se décompose, et il reste comme résidu un sulfure de mercure. Avec la potasse alcoolique à chaud, on obtient, avec dégagement de vapeurs d'alcool amylique, une poudre noire non encore étudiée.

— *Acide thiocarbamique.* Ce composé a pour formule CH^2AzSO, ce qui peut s'écrire

$$CO<^{AzH^2}_{SH}.$$

Il renferme donc les éléments de l'hydrogène et de la carbimide. Ce produit est inconnu à l'état de liberté, comme l'acide *sulfocarbamique* d'ailleurs; mais on a préparé quelques-uns de ses dérivés éthérés, ainsi que son sel ammoniacal.

Nous allons tout d'abord étudier ce dernier.

— *Thiocarbamate d'ammonium.* Ce composé se prépare de plusieurs manières. Il s'obtient : 1° par la décomposition spontanée du dithiocarbonate d'ammonium; 2° en mélangeant de l'oxysulfure de carbone et du gaz ammoniac bien sec; 3° en faisant passer dans une solution alcoolique saturée d'ammoniaque un courant d'oxysulfure de carbone. Il faut, dans ce dernier mode de procéder, faire passer l'oxysulfure jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus absorbé même en partie. Le thiocarbamate d'ammonium a pour formule de constitution :

$$CO<^{AzH^2}_{SAzH^4}.$$

C'est un sel très-soluble dans l'eau et qui, abandonné au contact de l'air, se colore en jaune et se décompose avec dégagement de sulfhydrate d'ammonium. Il est peu soluble dans l'alcool et ne se dissout pas dans l'éther. Si l'on verse quelques gouttes de sa solution aqueuse dans une solution d'acétate de plomb, il se produit un précipité blanc et gélatineux. Ce précipité noircit rapidement au contact de l'air. Avec le chlorure ferrique, la solution aqueuse du thiocarbamate d'ammonium se colore en rouge. Si l'on ajoute un excès de chlorure, la nuance de la teinte obtenue s'affaiblit. Le chlorure de baryum n'agit point à froid sur une solution de thiocarbamate d'ammonium, mais à chaud il donne un précipité assez peu net.

Si l'on mélange de l'aldéhyde benzoïque avec une solution du produit qui nous occupe et qu'on abandonne le tout dans une atmosphère suffisamment privée d'humidité, on constate, au bout de quelques jours, que le tout s'est solidifié. Le produit formé constitue un thiocarbamate de dibenzylidène-ammonium dont la formule de constitution est la suivante :

$$CO<^{AzH^2}_{SAz(C^7H^6)^2}.$$

La solution aqueuse de thiocarbamate d'ammonium subit, si on la porte à 100°, une modification importante. Le sel perd une molécule d'eau et se transforme en sulfocyanate d'ammonium, comme l'indique l'équation suivante :

$$CO<^{AzH^2}_{SAzH^4}=H^2O+CAz-SAzH^4.$$

Cette réaction est contestée, et, suivant quelques chimistes, il se produirait dans ce cas du carbonate et du sulfure d'ammonium. Quand on traite par le carbonate de plomb une solution aqueuse de thiocarbamate d'ammonium et qu'on maintient le tout à une température de 40° environ, il se forme de l'urée en même temps qu'il se produit un dégagement d'hydrogène sulfuré. L'équation suivante figure cette réaction :

$$CO<^{AzH^2}_{SAzH^4}=H^2S+CO<^{AzH^2}_{AzH^2}.$$

On obtiendrait un résultat analogue en chauffant le sulfocarbamate d'amyle en vase clos et en maintenant pendant quelques heures la température aux environs de 140°.

— DÉRIVÉS ÉTHÉRÉS. *Thiocarbamate d'éthyle.* Ce composé a pour formule C^3H^7AzSO. Il s'obtient en faisant passer sur du chlorure éthylthiocarbonique un courant de gaz ammoniac. Le produit obtenu n'est pas pur, car il renferme une proportion notable de sel ammoniac, comme l'indique d'ailleurs l'équation suivante :

$$CO<^{Cl}_{SC^2H^5}+2AzH^3=AzH^4Cl+CO<^{AzH^2}_{SC^2H^5}.$$

Pour obtenir ce produit pur, il suffit de laver à l'éther plusieurs fois de suite et d'abandonner ce liquide à l'évaporation spontanée. Il laisse alors déposer de grands cristaux blancs fusibles vers 107°. Le thiocarbamate d'amyle est peu soluble dans l'eau froide et se dissout mieux dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion. Si l'on fait réagir sur ce composé l'acide phosphorique anhydre, il perd un équivalent d'eau et se transforme en sulfocyanate d'éthyle, comme l'indique l'équation suivante :

$$CO<^{AzH^2}_{SC^2H^5}=H^2O+CAzSC^2H^5.$$

Sous l'influence de la potasse, le thiocarbamate d'éthyle donne du mercaptan en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque. Enfin l'ammoniaque en solution alcoolique décompose à la longue ce produit et le transforme en mercaptan et urée. Si l'on ajoute du chlorure mercurique à une solution de thiocarbamate d'éthyle, on obtient un précipité blanc insoluble à froid dans la liqueur, mais très-soluble à chaud. Le chlorure platinique donne à chaud un précipité jaune; enfin le sulfate de cuivre donne un précipité blanc d'aspect cristallin et qui ne se redissout pas même si on chauffe la liqueur.

— *Acide benzoyle-éthylthiocarbamique.* Ce composé a pour formule $C^{10}H^{11}AzSO^2$. Il se prépare en traitant le sulfocyanate de potassium en solution alcoolique par le chlorure de benzoyle. Il faut que cette solution alcoolique soit saturée et que le chlorure ne soit versé que goutte à goutte, afin d'éviter une réaction trop énergique. Quand on a suffisamment ajouté du chlorure, on ajoute à la masse une quantité d'eau convenable, et on laisse refroidir. Il ne tarde point à se déposer un produit cristallin qui n'est autre que l'acide cherché. On filtre pour recueillir les aiguilles formées, puis on les lave à l'eau, et enfin on les fait recristalliser dans de l'alcool étendu. Cet acide pur se présente sous forme de belles aiguilles longues et jaunâtres. Il se dissout très-peu dans l'eau, mais est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ces aiguilles fondent à 74° environ. Si l'on continue d'élever la température, cet acide se décompose en donnant avec de l'acide carbonique du mercaptan et du benzonitrile. Il reste un produit brun dont la constitution n'est pas encore bien connue. Quand on met l'acide benzoyle-éthylthiocarbamique en solution dans l'acide sulfurique froid, il s'y dissout. Si l'on chauffe le mélange, la solution prend une teinte brun foncé, et il se produit un dégagement d'acide sulfureux. L'acide chlorhydrique ainsi que l'acide azotique décompose le produit qui nous occupe avec formation d'acide benzoïque. Enfin si l'on fait agir à chaud un oxyde métallique sur l'acide en question, cet oxyde lui enlève du soufre et le transforme en acide benzoyle-éthylcarbamique.

La solution alcoolique de l'acide benzoyle-éthylthiocarbamique est sans action sur les papiers réactifs. Le nitrate d'argent et celui de bismuth, ainsi que l'acétate de plomb, y provoquent la formation de précipités qui, légèrement chauffés, passent du blanc au noir. Le chlorure de mercure donne bien, lui aussi, un précipité blanc; mais si l'on chauffe la liqueur, ce précipité ne noircit pas.

L'acide benzoyle-éthylthiocarbamique donne des sels qui se forment par substitution d'un atome de métal à l'hydrogène de l'acide.

Le benzoyle-éthylthiocarbamate de potassium $C^{10}H^{10}KAzSO^2$ s'obtient en faisant réagir une solution concentrée et froide de l'acide sur une solution également concentrée de potasse alcoolique. On reprend le produit obtenu par l'éther, puis, après évaporation de ce liquide, on fait cristalliser dans l'alcool bouillant, et l'on obtient par refroidissement une masse d'aiguilles très-fines et que l'eau dissout plus facilement que l'alcool ou l'éther.

Le benzoyle-éthylthiocarbamate d'éthyle

$$C^{12}H^{15}AzSO^2$$

se prépare en traitant une solution alcoolique chaude du sel précédent par du bromure d'éthyle. La réaction commence tout de suite, et il suffit de chauffer à une douce chaleur pour qu'elle s'achève. On ajoute alors à la masse une quantité d'eau convenable, qui détermine la précipitation d'une huile épaisse et jaune. On rectifie ce produit sur le chlorure de calcium, qui le dessèche complétement. Il convient de bien modérer la température dans cette dernière opération, car le benzoyle-éthylthiocarbamate d'éthyle constitue un liquide qui ne résiste point à une température relativement basse, puisqu'il se décompose en partie si on le chauffe à plus de 45°. Quand on traite cet éther par l'ammoniaque en solution alcoolique, il se décompose même à froid et donne du mercaptan et de la benzoyléthylurée. La potasse alcoolique détruit également le même composé avec formation de carbonate et de benzoate de potasse. Si l'on chauffe l'éther qui nous occupe en vase clos, avec son poids d'eau, et qu'on maintienne le tout durant quelques instants à une température de 105° environ, il se produit du mercaptan, plusieurs gaz complexes et un produit huileux dont la constitution n'a point été étudiée, mais qui bout vers 108° et se présente sous forme de cristaux mal définis.

L'éthylthiocarbamate d'éthyle $C^5H^{11}AzSO$ s'obtient en faisant un mélange en proportions convenables de sulfhydrate d'éthyle et d'éthylcarbimide, et en chauffant le tout pendant quelques heures à une température voisine de 120°. Ce produit constitue un liquide qui n'est pas sans analogie avec l'éthylsulfocarbamate d'éthyle. Ce produit bout vers 204°. Si on le traite par l'eau, il se décompose et donne du sulfhydrate d'éthyle, de l'acide carbonique et de l'éthylamine, comme l'indique l'équation suivante :

$CO<^{AzHC^2H^5}_{SC^2H^5}$	$+\ H^2O$	
Ethylthiocarbamate d'éthyle.	Eau.	
$=C^2H^5SH$	$+\ C^2H^5AzH^2$	$+\ CO^2.$
Sulfhydrate d'éthyle.	Ethylamine.	Acide carbonique.

— *Acide thiosulfocarbamique* CH^3AzS^2. Ce composé s'obtient par la décomposition du thiosulfocarbamate d'ammonium. Aussi, avant de donner la préparation de cet acide, allons-nous nous occuper immédiatement du sel qui sert à le préparer. Le thiosulfocarbamate d'ammonium a pour formule

$$CS(AzH^3)SAzH^4.$$

Il se prépare en mettant en digestion dans l'alcool du dithiosulfocarbonate d'ammonium. On met le tout dans un flacon bien bouché, puis, au bout de quelques heures, on ouvre le flacon, qui renferme le produit cherché. On prépare également le produit qui nous occupe en versant dans une solution concentrée d'ammoniaque dans l'alcool du sulfure de carbone. Il convient en ce cas de verser lentement le sulfure, afin d'éviter une réaction tumultueuse. Ce sel se dépose en cristaux prismatiques jaunes, doués d'une odeur qui rappelle celle du sulfhydrate d'ammonium. Pour isoler l'acide en partant de son sel ammoniacal, voici comment on procède : on fait une solution aqueuse moyennement concentrée de ce sel, puis on y ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique, en prenant soin de refroidir le mélange au moyen de la glace pilée. Au bout de quelques instants, on voit se déposer des aiguilles incolores qui constituent l'acide cherché. Cet acide se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il présente une odeur qui rappelle celle de l'hydrogène sulfuré, mais qui s'en distingue cependant d'une façon sensible. Ce composé est peu stable. Si on le traite par l'eau, il se décompose et donne de l'hydrogène sulfuré et de la sulfocarbimide. Si l'on porte à 60° environ une solution alcoolique d'acide thiosulfocarbamique, on le détruit avec formation de thiosulfocarbamate d'ammonium, et il reste dans la liqueur du sulfure de carbone. Cet acide est monobasique. Il donne des sels qui, traités à chaud par les alcalis, se décomposent en donnant de l'hydrogène sulfuré, des sulfures et de la sulfocarbimide. Si l'on ajoute à une solution de cet acide une solution d'un carbonate, il se produit une vive effervescence.

—*Sels de l'acide thiosulfocarbamique.* Nous avons indiqué plus haut la préparation du sel ammonique; nous n'y reviendrons pas; mais nous allons dire quelques mots des caractères de ce produit. Ce thiosulfocarbamate se présente en aiguilles cristallines jaunes, très-solubles dans l'eau, mais un peu moins solubles dans l'alcool. Si on l'abandonne au contact de l'air humide, il tombe rapidement en déliquescence et se décompose. Le résidu sirupeux qu'on obtient renferme du sulfhydrate d'ammonium. Quand on traite ce composé, soit par une solution aqueuse de chlore, de brome ou d'iode, soit par une solution de sel ferrique additionnée d'acide chlorhydrique, il se transforme en disulfure sulfocarbamique. Les aldéhydes décomposent également le thiosulfocarbamate d'ammonium, et les 4 atomes de l'hydrogène de l'ammonium se combinent avec 2 molécules d'oxygène et 2 molécules d'aldéhyde. De plus, les résidus diatomiques qui résultent de cette décomposition se substituent à l'hydrogène, comme l'indique l'équation suivante :

$CS<^{AzH^2}_{S\,AzH^4}$	$+\ 2\,C^2H^4O$
Thiosulfocarbamate d'ammonium.	Aldéhyde acétique.
$=2\,H^2O$	$+\ CS<^{AzH^2}_{SAz(C^2H^4)^2}$
Eau.	Thiosulfocarbamate de diéthylidène-ammonium.

Quand on verse quelques gouttes d'acroléine dans du thiosulfocarbamate d'ammonium en solution aqueuse et qu'on agite le tout durant quelques instants, il se produit une réaction très-énergique, qu'on modère en immergeant dans de la glace fondante le ballon où elle se fait. Le produit obtenu constitue une substance blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Si l'on met ce produit en suspension dans l'eau et qu'on ajoute au mélange une solution de perchlorure de fer, il se produit une coloration rouge.

Le thiosulfocarbamate d'ammonium traité par une quantité convenable d'aldéhyde benzoïque donne au bout de quelques heures une masse compacte qui renferme du thiosulfocarbamate de dibenzylidène-ammonium; pour obtenir ce produit pur, il suffit de le comprimer entre deux doubles de papier joseph, pour lui enlever l'excès d'aldéhyde benzoïque qu'il peut renfermer. Si, à l'aldéhyde en question on substitue l'aldéhyde valérique, et qu'après avoir agité convenablement le mélange on filtre, puis on additionne d'eau, on obtient un précipité qui constitue le thiosulfocarbamate de diamylidène-ammonium. Ce produit constitue une masse blanche et cristalline, qu'il faut dessécher sous le récipient de la machine pneumatique pour l'obtenir absolument pure. Si l'on traite une solution de ce produit par le chlorure ferrique et qu'on chauffe légèrement, la liqueur prend une teinte rouge. L'aldéhyde acétique en solution alcolique ou aqueuse agit sur le thiosulfocarbamate d'ammonium et donne un composé qui a pour formule $C^5H^{10}Az^2S^2$ et qui constitue le thiosulfocarbamate de diéthylidène-ammonium ou carbothialdine. Enfin, on obtient le sulfocarbamate de triacétone-diammonium $(Az^2H^2-CS)^2Az^2H^2,(C^3H^6)^3$ en traitant le thiosulfocarbamate d'ammonium par l'acétone. Dans ce cas, deux molécules du sel ammoniacal réagissent sur trois molécules d'acétone. Quand on mélange deux solutions concentrées de thiosulfocarbamate d'ammonium et de sulfate de chrome et qu'on abandonne le mélange quelques instants, on voit se former une masse de petites aiguilles incolores qui renferment du chrome et du soufre. Après avoir déposé ces produits, l'eau mère prend une belle teinte bleue. Les sels de calcium et de baryum ne précipitent pas le thiosulfocarbamate d'ammonium. Mais la solution du même thiosulfocarbamate est précipitée en vert jaune par le sulfate de nickel, en jaune par le nitrate d'argent; mais ce précipité noircit rapidement en brun jaunâtre par le tétrachlorure de platine.

Dans la série des sels métalliques fournis par l'acide thiosulfocarbamique, nous citerons : le sel cuivreux, qui a pour formule $[CS(AzH^2)S]^2Cu^2$ et qui se présente sous forme d'une poudre jaune insoluble dans l'eau et dans l'alcool; le sel de plomb $[CS(AzH^2,S]^2Pb$, qui s'obtient en gros flocons blancs qui passent au rouge si on les chauffe pendant quelques instants. Si l'on met ce produit en suspension dans l'eau et qu'on porte le mélange à 100°, le sel prend une belle teinte rouge. Le sel de zinc a pour formule

$$[CS,(HzH^2)S^2]\,Zn;$$

on l'obtient en mélangeant en proportion quelconque du sulfate de zinc et du thiosulfocarbamate d'ammonium. C'est une poudre blanche assez soluble dans l'eau.

— COMPOSÉS ÉTHÉRÉS *Thiosulfocarbamate d'éthyle* AzH^2,CS^2,SCH^5. Pour préparer cet éther, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un matras renfermant du sulfocyanate d'éthyle chauffé à 100° environ. La réaction se fait plus rapidement si le mélange est maintenu à une pression légèrement supérieure à celle de l'atmosphère. On doit tenir les produits sur le feu pendant six à huit heures. Quand on suppose la réaction terminée, on place le vase qui les renferme dans un mélange refrigérant et l'on attend que des cristaux se déposent, ce qui ne tarde guère. On les recueille, puis on les fait cristalliser une fois ou deux dans l'éther. Ces cristaux rhombiques fondent vers 42°. Si on les traite par l'ammoniaque en solution alcoolique et qu'on chauffe le tout en vase clos à 100°, il se forme du sulfocyanate d'ammonium et du mercaptan. La potasse en solution alcoolique donne une réaction analogue et les produits de la décomposition du thiosulfocarbamate d'éthyle sont du mercaptan et du sulfocyanate de potasse. Quand on traite cet éther par l'iodure d'éthyle, d'amyle ou de méthyle et par les bromures correspondants, on obtient des composés cristallisés qui semblent appartenir à la classe des sulfines.

Si l'on précipite le thiosulfocarbamate d'éthyle par le sulfate de cuivre ou le chlorure mercurique, on obtient un produit blanc cristallin. L'azotate d'argent donne un précipité avec le même éther, mais ce produit noircit rapidement. Le chlorure platinique précipite en jaune une solution de thiosulfocarbamate d'éthyle. Ce dernier précipité est le seul qui, chauffé à plus de 70°, ne noircisse point.

L'acide thiosulfocarbamique peut perdre l'hydrogène que renferme le groupe AzH^2 qu'il contient, et cet hydrogène peut être remplacé par un radical alcoolique ou du phénol. On a, dans ce cas, des produits de substitution, parmi lesquels on en rencontre de très-importants. Nous nous occuperons particulièrement de ceux-là.

— *Acide éthylthiosulfocarbamique.* Pour préparer ce produit, on traite par l'acide chlorhydrique une solution aqueuse d'éthylthyosulfocarbamate d'éthylamine. Il faut prendre soin de n'ajouter l'acide chlorhydrique que petit à petit, afin de pouvoir suspendre l'addition en temps utile, car un excès décomposerait l'acide qu'on veut obtenir. Cet acide se présente en gouttelettes huileuses qui, au bout de quelques instants, se prennent en une masse solide. Il est d'une grande instabilité et, si on l'abandonne au contact de l'air, il ne tarde point à se décomposer en donnant de l'éthylamine et du sulfure de carbone. Pour préparer l'éthylthiosulfocarbamate d'éthylamine, il suffit de traiter une solution alcoolique d'éthylamine par du sulfure de carbone. Il se dépose des cristaux qui se présentent en tables hexagonales et fondent vers 103°. Ils se subliment à une température un peu plus élevée et ne se décomposent qu'en partie. Ce composé est assez soluble dans l'eau. Il se dissout également bien dans l'alcool. Si l'on traite sa solution aqueuse par un excès d'acide chlorhydrique, au lieu d'obtenir, comme il a été dit plus haut, l'acide libre que donnent quelques gouttes de l'acide HCl, le sel se décompose et donne du chlorhydrate d'éthylamine et du sulfure de carbone. Le sel d'éthylamine se décompose également soit lorsqu'on chauffe la solution aqueuse à 100°, soit quand on maintient durant quelques minutes la solution alcoolique en vase clos à une température voisine de 120°. Dans les deux cas, il se produit de la diéthylsulfocarbimide et de l'hydrogène sulfuré.

Si l'on chauffe durant quelques heures et à 120° environ un mélange de sulfhydrate d'éthyle et d'éthylsulfocarbimide, on obtient de l'éthylthiosulfocarbamate d'éthyle, qui con-

stitue un liquide plus dense que l'eau, mais qu'il est impossible de distiller sans amener sa décomposition. Quand on fait réagir à froid le sulfure de carbone sur la diéthylamine, on obtient l'acide diéthylthiosulfocarbamique.

—*Anhydrosulfide thiosulfocarbamique.* Ce composé n'a pas encore été isolé; mais on connaît son dérivé diammonié, qui prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur le sulfure de carbone. Ce produit, sur lequel plane encore une certaine obscurité, a été préparé par Zeise de la façon suivante : on commence par saturer l'alcool absolu par du gaz ammoniac bien sec, puis on ajoute à ce produit du sulfure de carbone dissous dans 40 parties d'alcool absolu; on met le tout dans un flacon bien bouché, que l'on abandonne durant quelques heures dans un milieu dont la température est voisine de 15°. Quelques moments après qu'il s'est formé dans la masse une série de cristaux, on filtre pour isoler ce premier produit, puis on rebouche le flacon et on l'abandonne dans un milieu dont la température est de 15°. Après l'avoir maintenu quelques heures seulement à 15°, on le refroidit jusqu'à 6° à 8° environ et on le laisse en l'état pendant 24 heures. Il se forme de nouveaux cristaux, qu'on jette sur un filtre pour les séparer du liquide où ils baignent, puis on les lave à l'alcool à 0° et à l'éther également froid, et enfin on les sèche entre des doubles de papier joseph; toutes ces manipulations doivent être faites rapidement. Le composé ainsi obtenu était considéré par Zeise comme constituant l'anhydrosulfide diammonio-thiosulfocarbamique; mais de récentes études sur ce point ont amené quelques chimistes à croire que le produit dont nous venons de donner la préparation constitue simplement du thiosulfocarbamate d'ammonium. Quoi qu'il en soit, du reste, Hlasiwetz et Kachler ont indiqué un autre mode de préparation, qui se pratique comme il suit : on prend 2 grammes de camphre dissous dans 20 grammes de sulfure de carbone, puis on ajoute 40 grammes d'ammoniaque en solution aqueuse, on agite le tout dans un tube de verre de forme spéciale et d'assez large section; ce tube est bouché à l'émeri; on agite durant quelques instants, puis on abandonne dans un local dont la température ne doit point dépasser 6° environ. Au bout de quelques heures, il s'est déposé des cristaux, qu'on isole en décantant avec précaution la couche ammoniacale qui surnage. Il faut éviter avec soin le contact des cristaux et de cette couche, car le sel s'y dissout très-facilement. Quand les cristaux sont mis à part, on les abandonne au contact de l'air sur un filtre, où ils se sèchent, puis on les dissout dans l'eau, d'où ils se déposent par évaporation en prismes rhomboédriques et volumineux. On peut substituer à l'emploi du camphre du phénol ou tout autre corps soluble dans le sulfure de carbone. Ces divers composés n'agissent en effet dans la réaction précédente que d'une façon indirecte, et si on les y emploie, c'est simplement pour diminuer la solubilité du sel formé, et, par suite, faciliter sa cristallisation.

L'anhydrosulfide diammonio-thiosulfocarbamique a pour formule $C^2H^{10}Az^4S^3$. Ce composé est très-instable. Si l'on traite sa solution aqueuse par l'acide chlorhydrique et qu'on fasse chauffer le mélange, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il reste dans la masse du sulfocyanate d'ammonium. L'acide azotique agit très-énergiquement sur ce composé. La potasse le décompose avec mise en liberté d'ammoniaque. Certains sels métalliques, ceux de plomb et d'argent, donnent des précipités qui noircissent rapidement. Le sulfate de cuivre donne un précipité qui ne se détruit pas. Si l'on met en dissolution dans l'eau de l'anhydrosulfide d'ammonio-thiosulfocarbamique et qu'on aiguise cette solution avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, l'addition de chlorure ferrique fournit des lamelles brillantes qui constituent un disulfure sulfocarbamique. Il se forme également, au cours de cette réaction, du sulfocyanate ammonique. On peut obtenir ce disulfure par un procédé plus simple et qui consiste en ceci : après avoir mis en solution dans cinq ou six fois son poids d'eau du thiosulfocarbamate d'ammonium, on ajoute quelques gouttes de chlore (un excès de ce mélange empêcherait la réaction de se produire), et l'on voit se précipiter une masse blanche et floconneuse, qu'on recueille pour la laver rapidement avec de l'eau à 6°, puis la sécher dans le vide. Ce produit a pour formule $C^2H^4Az^2S^4$. Il se présente en lamelles incolores, douées d'un vif éclat, complétement insolubles dans l'eau froide ou chaude, mais très-solubles dans l'alcool et dans l'éther froids et dans ces liquides chauds. L'acétone dissout également ce produit. Si l'on traite une de ses solutions alcoolique ou éthérée par l'eau bouillante, le produit se décompose et donne du soufre, du sulfure de carbone et du sulfocyanate ammonique. Quand on traite ce disulfure par les acides chlorhydrique ou sulfurique froids, il ne se produit point de décomposition. A chaud, ces acides agissent énergiquement sur le produit en question. La potasse alcoolique employée à chaud donne une réaction semblable à celle que fournit l'eau bouillante. L'oxyde de plomb en suspension dans l'eau n'agit sur le disulfure que si l'on porte le mélange à l'ébullition; encore ne décompose-t-il ce produit qu'en partie. Soumis à la distillation sèche, le disulfure se décompose vers 200° et donne du sulfhydrate et du dithiocarbamate d'ammonium avec un peu d'hydrogène sulfuré. Il reste un résidu noir encore mal étudié. Les solutions alcooliques, éthérées ou acétoniques du disulfure présentent une réaction franchement acide. Ce composé a été particulièrement étudié par Hlasiwetz et Kachler.

Quand on mélange, à la température ordinaire, de l'ammoniaque, du sulfure de carbone et de l'aniline, on voit se former au bout de quelques minutes des cristaux volumineux qui remplissent la masse entière du liquide. Ce produit a pour formule $C^{14}H^{18}Az^4S^3$; il constitue l'anhydrosulfide diphénylammonio-thiosulfocarbamique. Ce produit est excessivement instable, et il est très-difficile de le faire cristalliser sans décomposition. Si on le reprend par l'alcool bouillant, on voit se déposer dans la masse un composé cristallin qui constitue de beaux prismes, que souille un produit de décomposition, la diphényl-sulfo-urée. Si l'on traite ces cristaux par l'eau bouillante, ils se décomposent rapidement et donnent du sulfure de carbone, de l'ammoniaque et de la diphényl-urée. Si, dans la réaction que nous venons de décrire, on substitue à l'aniline la naphtylamine ou la toluidine, on obtient des composés analogues et qui sont aussi instables que celui que nous venons d'analyser rapidement.

SULFOCARBOLIQUE adj. (sul-fo-kar-bo-li-ke). Chim. Se dit d'un acide qui se produit en traitant l'acide phénique par l'acide sulfurique.

SULFOCARBOVINIQUE adj. (sul-fo-kar-bo-vi-ni-ke). Chim. Se dit d'un acide obtenu par l'action du sulfure de carbone sur l'alcool.

* **SULFOCYANATE** s. m. — Encycl. V. SULFOCYANIQUE, ci-après.

SULFOCYANHYDRATE s. m. (sul-fo-si-a-ni-dra-te). Chim. Sel obteuu par la combinaison de l'acide sulfocyanhydrique avec une base.

SULFOCYANHYDRIQUE adj. (sul-fo-si-a-ni-dri-ke). Chim. Se dit d'un acide qu'on retire du sulfocyanure de potassium.

* **SULFOCYANIQUE** adj. — Encycl. Chim. L'acide *sulfocyanique* est de l'acide cyanique dont l'oxygène est remplacé par du soufre. Il a pour formule CHAzS, tandis que l'acide cyanique s'écrit CHAzO. Il subsiste encore quelques doutes sur la nature de l'acide *sulfocyanique* qu'on a isolé, car la formule de cet acide représente deux corps isomères : le véritable acide *sulfocyanique*, dont la formule de constitution est

$$\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}S,$$

et la sulfocarbimide, dont la formule de constitution est

$$\left.\begin{matrix}CS\\H\end{matrix}\right\}Az.$$

On voit que le groupement des molécules est absolument distinct dans ces deux corps. Or, les réactions auxquelles donne lieu le composé CHAzS sont telles qu'on ne sait point si, dans tel ou tel cas, on est en présence de la sulfocarbimide ou du véritable acide *sulfocyanique*.

Les modes de préparation de l'acide *sulfocyanique* sont assez nombreux. On le prépare : 1° en traitant par l'acide sulfurique étendu et employé en quantité convenable une solution de sulfocyanate de baryte; 2° en distillant du sulfocyanate de potassium avec un acide fort, très-dilué, l'acide sulfurique, par exemple, ou avec un acide plus faible et moins étendu, l'acide oxalique ou l'acide tartrique, par exemple; ce mode de procéder donne un produit qu'il est difficile de séparer du résidu; 3° on peut placer dans un tube de verre à parois épaisses du sulfocyanate de mercure préalablement desséché, puis faire passer sur ce sel soit du gaz chlorhydrique, soit de l'hydrogène sulfuré parfaitement secs; on recueille le produit dans un récipient fortement refroidi; il convient de prendre certaines précautions tant que dure le passage du gaz, et il faut se garder surtout d'opérer sur une trop grande quantité de sulfocyanate de mercure, car ce produit pourrait se décomposer spontanément et donner lieu à une explosion qui ne serait point sans danger; 4° il existe une quatrième façon d'obtenir l'acide *sulfocyanique :* on commence par délayer, dans une quantité d'eau convenable, soit du sulfocyanate d'argent, soit du sulfocyanate de mercure, puis on fait passer dans la masse un courant d'hydrogène sulfuré. Quand on juge que tout le sel est décomposé, on suspend le courant gazeux et l'on procède à l'évaporation d'une partie du liquide. Cette évaporation doit être conduite avec une grande lenteur et sans que la température du liquide s'élève à + 30°. On peut encore, afin de prévenir tout accident, ajouter à la masse une quantité du sulfocyanate employé suffisante pour fixer tout l'hydrogène sulfuré. On agite le mélange doucement et, si la réaction a été bien conduite, on obtient une solution aqueuse d'acide *sulfocyanique* qui renferme 12,7 pour 100 d'acide.

L'acide *sulfocyanique* se présente sous forme de liquide incolore dont le point d'ébullition est à 102°,5; si on le refroidit jusqu'à — 12°, il se prend en cristaux prismatiques légèrement teintés de jaune. Il possède une saveur très-acide et sa vapeur n'est pas sans analogie avec celle du vinaigre fort. Il donne une réaction franchement acide au papier de tournesol. Il se dissout facilement dans l'eau, et sa solution aqueuse, quand elle renferme 12,7 pour 100 d'acide, jouit de toutes les propriétés de l'acide anhydre. Cette solution présente à 17° une densité de 1,040. L'acide *sulfocyanique* anhydre est très-volatil. Si l'on en verse quelques gouttes sur un verre de montre, il se volatilise très-rapidement et laisse un produit qui se solidifie en une masse jaune amorphe. Cet acide ne paraît point constituer un poison, du moins quand il est en solution aqueuse.

Quand on abandonne, dans un flacon bien bouché et mis à l'abri de la lumière, une solution aqueuse d'acide *sulfocyanique* renfermant 17 pour 100 de ce produit, le liquide ne tarde point à se colorer en jaune. Il laisse en même temps déposer des cristaux d'acide persulfocyanique. La réaction qui se produit est représentée par l'équation suivante :

$$3CAzSH = CAzH + C^2Az^2S^2H^2.$$

Cette décomposition ne se produit pas si la solution aqueuse ne contient pas au moins 6 pour 100 d'acide *sulfocyanique*. Si l'on porte à l'ébullition l'une quelconque de ces deux solutions, il se produit également une décomposition; mais alors une partie seulement de l'acide se transforme en acide persulfocyanique, tandis que le reste se dédouble en gaz carbonique, ammoniac et sulfure de carbone. Il se forme également du sulfhydrate d'ammonium, au cours de la décomposition. On peut hâter la marche de cette réaction en ajoutant au liquide quelques gouttes d'acide.

Quand on ajoute à une solution d'acide *sulfocyanique* de la tournure de zinc ou de la limaille de fer et qu'on chauffe le mélange à 50° environ, il se produit un dégagement d'hydrogène sulfuré. La réaction se fait plus rapidement avec le zinc.

Un courant d'hydrogène sulfuré donne, si on le fait passer dans une solution aqueuse d'acide *sulfocyanique*, un dégagement d'ammoniaque. Il se forme en même temps du sulfure de carbone, mais cette réaction ne se produit que lorsque la solution commence à être saturée d'hydrogène sulfuré. Un courant de chlore détermine la formation d'un précipité jaune de persulfure de cyanogène; une quantité convenable d'acide azotique, ajoutée à la solution aqueuse d'acide *sulfocyanique*, donne une réaction analogue, mais qui se fait plus vite si l'on chauffe doucement le mélange.

Enfin, si l'on ajoute à une solution de l'acide qui nous occupe de la tournure de zinc et de l'acide sulfurique très-étendu, de telle sorte que de l'hydrogène prenne naissance dans la masse, il se produit une réaction très-curieuse qui prouve combien il reste de doute sur la question de savoir si le produit, isolé aujourd'hui sous le nom d'acide *sulfocyanique*, est bien ce véritable acide ou s'il est la sulfocarbimide. En effet, dans la décomposition de l'acide *sulfocyanique* en solution aqueuse par l'hydrogène naissant, il se produit de l'ammoniaque, du sulfure de méthylène et de l'hydrogène sulfuré, puis de la méthylamine qui résulte de la réduction de l'acide cyanhydrique qui s'était formé tout d'abord. Or, ces corps résultent de deux réactions distinctes, comme l'indiquent les équations suivantes.

Le sulfure de méthylène et l'ammoniaque dérivent de la sulfocarbimide :

$CSAzH$	+	$2H^2$	=	AzH^3	+	CH^2S
Sulfocarbimide.		Hydrogène.		Ammoniaque.		Sulfure de méthylène.

tandis que la réduction du véritable acide *sulfocyanique* donne de l'hydrogène sulfuré et de l'acide cyanhydrique.

$CAzSH$	+	H^2	=	H^2S	+	$CAzH$
Acide *sulfocyanique*.		Hydrogène.		Hydr. sulfuré.		Acide cyanhydrique.

Une solution de sel ferrique rougit rapidement si on l'additionne de quelques gouttes d'acide *sulfocyanique*.

— *Sulfocyanates métalliques.* Ces composés prennent naissance dans une grande quantité de réactions. Nous ne mentionnerons ici que les principales. Parmi les modes de formation des sulfocyanates métalliques, on peut citer : 1° la fixation directe du soufre sur un cyanure; 2° la réaction du gaz cyanogène sur un sulfure ou bisulfure; 3° la réaction de certains cyanures sur les polysulfures alcalins, ou encore celle de l'acide cyanhydrique sur un polysulfure; 4° la décomposition des thiosulfocarbamates à l'aide de la chaleur ou par l'action des alcalis; dans les deux cas, on obtient un sulfocyanate et un sulfure; 5° la décomposition des fulminates par l'hydrogène sulfuré. Enfin certains produits traités soit à chaud, soit à froid par un réactif déterminé donnent un sulfocyanate également déterminé.

Tel est le cas du thiocarbamate d'ammonium, qui, chauffé à 100°, commence par perdre de l'eau, puis se transforme en sulfocyanate d'ammonium, comme l'indique l'équation suivante :

$$CO<^{AzH^2}_{SAzH^4}=H^2O+CAzSAzH^4.$$

La sulfo-urée donne également un sulfocyanate d'ammonium quand on la chauffe à 140° en vase clos. On obtient le même sulfocyanate en chauffant de l'acide sulfurique chargé de matières organiques. Il se produit du même coup une série d'autres composés.

Il existe encore un grand nombre de réactions dans lesquelles il se produit des sulfocyanates; nous n'en dirons rien, et nous passerons à l'étude des propriétés générales de ces sels. Mentionnons cependant, pour terminer cette partie de notre article, que le sulfocyanate potassique a été trouvé, en petite quantité toutefois, dans la salive de l'homme et dans celle du mouton.

Les sulfocyanates ont pour caractère une grande solubilité dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ils sont généralement décomposables, même à froid, par les acides étendus. Les sulfocyanates métalliques qui correspondent aux sulfures non décomposables par les mêmes acides étendus échappent seuls à cette règle. Tels sont les sulfocyanates d'argent, de cuivre et de mercure, par exemple. Ces sels ont une très-grande tendance à produire des sels doubles. Nous aurons l'occasion d'en examiner quelques-uns plus loin. L'action d'un acide étendu sur un sulfocyanate décomposable détermine la mise en liberté de l'acide *sulfocyanique;* mais celui-ci subit, dans la plupart des cas, des modifications qui ne permettent point de l'isoler à l'état d'acide du milieu où il se forme.

Les sulfocyanates se préparent le plus ordinairement soit en ajoutant à une solution aqueuse d'acide *sulfocyanique* une quantité d'hydrate telle que l'acide soit complétement neutralisé, soit en mélangeant une solution du sel qu'on veut obtenir avec une solution de sulfocyanate d'ammonium ou de potassium. Il se produit en ce cas une double décomposition. Si le sel est insoluble, il se dépose sous forme de précipité qu'on peut facilement recueillir. S'il est soluble, il suffit pour l'obtenir d'évaporer à une douce chaleur jusqu'à réduction de la liqueur à consistance sirupeuse, puis on enlève le sulfocyanate au moyen de l'éther ou de l'alcool, suivant les cas. Il suffit même souvent d'ajouter une quantité convenable d'un de ces deux dissolvants aux solutions mélangées et d'agiter pendant quelques minutes pour que le sulfocyanate soit dissous. On évite en ce cas la réduction de la liqueur, et une décantation après repos permet d'isoler le produit.

— *Sulfocyanate d'ammonium* $CAzS(AzH^4)$. Il existe de nombreux modes de préparation de ce sulfocyanate. On l'obtient :

1° En faisant réagir le sulfure de carbone sur l'ammoniaque. On commence par mélanger 15 volumes d'ammoniaque aqueuse avec 2 volumes de sulfure de carbone, puis on additionne de 15 volumes d'alcool. Cela fait, on abandonne le tout durant vingt-quatre heures, puis on évapore jusqu'à réduction à un tiers de la masse, et enfin on amène à cristallisation. On reprend par l'alcool concentré, et l'on fait cristalliser.

2° En traitant l'acide cyanhydrique par une solution de polysulfure d'ammonium. Dans ce mode de préparation, il faut mélanger 2 parties d'ammoniaque tenant en solution de l'hydrogène sulfuré avec 6 parties d'ammoniaque aqueuse; on ajoute ensuite à la masse 2 parties de fleur de soufre et une quantité convenable d'acide cyanhydrique. Ce mélange est mis au bain-marie, puis abandonné pendant quelques heures. Quand la masse entière s'est colorée en jaune, on filtre, puis on évapore jusqu'au moment où il commence à se déposer des cristaux.

3° En traitant le sulfocyanate de cuivre par le sulfhydrate d'ammonium. Il se forme un précipité qu'il est très-facile de recueillir. On filtre ensuite et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

4° En traitant une solution de sulfate ferrique par du sulfocyanate potassique. Ce dernier doit être employé en léger excès. On concentre ensuite le liquide, puis on ajoute de l'alcool, qui précipite le sulfate potassique, et le sulfocyanate ferrique est ultérieurement décomposé par le carbonate d'ammoniaque ou même par l'ammoniaque employée en solution aqueuse.

5° Enfin, quand on veut obtenir le sulfocyanate d'ammonium en quantité considérable, on a tout intérêt à employer le procédé qui est dû à M. Gelis. Ce chimiste fait un mélange de sulfure de carbone, d'ammoniaque aqueuse et de sulfure d'ammonium saturé. Puis il ajoute au mélange une huile grasse dont l'addition a pour but, en produisant une émulsion énergique, de faciliter le mélange des solutions aqueuses avec le sulfure de carbone. On agite le mélange durant quelques heures, puis on laisse reposer, et enfin on décante la couche huileuse qui vient nager à la surface. Cette matière peut servir pour une production ultérieure. Après décantation de la couche huileuse, on procède à la distillation et le produit est reçu dans un grand ballon qui renferme de l'ammoniaque. L'hydrogène sulfuré qui passe se combine avec cet alcali et donne du sulfhydrate d'ammoniaque qui peut être ultérieurement utilisé. Quant au sulfocyanate d'am-