solution, on peut doser l'acide sulfurique par précipitation au moyen du chlorure de baryum. Mais les résultats obtenus de cette manière sont toujours trop forts, l'acide tétrathionique, formé dans l'oxydation du thiosulfate par l'iode, se décomposant avec production de sulfate, cela aussi bien en solution neutre qu'en solution acide ou alcaline.

Il est préférable de doser le soufre total dans une autre portion, après oxydation par le chlore de tous les acides du soufre contenus dans la solution. En déduisant du soufre total le soufre en SO_2 et en SO déjà déterminé, on obtient le soufre en SO_3 .

Cette méthode, sans être d'une précision absolument rigoureuse, donne des résultats satisfaisants, si l'on opère avec toutes les précautions nécessaires, et doit être préférée à toute autre, lorsqu'on a à doser un mélange de sulfite, de thiosulfate et de sulfate.

La solution de bisulfure de potassium employée dans mes titrations était une solution normale. On la prépare en dissolvant un équivalent de soufre cristallisé, finement pulvérisé, dans une solution fraîchement préparée d'un équivalent de monosulfure de potassium, amenant ensuite au litre. La solution de monosulfure de potassium est, elle-même, préparée de la manière suivante :

Une solution contenant un équivalent de potasse caustique pure est divisée en deux parties exactement égales. On fait passer dans l'une un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation; on chasse ensuite l'excès de ce gaz par ébullition dans le vide. La solution contient alors du sulfhydrate de potassium et, en y ajoutant l'autre moitié de la solution de potasse caustique, on obtient une solution de monosulfure de potassium parfaitement pur.

Le titre exact de la solution de bisulfure de potassium est déterminé au moyen d'une solution de sulfite de potassium ou de sodium, fraîchement préparée et titrée iodométriquement.

La solution de bisulfure de potassium doit être conservée à l'abri de l'air, car elle s'oxyde rapidement avec formation de thiosulfate.

La titration se fait à chaud, à une température voisine de l'ébullition. La fin de la réaction est indiquée par la persistance de la coloration jaune verdâtre du bisulfure en solution très diluée. Un excès d'une goutte de liqueur normale dans 20 à 30 centimètres cubes produit une coloration facilement perceptible, et qui ne disparaît qu'après 4 à 5 minutes d'ébullition. Des précautions spéciales doivent être prises en vue d'éviter l'altération de la solution normale, résultant de la transformation du bisulfure en thiosulfate sous l'action de l'oxygène de l'air. L'espace vide de la burette doit être occupé par une atmosphère exempte d'oxygène, et on peut, dans ce but, relier la burette à un gazomètre contenant de l'azote, ou bien adapter à l'extrémité supérieure de celle-ci un appareil à absorption contenant une solution alcaline de pyrogallol.

Quelles que soient les précautions prises en vue d'éviter l'altération de la solution, il faut, de temps en temps, en vérifier le titre; si celui-ci s'est modifié, la solution peut être employée néanmoins, à la condition que l'on tienne compte dans les titrations de la quantité de thiosulfate produite par l'oxydation du bisulfure.

La vérification de la méthode décrite ci-dessus a été faite au moyen de solutions préparées, contenant un mélange de sulfite, thiosulfate, et sulfate de sodium, en présence d'un excès de carbonate et de bicarbonate de sodium; ces solutions se trouvaient ainsi dans les mêmes conditions que celles provenant de l'autoxydation des thiuréthanes. Les résultats obtenus se rapprochent sensiblement de la théorie :

1^{er} essai. Solution contenant dans 25^{cm}³ :

		Soufre contenu	
Sulfite de sodium	0g,1950	0g,0470	30,1 %
Thiosulfate	0g,1580	0g,0640	41,0 %
Sulfate	0 ^g ,2007	0g,0452	28,9 %
Soufre total		0g,1562	100 %

Titration du sulfite.

Bisulfure employé	2 ^{cm} ³,97	2 ^{cm} ³,98
Soufre contenu dans le sulfite	0g,0475	0g,0477
Soufre %	30,3 %	30,4 %
Théorie		30,1 %

Titration du thiosulfate.

Iode $\frac{1}{10}$ N total employé	25 ^{cm} ³,05	25 ^{cm} ³,00
A déduire iode correspondant à		
S ₂ O ₃ Na ₂ , provenant du sulfite	14 ^{cm} ³,85	14 ^{cm} ³,90
	10 ^{cm} ³,20	10 ^{cm} ³,10

Soufre déduit	0g,0653	0g,0646
Soufre %	41,6 %	41,2 %
Théorie		41,0 %

Dosage du sulfate.

Soufre total dosé.	0g,1570	0g,1568
Soufre en S O ₂ et S O	0g,1128	0g,1123
Soufre en S O ₃	0g,0442	0g,0445
Soufre en S O ₃ %	28,1 %	28,4 %
Théorie		28,9 %

2^{me} essai. Solution contenant dans 25^{cm}³:

		Soufre contenu	
Sulfite de sodium	0g,1087	0g,0276	23,9 %
Thiosulfate.	0g,1264	0g,0512	44,1 %
Sulfate	0g,1655	0g,0373	32,0 %
Total		0g,1161	100,0 %

Titration du sulfite.

Bisulfure employé	1 ^{cm} ³ ,73	1 ^{cm} ³ ,71
Soufre déduit.	0g,0279	0g,0276
Soufre %	23,8 %	23,5 %
Théorie		23,9 %

Titration du thiosulfate.

Iode total employé	16 ^{cm} ³ ,78	16 ^{cm} ³ ,75
A déduire	8 ^{cm} ³ ,65	8 ^{cm} ³ ,55
	8 ^{cm} ³ ,13	8 ^{cm} ³ ,20
Soufre déduit.	0g,0520	0g,0525
Soufre %	44,4 %	44,7 %
Théorie		44,1 %

Dosage du sulfate.

Soufre total dosé	0g,1170	0g,1174
Soufre en S O ₂ et S O	0g,0799	0g,0801
Soufre en S O ₃	0g,0371	0g,0373
Soufre en S O ₃ %	31,8 %	31,8 %
Théorie		32 %

Dans le but de vérifier les résultats obtenus par titrations successives au moyen du bisulfure et de l'iode, j'ai fait — dans le produit de plusieurs essais — des titrations directes en versant le liquide à titrer dans un excès d'iode $\frac{1}{10}$ N acidifié par l'acide acétique, titrant l'excès d'iode employé au moyen d'une solution de thiosulfate équivalente. Mais, dans chacune de ces titrations, le volume d'iode employé, au lieu de correspondre à la somme des équivalents iodométriques du sulfite et du thiosulfate, était presque égal à celui nécessaire pour oxyder le sulfite seul. Les raisons de cette anomalie seront exposées plus loin.

Autoxydation du diméthylthiocarbamate d'éthyle.

Les essais auxquels j'ai procédé en vue d'établir le mécanisme de l'autoxydation des thiuréthanes bisubstituées, ont porté essentiellement sur le diméthylthiocarbamate d'éthyle. J'ai opéré dans les conditions qui viennent d'être décrites, en présence d'une solution à 20 % de carbonate de sodium cristallisé. Les résultats de 9 essais, faits avec des quantités de substance très variables, sont détaillés dans les deux tableaux ci-après.

TABLEAU I

	1 ^{er} ESSAI	2 ^{me} ESSAI	3 ^{me} ESSAI	4 ^{me} ESSAI	5 ^{me} ESSAI	6 ^{me} ESSAI
Substance employée . . .	2g,872	3g,3515	16g,8946	10g,3000	0g,4248	0g,4223
Oxygène absorbé volume	707cm ³	853cm ³	4320cm ³	2619cm ³	100cm ³ ,5	99cm ³ ,4
Pression barométrique B ⁰	714mm,1	707mm,1	724mm,4	729mm,9	710mm,9	707mm,6
Température	13 ^o	14 ^o ,8	14 ^o	14 ^o	10 ^o	11 ^o
Oxygène absorbé poids .	0g,892	1g,045	5g,413	3g,308	0g,128	0g,125
Oxygène absorbé pr mol.	41g,3	41g,5	42g,6	42g,7	40g,3	39g,4
Soufre en SO ₂	0g,206 31,8 %	0g,224 29,9 %	1g,188 30,4 %	0g,704 30,6 %	0g,0428 44,3 %	0g,0448 46,9 %
Soufre en SO ₃	0g,143 22,2 %	0g,182 24,2 %	0g,898 23,0 %	0g,581 24,6 %	0g,0143 14,8 %	0g,0066 6,9 %
Soufre en SO ₂ et SO ₃ .	0g,349 54,0 %	0g,406 54,1 %	2g,086 53,4 %	1g,285 55,2 %	0g,0571 59,1 %	0g,0514 53,8 %
Soufre en SO	0g,298 46,0 %	0g,345 45,9 %	1g,818 46,6 %	1g,048 44,8 %	0g,0396 40,9 %	0g,0442 46,2 %
Soufre total dosé	0g,647 100,0 %	0g,751 100,0 %	3g,904 100,0 %	2g,333 100,0 %	0g,0967 100,0 %	0g,0956 100,0 %
Soufre dans thiuréthane.	0g,691	0g,806	4g,091	2g,476	0g,1037	0g,1016
Soufre oxydé	93,6 %	93,1 %	95,4 %	94,3 %	93,2 %	94 %
Oxygène dans SO ₂	0g,205	0g,224	1g,188	0g,704	0g,0428	0g,0448
Oxygène dans SO ₃	0g,215	0g,273	1g,347	0g,873	0g,0214	0g,0099
Oxygène dans SO	0g,149	0g,173	0g,909	0g,524	0g,0198	0g,0221
Oxygène dans uréthane .	0g,324	0g,375	1g,952	1g,167	0g,0484	0g,0478
Oxygène retrouvé	0g,893	1g,045	5g,396	3g,268	0g,1324	0g,1246
Oxygène mesuré	0g,892	1g,045	5g,413	3g,308	0g,128	0g,125
Oxygène retrouvé %/o . .	100,2 %	100,0 %	99,7 %	98,9 %	103,4 %	99,7 %

TABLEAU II

	7 ^{me} ESSAI	8 ^{me} ESSAI	9 ^{me} ESSAI
Substance employée . . .	0g,3717	0g,3552	2g,0383
Température	10°,5	11°	7°,5
Soufre en SO ₂	0g,0216 30,4 %	0g,0221 31,9 %	0g,131 38,3 %
Soufre en SO ₃	0g,0106 15,0 %	0g,0094 13,6 %	0g,103 29,9 %
<i>Soufre en SO₂ et SO₃</i> .	0g,0322 45,4 %	0g,0315 45,5 %	0g,234 68,2 %
<i>Soufre en SO</i>	0g,0387 54,6 %	0g,0378 54,5 %	0g,109 31,8 %
Soufre total dosé	0g,0709 100,0 %	0g,0693 100,0 %	0g,343 100,0 %
Soufre dans thiuréthane.	0g,0895	0g,0855	0g,489
Soufre oxydé %	78,1 %	81,3 %	70 %

Les chiffres soulignés représentent les quantités de soufre dosé dans le produit d'oxydation à l'état de thiosulfate, de sulfite et de sulfate. Pour plus de clarté et de simplicité, j'ai représenté, dans les deux tableaux, chacun de ces trois acides par la formule la plus simple de son anhydride existant ou non.

Les quantités de ces oxydes de soufre, produites dans les différents essais, ne sont pas entre elles dans des rapports simples, ni même constants. Il n'est pas possible, en conséquence, d'en déduire immédiatement le mécanisme de l'autoxydation des thiuréthanes.

La présence simultanée d'acide sulfureux et de son produit d'autoxydation, l'acide sulfurique, montre que le processus est complexe et s'effectue en plusieurs phases.

Les chiffres exprimant les proportions de soufre oxydé en SO₂ et en SO₃ doivent être considérés dans leur somme, et non pas séparément, cela pour les raisons suivantes :

1. Le sulfite de sodium — forme sous laquelle le SO_2 se trouve dans la solution — est autoxydable en sulfate.

2. Les rapports entre les quantités formées de SO_2 et de SO_3 varient considérablement d'un essai à l'autre, suivant que l'opération a été arrêtée avant ou après la cessation complète des fumées et de l'absorption d'oxygène. Ainsi, les essais 5 et 6, interrompus alors que l'absorption n'était pas terminée, n'accusent que 6, 9 et 14 % de soufre oxydé en SO_3 , tandis que dans le produit des essais 4 et 9, poursuivis jusqu'à cessation de toute manifestation d'autoxydation, il a été dosé 24,8 et 29,9 % de soufre à l'état de sulfate.

Mais les rapports entre les quantités de soufre oxydé en SO d'une part, et en SO_2 et SO_3 d'autre part, ne sont eux-mêmes ni simples ni constants. La proportion de soufre en SO , à peu près constante dans les essais 1 à 3 (46 %), tombe à 31,8 % dans l'essai 9 et dépasse 54 % dans les essais 7 et 8. Ces variations importantes sont en rapport avec les changements apportés dans les conditions d'expérimentation; en particulier quant à la violence de l'agitation.

Les essais 1 à 3, conduits dans des conditions semblables de température, d'énergie dans l'agitation et de durée, ont donné des résultats à peu près identiques. L'essai 4 a exigé plus de temps que les précédents; la solution de carbonate sodique occupant presque tout le volume du flacon où s'est effectuée l'oxydation, l'espace réservé à l'oxygène était très restreint, et le contact entre les vapeurs oxydées et la solution alcaline moins étendu que dans les autres

essais. L'abaissement de la proportion de soufre oxydé en SO pouvait être attribué à ce fait. Les essais 5 et 6 ont été effectués pour déterminer l'influence de l'extension du contact sur la production de thiosulfate. Dans le premier, l'agitation a été très modérée, dans le second aussi énergique que possible. La proportion de soufre oxydé en SO est tombée à 40,9 % dans l'essai à agitation modérée, tandis que dans l'autre elle s'est maintenue aux 46 % des premiers essais.

Les essais 7 et 8 ont été conduits dans des conditions particulièrement favorables à une augmentation du rendement en SO. Dans ces essais l'oxygène était dirigé, dans la solution sodique agitée avec la thiuréthane, à travers un tube poreux emprunté à une lampe de Beckmann. L'influence de l'amélioration du contact s'est aussitôt manifestée par une augmentation de la proportion de soufre oxydé en SO, dépassant 54 % du soufre total dosé.

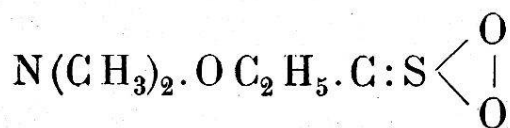
L'essai 9, qui a donné le plus faible rendement en SO : 31,8 %, est aussi celui où le contact entre la solution sodique et les vapeurs de la thiuréthane était le moins intime. La machine à secouer, employée dans tous les essais antérieurs, avait été remplacée par un agitateur rotatif à ailettes plongeant dans la solution. Le contact était ainsi limité à la surface constamment renouvelée du liquide ; conséquence : diminution considérable de la proportion de soufre oxydé en SO.

Le tableau suivant, résumant les résultats des 9 essais, montre clairement le parallélisme qui existe entre l'augmentation de la proportion de soufre oxydé en SO, et l'amélioration du contact entre les vapeurs oxydées et la solution sodique.

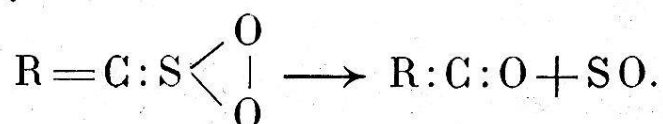
Essais	Substance employée	Soufre en SO ₂ et SO ₃	Soufre en SO	Durée	OBSERVATIONS
	g	%	%	h. m.	
9	2,0	68,2	31,8	16 —	Très longue durée. Agitation intérieure. Contact limité à la surface.
5	0,4	59,1	40,9	1 30	Machine à secouer; mouvement aussi lent que possible.
4	10,3	55,2	44,8	30 —	Espace réservé à l'oxygène très exigü; longue durée.
2	3,4	54,1	45,9	3 20	Machine à secouer. Agitation rapide.
1	2,8	54,0	46,0	2 —	
6	0,4	53,8	46,2	— 30	
3	16,9	53,4	46,6	10 —	
8	0,36	45,5	54,5	1 25	
7	0,37	45,4	54,6	1 15	Tube poreux.

La proportion de soufre oxydé en SO augmente régulièrement à mesure que le contact devient plus intime; on doit en conclure que l'anhydride SO est bien le produit véritable de l'autoxydation des thiuréthanes. Tout porte à croire que, si le contact était absolument parfait, la totalité du soufre se retrouverait dans le produit d'oxydation à l'état de thiosulfate.

La formation de l'oxyde SO trouve une explication facile, si l'on admet la production en première phase du peroxyde



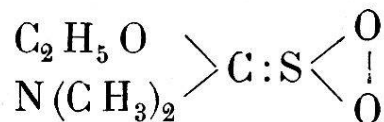
lequel, à peine formé se décompose en SO et en uréthane :



De l'oxyde SO, une partie est fixée par la solution alcaline au moment de sa formation, et donne nais-

sance au thiosulfate, tandis qu'une autre partie subit une oxydation plus ou moins avancée, et se convertit en SO_2 et SO_3 .

Le peroxyde



n'a pas pu être isolé; l'essai 9 avait été entrepris dans ce but. L'opération a été commencée à basse température. Le flacon où s'accomplissait l'autoxydation a été maintenu d'abord à la température d'un mélange réfrigérant glace et sel: aucune absorption d'oxygène ne s'est produite. La température a été élevée peu à peu, et ce n'est que vers $+5^\circ$ que l'autoxydation a commencé à se manifester par ses fumées. L'opération, poursuivie à $7^\circ,5$ a été particulièrement lente et a donné les résultats mentionnés plus haut.

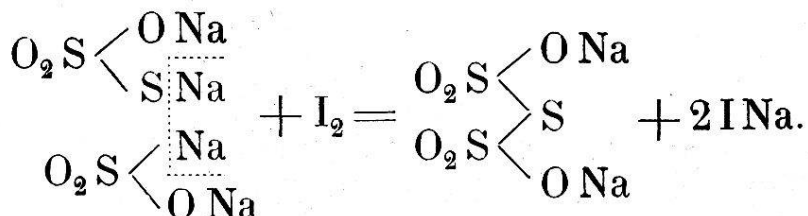
Pour rendre parfait le contact entre les produits d'oxydation de la thiuréthane et l'alcali destiné à les fixer, et arriver ainsi à transformer tout le soufre en SO , des essais ont été faits en faisant agir de l'oxygène dissous dans l'eau sous une pression de 5 à 10 atmosphères. L'opération se faisait dans un siphon. La solution sodique contenue dans le siphon maintenait en dissolution une quantité d'oxygène suffisante pour oxyder toute la thiuréthane employée (0g,3 - 0g,4). Les résultats de ces essais ont été à peu près nuls, et les quelques fractions de centimètres cubes de bisulfure de potassium et d'iode absorbés par le produit obtenu ne représentaient que $\frac{1}{6}$ à $\frac{1}{10}$ de ce qui eût été nécessaire si l'oxydation avait été complète.

On remarquera que dans tous les essais, la quantité de soufre total dosé est inférieure de quelques unités

pour cent au poids de soufre contenu dans la thiuréthane. Ce déficit, qui s'élève à 5% environ, provient essentiellement de ce fait que l'autoxydation cesse, ou, du moins, se ralentit considérablement avant que la totalité de la thiuréthane soit oxydée. Il reste toujours une quantité de thiuréthane inoxydée d'autant plus grande que la solution de carbonate sodique est plus concentrée. Dans ce cas, l'uréthane formée flotte au-dessus de la solution aqueuse et maintient en dissolution les dernières parties de thiuréthane. Celle-ci, à un certain degré de dilution, n'est plus atteinte par l'oxygène. C'est sans doute pour la même raison que les essais faits en solution alcoolique accusaient une absorption d'oxygène d'autant plus faible que la proportion d'alcool est plus forte. Dans un essai fait à partir de 0g,5 de thiuréthane, en présence de 25 g. de carbonate de sodium cristallisé dissous dans 100 centimètres cubes d'eau à 10 % d'alcool, l'absorption n'a été que de 20g,9 d'oxygène par molécule, soit la moitié seulement de la quantité absorbée dans la plupart des autres essais. Le soufre total dosé représentait le 48 % du soufre contenu dans la thiuréthane, et le soufre en SO constituait le 50% du soufre total dosé. D'autres essais faits en présence d'une solution plus riche en alcool, 20 %, n'ont accusé aucune absorption d'oxygène. Il en est de même des essais faits en employant l'ammoniaque comme base, tant en solution aqueuse qu'en solution alcoolique.

A côté des titrations successives par le bisulfure de potassium normal et par l'iode $\frac{1}{10}$ N, j'ai fait dans le produit de plusieurs essais des titrations directes par l'iode. Je pensais pouvoir ainsi contrôler les résultats

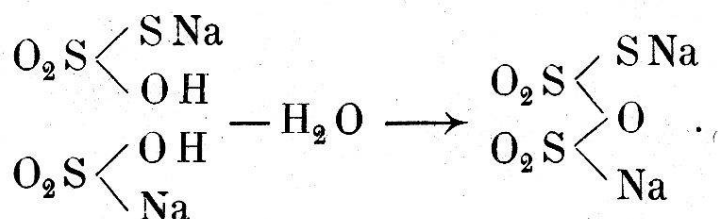
obtenus par les titrations successives, l'iode absorbé indiquant la somme des équivalents du sulfite et du thiosulfate. Tel ne fut pas le cas : au lieu du nombre de centimètres cubes correspondant à la somme, j'ai toujours employé une quantité d'iode presque égale à celle nécessaire à l'oxydation du sulfite seul. Ce résultat pouvait s'expliquer par une oxydation du mélange de thiosulfate et de sulfite avec formation de trithionate, suivant l'équation :



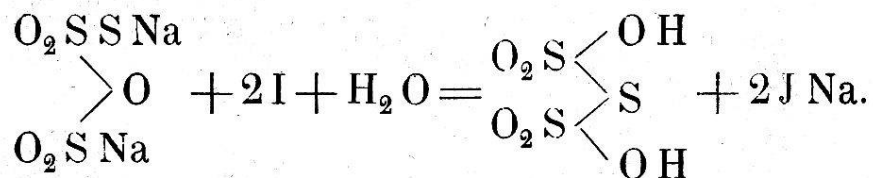
M. Spring indique cette action de l'iode sur un mélange équimoléculaire de sulfite et de thiosulfate de sodium, comme mode de formation du trithionate. Mais un mélange que j'ai préparé, contenant exactement les mêmes proportions de sulfite et de thiosulfate, et le même excès de carbonate sodique que le produit d'oxydation de la thiuréthane a absorbé, jusqu'à coloration, une quantité d'iode correspondant à la *somme* des équivalents iodométriques du sulfite et du thiosulfate. Il résulte, du reste, d'une correspondance échangée entre M. Billeter et M. Spring que c'est par erreur qu'il a été parlé de la formation de trithionate de *sodium* dans l'action de l'iode sur un mélange de sulfite et de thiosulfate. Cette action ne se produit — en solution concentrée seulement — que pour le mélange des sels de *potassium*.

Le produit de l'autoxydation de la thiuréthane contenait donc — outre le sulfate de sodium — autre

chose qu'un simple mélange de sulfite et de thiosulfate de sodium. Les anomalies constatées dans les titrations iodométriques peuvent trouver une explication rationnelle, en supposant l'existence dans la solution d'un sel mixte de l'acide sulfureux et de l'acide thiosulfurique; ce sel mixte résulterait de l'union d'une molécule de sulfite acide et d'une molécule de thiosulfate acide, avec élimination d'eau :

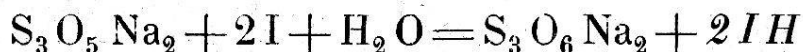


Ce sel anhydride, que nous appellerons *sulfithiosulfate*, s'oxyderait par l'iode en s'hydratant avec formation d'acide trithionique :

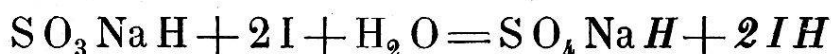


Cette hypothèse peut être vérifiée par la détermination de l'acidité formée dans l'oxydation par l'iode.

Supposons que la solution résultant d'un essai d'autoxydation contienne tout son thiosulfate à l'état de sulfithiosulfate; dans la solution neutralisée en présence du méthylorange l'excès de sulfite se trouvera à l'état de sulfite acide. L'oxydation par l'iode d'une telle solution déterminerait la formation de deux équivalents acides pour une molécule de sulfithiosulfate :



et pour le sulfite acide de sodium :



trois équivalents par molécule.

J'ai déterminé l'acidité formée dans l'oxydation par l'iode du produit d'un essai dont les titrations par le bisulfure et l'iode avaient indiqué la présence dans 20 centimètres cubes de :

1,39 molécule mgr. de sulfite total.

1,31 molécule mgr. de thiosulfate.

L'excès de sulfite était donc de $1,39 - 1,31 = 0,08$ molécule mgr., les 1,31 mol. mgr. de thiosulfate se trouvant unis sous la forme de sulfithiosulfate à la quantité équimoléculaire de sulfite.

L'acidité produite par l'oxydation au moyen de l'iode de 20^{cm}³ de la solution neutre au méthylorange doit être, si notre hypothèse est juste :

Sulfite acide : $3 \times 0,08 = 0,24$ équiv. mgr.

Sulfithiosulfate : $2 \times 1,31 = \underline{2,62}$ » »

Total 2,86 » »

La titration par la potasse normale a nécessité 3,15^{cm}³ jusqu'à neutralisation.

Le produit d'un autre essai a été l'objet de la même détermination. Les titrations par le bisulfure et par l'iode avaient indiqué, dans 20 centimètres cubes de solution, la présence de :

1,335 mol. mgr. de sulfite.

0,745 » » » thiosulfate.

L'excès de sulfite était donc de $1,335 - 0,745 = 0,590$ mol. mgr., tout le reste du sulfite étant uni à 0,745

mol. mgr. de thiosulfate sous la forme de sulfithio-sulfate.

L'acidité résultant de l'oxydation par l'iode doit être, en vertu de notre hypothèse :

pour le sulfite acide :	$0,59 \times 3 = 1,77$	équiv. mgr.
pour le sulfithiosulfate :	$0,745 \times 2 = 1,49$	» »
soit au total	<u>3,26</u>	équiv. mgr.

Le volume de potasse normale employé à la neutralisation a été de 3,12 centimètres cubes.

Les résultats obtenus s'accordent avec l'hypothèse de l'existence de sulfithiosulfate dans la solution alcaline contenant les produits d'autoxydation des thiuréthanes.

Au contraire ils sont en parfait désaccord avec l'hypothèse déjà rejetée de la formation de trithionate par oxydation, au moyen de l'iode, d'un mélange équimoléculaire de sulfite et de thiosulfate de sodium.

Si tel était le cas, tout le sulfite se trouverait dans la solution neutre au méthylorange, sous la forme de sulfite acide, et l'acidité formée sous l'action oxydante de l'iode serait égale à un équivalent pour un mélange d'une molécule de sulfite et une molécule de thiosulfate, plus trois équivalents par molécule de sulfite en excès.

Suivant cette supposition, l'acidité aurait dû être égale à 1,55 équivalent au lieu de 3,15 titrés dans le premier essai, et de 2,51 équivalents mgr. au lieu de 3,12 titrés dans le second. Cette hypothèse n'est donc pas admissible.

Autoxydation du diméthylthiocarbamate de méthyle.

Un essai de combustion lente de ce corps, effectué dans les mêmes conditions que précédemment, a donné les résultats suivants :

Substance employée	2g,0437	
Oxygène absorbé, volume.	541 ^{cm} 3	
Pression barométrique 0 ^o	718 ^{mm} ,4	
Température	13 ^o ,—	
Oxygène absorbé, poids	0g,675	
Oxygène absorbé par mol.	39g,4	
Soufre en S O ₂	0g,174	35,2 %
Soufre en S O ₃	0g,086	17,5 %
Soufre en S O ₂ et S O ₃	0g,250	52,7 %
Soufre en S O	0g,234	47,3 %
Soufre total dosé	0g,494	100,0 %
Soufre dans thiuréthane	0g,566	
Soufre oxydé	87,3 %	

La proportion de soufre oxydé en S O est très rapprochée de celle obtenue dans les essais faits avec la thuiréthane éthylique. L'autoxydation du dyméthylthiocarbamate de méthyle s'effectue donc dans les mêmes conditions que celle du précédent.

Autoxydation du diméthylthiocarbamate de propyle.

Deux essais ont été faits avec ce corps. L'un à la température ambiante, l'autre, en chauffant le flacon soumis à l'agitation au moyen d'un serpentín de caoutchouc traversé par un courant de vapeur d'eau;

la température, à l'intérieur du flacon était de 75 à 80°. Les résultats obtenus dans les deux essais sont les suivants :

	I		II
Substance employée. . .	1g,7142		2g,1372
Oxygène absorbé, volume	130cm ³		—
Pression barométrique	726mm,2		—
Température.	12°,5		75°-80°
Oxygène absorbé, poids	0g,165		—
Oxygène absorbé par mol.	14g,15		—
Soufre en SO ₂	0g,0466 39,5 %		0g,0560 23,8 %
Soufre en SO ₃	0g,0212 18,0 %		0g,0698 29,7 %
Soufre en SO ₂ et SO ₃	<u>0g,0678 57,5 %</u>		<u>0g,1258 53,5 %</u>
Soufre en SO	0g,0502 42,5 %		0g,1094 46,5 %
Soufre total dosé.	0g,1180 100,0 %		0g,2352 100,0 %
Soufre dans thiur- réthane	0g,373		0g,479
Soufre oxydé %	31,7 %		49,1 %

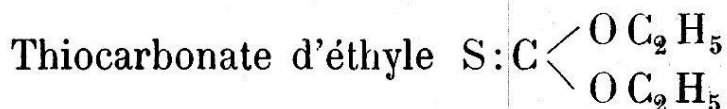
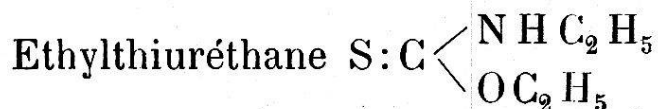
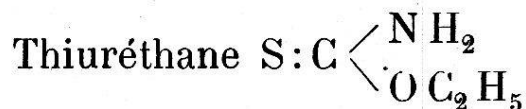
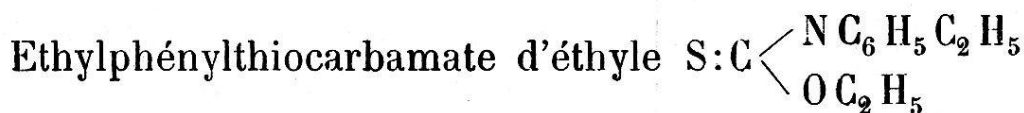
Ces résultats confirment les conclusions tirées des essais faits au moyen du dérivé éthylique. Dans l'essai 1 fait à la température ambiante, l'opération a été très lente et les résultats se rapprochent de ceux obtenus dans l'essai 5, tableau I, conduit intentionnellement avec une lenteur extrême. Dans l'essai fait à chaud, le soufre oxydé en SO s'élève à 46,5 %, chiffre très rapproché de ceux des essais 1 à 4, tableau I. Le caractère d'autoxydabilité du diméthylthiocarbamate de propyle est déjà beaucoup moins accentué que celui des précédents. Le processus est beaucoup plus lent, et s'arrête longtemps avant que toute la thiur-

thane ait été oxydée; dans l'essai fait à chaud, la moitié seulement du soufre de la thiuréthane a été retrouvée dans le produit d'autoxydation; dans l'essai fait à froid, cette quantité n'atteint pas même le tiers.

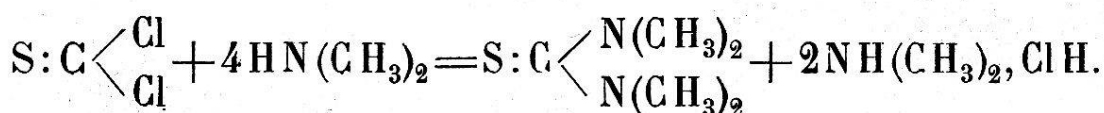
Essais d'autoxydation de composés analogues aux thiuréthanes bisubstitués.

Dérivés des acides thiocarboniques.

J'ai examiné, au point de vue de leur autoxydabilité, une série de composés analogues aux thiuréthanes aliphatiques bisubstitués. Les essais ont été faits dans les mêmes conditions que précédemment. Dans aucun cas il ne s'est produit la moindre absorption d'oxygène. Aucun des corps examinés ne possédait la propriété de fumer dans ce gaz. Les essais ont été faits avec les corps suivants :



Ce dernier corps, qui n'est pas encore décrit, a été préparé en faisant agir en solution étherée quatre molécules de diméthylamine sur une molécule de thiophosgène :



Cette réaction s'effectue en deux phases. La première :



se produit immédiatement à froid et absorbe la moitié de l'amine. Le chlorure thiocarbamique formé, agissant en seconde phase sur le reste de l'amine, se transforme au bout de deux à trois jours en thiurée quaternaire.

La tétraméthylthiurée se présente sous la forme de jolis cristaux incolores, fondant à 73^o,8, solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'éther.

Dosage du soufre d'après Carius.

	<i>a</i>	<i>b</i>
Substance employée .	0g,2773	0g,2020
Sulfate de baryum .	0g,4779	0g,3523
Soufre correspondant	0g,0656	0g,0484
Soufre déduit	23,64 %	23,94 %
Théorie	23,88 %	

