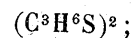


Quelques observations à propos de la duplothiacétone.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. V, n^o 2, 1883.)

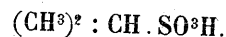
Wislicenus (*) fit réagir, il y a déjà quelques années, une molécule de sulfure de phosphore avec six molécules d'acétone. Il obtint un corps qui, soumis à la distillation fractionnée, rendit de l'acétone non altérée, puis donna un liquide à odeur très mauvaise et finalement une quantité assez grande d'huile jaunâtre, bouillant entre 185°-185°. D'après l'analyse élémentaire, cette dernière substance répondait à la formule de la thiacétone, C³H⁶S, mais le poids spécifique de la vapeur montra que l'on avait affaire à un polymère de ce corps dont la grandeur était exprimée par



c'était la duplothiacétone.

Wislicenus nous a appris seulement que ce corps était insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool et qu'il donnait un précipité volumineux avec le bichlorure de mercure. Le cuivre lui enlève du soufre vers 200°. On ignore ce qui se produit; Wislicenus n'a pas encore fait connaître les résultats de cette désulfuration.

Claus et Kühtze (**) obtinrent, de leur côté, la duplothiacétone en oxydant le mercaptan isopropylique par l'acide chromique. Ils étudièrent l'action oxydante exercée sur cette substance par l'acide nitrique, et arrivèrent finalement à de l'acide isopropylsulfonique :



Voilà, je crois, tout ce que l'on sait des propriétés de la duplothiacétone; on voit qu'il reste beaucoup à faire encore. Non seule-

ment l'état de nos connaissances sur les propriétés plus ou moins éloignées de cette substance est très incomplet, mais on ne possède même pas les relations de la duplothiacétone avec les cétones en général. Les propriétés rappelées plus haut n'établissent pas suffisamment si le corps qui nous occupe appartient bien au genre des cétones. En montrant que la duplothiacétone se forme par l'oxydation du mercaptan isopropylique, Claus et Kühtze ont certainement donné un appui nouveau et puissant à la conclusion tirée de la réaction de Wislicenus, mais on est obligé de reconnaître que l'on ne retrouve, en dehors de là, aucune des propriétés générales des cétones. Le retour de la duplothiacétone au mercaptan isopropylique, auquel elle doit correspondre si elle est vraiment une cétone, n'a pas encore été établi. Il serait par conséquent utile d'achever l'étude de ce corps : je me permettrai de faire connaître quelques observations nouvelles.

§ 1^{er}. — Préparation de la duplothiacétone et formation de l'oxythiacétone.

J'ai fait réagir 2 kilogrammes d'acétone avec 1^{er}260 de pentasulfure de phosphore en opérant par portions de 200 grammes d'acétone à la fois. Le produit de la réaction est un liquide épais, qui se divise en deux couches par le repos. La couche supérieure, insoluble dans l'eau, a été lavée pour éloigner toute l'acétone qui n'avait pas réagi.

Une distillation fractionnée d'une partie de ce liquide n'a conduit à aucun résultat convenable.

Il s'est dégagé, d'une manière permanente, un mélange d'acide sulfhydrique, de vapeur de mercaptan méthylique et d'acétone, tandis que le liquide qui se trouvait dans le vase distillatoire devenait de plus en plus visqueux pour finir par charbonner complètement. Le thermomètre accusait toujours une variation de température comprise entre 80° et 270°.

Présumant qu'il s'était formé, par l'action du pentasulfure de phosphore sur l'acétone, un corps se décomposant sous l'action d'une température un peu élevée et empêchant la distillation fractionnée de donner de bons résultats, j'ai soumis toute la masse obtenue par l'opération première, à une distillation dans la vapeur d'eau sous deux atmosphères de pression.

(*) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 324.

(**) *Berliner Berichte*, t. VIII, p. 532, 1875.

Les vapeurs d'eau entraînent lentement une substance jaune-orangé, tandis qu'il demeure, en effet, dans l'appareil distillatoire une masse fixe amorphe, résinoïde, se ramollissant avant de fondre à mesure que la température s'élève et presque aussi dure que la colophané, quand elle est froide.

L'eau condensée renfermait, en solution, beaucoup d'acétone, un peu de mercaptan méthylique et d'acide sulfhydrique et une substance à odeur de menthe, probablement de l'oxyde de méthythyle. Le liquide entraîné par les vapeurs d'eau a été séché sur du chlorure de calcium, puis soumis à une distillation fractionnée; cette opération nécessite un travail de trois semaines, sans donner cependant un résultat bien satisfaisant. L'ébullition commence vers 60° et finalement le thermomètre monte jusque vers 500°.

Pendant tout ce temps, il se dégage une certaine quantité d'acide sulfhydrique, de mercaptan méthylique et probablement de mercaptan propylique, au point qu'on peut enflammer les vapeurs qui se dégagent du récipient.

Le fractionnement, opéré de 5° en 5°, a fini par donner environ 50 c. c. d'un liquide bouillant constamment entre 180° et 185°.

Une analyse de ce corps a donné :

C	51.03 %
H	8.58

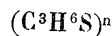
d'où

$$C : H = 2.01 : 1$$

au lieu de

$$C : H = 2.00 : 1$$

Or la formule



conduisant à

C	48.65 %
H	8.10

on voit que le corps bouillant à 180°-185° est bien la substance découverte par Wislicenus, mais elle renferme encore un peu d'acétone C³H⁶O, puisqu'elle donne trop de C et de H; l'exactitude du rapport de C à H permet de conclure de la sorte. -

Le fractionnement répété des portions du liquide bouillant au-dessous de 180°-185°, donne à chaque reprise des produits bouillant aux environs de 60°, incolores, possédant l'odeur caractéristique des mercaptans, à côté de l'odeur de l'acétone, et des liquides de plus en plus jaune-rouge à mesure que leur point d'ébullition s'élève. Les parties liquides incolores ont été traitées pendant quarante-huit heures par une solution concentrée de sulfite acide de sodium; il s'est produit une cristallisation abondante, et un liquide insoluble dans l'eau à odeur bien pure de mercaptan couvrait les cristaux.

Ceux-ci ont été séchés, puis décomposés par l'acide sulfurique étendu, et le liquide a été fractionné.

J'ai obtenu avec la plus grande facilité environ 25 c. c. d'acétone pure. La substance qui couvrait les cristaux a été rectifiée à son tour: elle a commencé à bouillir à 60°, puis à partir de 75° le thermomètre a monté continuellement. J'ai pu en isoler très nettement du mercaptan isopropylique.

Les portions bouillant au-dessus de 60° sont très probablement des produits de décomposition de ce mercaptan; leur formation était en effet accompagnée d'un dégagement d'acide sulfhydrique. Ils n'ont pas été examinés plus complètement à cause de leur trop faible quantité.

D'autre part, les liquides bouillant au-dessus de 180°-185°, n'ont plus donné de substances à point d'ébullition constant. Elles se décomposent sous l'influence de la chaleur et subissent graduellement une distillation sèche; chaque distillation laisse, en effet, un dépôt de charbon dans l'appareil.

Enfin, la masse résinoïde, résidu de la distillation du produit primitif sous l'influence des vapeurs d'eau, donne à la distillation une grande quantité d'un corps rouge, ayant exactement l'odeur de la duplothiacétone; puis elle subit une distillation sèche conduisant à des liquides épais jaune clair à odeur aromatique. Si l'on rectifie ces liquides à leur tour, même dans le vide, on observe une décomposition permanente. Il ne m'a pas été possible d'en isoler un corps chimiquement défini; aussi ai-je abandonné l'étude de cette matière.

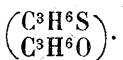
On voit que la réaction de l'acétone et du pentasulfure de phosphore est assez compliquée. Cependant, il ne me paraît pas qu'il soit impossible de l'expliquer au moins en partie. Si l'on se rappelle en effet que le liquide soumis à la distillation fractionnée avait été lavé

d'abord complètement à l'aide de l'eau, puis distillé dans un courant de vapeurs d'eau, on se convaincra sans peine qu'il ne pouvait renfermer de l'acétone libre. La distillation fractionnée en produisant cependant, d'une manière permanente, tandis que la formation de la duplothiacétone continuait de son côté. On doit donc admettre l'existence, dans le liquide primitif, d'une combinaison moléculaire d'acétone et de thiacétone qui se dissocie par l'action de la chaleur.

La duplothiacétone répondant à la formule



il est probable que la combinaison moléculaire est



Si l'acétone était remplacée, à son tour, par la thiacétone, on arriverait alors à la duplothiacétone.

Pour vérifier l'exactitude de cette conclusion, j'ai traité de la duplothiacétone par de l'acétone, mais je n'ai pu constater de réaction; l'acétone serait donc incapable de dépolymériser la duplothiacétone et de plus une polymérisation plus grande que celle résultant de l'union de deux molécules seulement, ne serait pas possible.

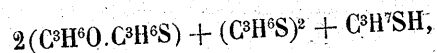
Cette combinaison moléculaire nouvelle pourra être nommée *oxythiacétone*; ce nom rappellerait sa composition.

Les produits bouillant au-dessous de 150° renferment tous, outre l'acétone et la thiacétone, une notable quantité de mercaptan isopropylique dont l'odeur trahit déjà la présence; il eût été inutile par conséquent d'en faire l'analyse élémentaire ou de déterminer la densité de leurs vapeurs pour s'assurer directement de la présence de l'oxythiacétone.

J'ai obtenu, cependant, une portion de liquide bouillant entre 175°-180° et assez peu douée de l'odeur de mercaptan pour en faire l'analyse. J'ai trouvé :

C	51.30
H	8.98
S	33.12
O	6.60 diff.
	<hr/>
	100.00

Ces nombres correspondent à la composition suivante :



qui conduit à

C	51.64
H	9.02
S	32.79
O	6.55
	<hr/>
	100.00

Il résulte non seulement de cette analyse que l'oxythiacétone a une existence réelle, mais de plus qu'elle a la faculté de former avec la duplothiacétone et avec le mercaptan isopropylique une combinaison moléculaire simple. Ceci expliquerait les difficultés insurmontables que l'on rencontre dans la séparation de ces trois corps dont les points d'ébullition sont cependant assez éloignés de l'autre.

Revenons au point qui nous occupe.

Nous avons vu qu'il se produit aussi d'une manière permanente, pendant la distillation fractionnée, du mercaptan isopropylique, du mercaptan méthylique et de l'acide sulfhydrique. La formation de ces corps est également facile à concevoir, si l'on admet provisoirement que la duplothiacétone donne, avec l'hydrogène, du mercaptan isopropylique; je démontrerai d'ailleurs ce fait plus loin. Cet hydrogène provient probablement de la duplothiacétone qui va se transformant ainsi d'une manière continue en corps de plus en plus compliqués et à point d'ébullition très élevé. La formation constante de matières fixes pendant la distillation fractionnée trouverait par là son explication.

Enfin, l'acide sulfhydrique proviendrait, en partie du moins, des décompositions subies par le mercaptan isopropylique, sous l'influence de la chaleur. Ce point a été démontré déjà par Claus (*); je ne m'y arrêterai donc pas.

Quant au mercaptan méthylique, il ne se forme pas dans la distillation, car on finit par ne plus en trouver au bout d'un certain nombre d'opérations.

(*) *Berichte der d. chem. Gesellschaft*, t. V.

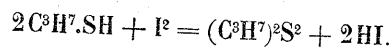
Son origine est peut-être due à la présence d'alcool méthylique dans l'acétone qui a réagi avec le pentasulfure de phosphore.

§ 2. — Action de l'hydrogène naissant sur la duplothiacétone.

De la duplothiacétone dissoute dans de l'alcool à 95° a été traitée par de l'amalgame de sodium.

L'hydrogène naissant agit très lentement. Après deux semaines de contact, le liquide a été additionné d'une quantité d'acide sulfurique étendu suffisante pour décomposer l'alcoolate de sodium formé, puis il a été distillé au bain-marie. Le distillat a été versé dans de l'eau. Il s'est séparé un liquide insoluble dans l'eau, moins dense qu'elle et présentant l'odeur caractéristique des mercaptans. Une distillation fractionnée a montré, avec la plus grande facilité, qu'on avait affaire à un mélange de mercaptan isopropylique et d'un produit sulfuré renfermant de la duplothiacétone. Il a été examiné à part.

Le mercaptan obtenu bouillait à 60°-65°. Pour l'identifier, je l'ai traité par l'iode et il s'est transformé, en effet, intégralement en bisulfure d'isopropyle, bouillant à 172°-175° (pression = 0,752) suivant :



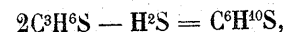
Il est donc établi que la duplothiacétone appartient bien au genre des cétones; en effet, non seulement elle dérive du mercaptan isopropylique par oxydation, mais encore elle jouit de la faculté de s'assimiler de l'hydrogène pour retourner au thioalcool d'où elle dérive.

La substance ayant résisté à l'action de l'hydrogène naissant a la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé pour 3C ⁶ H ¹⁰ S, 2C ³ H ⁶ S.
C	58.82	58.98
H	8.58	8.57
S	32.95	32.65
	100.35	

C'est une combinaison moléculaire, de duplothiacétone et d'un

corps répondant à la formule C⁶H¹⁰S. Si l'on considère qu'une molécule de duplothiacétone peut donner ce corps en perdant les éléments de l'acide sulfhydrique suivant :



on se rendra facilement compte de la formation de cette substance et l'on trouvera en même temps la raison du dégagement constant d'acide sulfhydrique pendant la distillation. On le voit, nous sommes en présence de l'analogie sulfuré de l'oxyde de mésithyle. On nommera en conséquence cette substance sulfure de mésithyle. Je me réserve d'ailleurs de l'étudier spécialement.

§ 3. — Produit d'oxydation de l'oxythiacétone et des corps qui l'accompagnent.

L'oxydation des produits de la réaction du pentasulfure de phosphore et de l'acétone fournit des résultats très compliqués. Elle a été exécutée en vue d'acquérir quelques données sur la nature des corps fixes ou peu volatils, qui se forment pendant la décomposition, par la chaleur, de la duplothiacétone.

Les liquides bouillant de 100° à 170° sont oxydés avec la plus grande énergie, par l'acide nitrique concentré. Pour se mettre à l'abri de tout accident, il convient d'employer de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, et de maintenir froid le vase où la réaction s'accomplit.

La matière rougit d'abord au contact de l'acide nitrique, puis elle se dissout violemment en laissant cependant un résidu jaune amorphe très visqueux. Les gaz qui se dégagent en grandes quantités sont un mélange de peroxyde d'azote NO², d'oxyde azotique NO, d'anhydride carbonique CO² et d'azote à l'état libre. La présence inattendue de cet élément témoigne certainement du pouvoir réducteur intense de la thiacétone ou des corps qui l'accompagnent.

Le résidu jaune indiqué plus haut, ayant été séparé du liquide, après l'achèvement de l'oxydation, celui-ci a été soumis à la distillation pour en chasser l'acide nitrique en excès, ainsi que les acides volatils qui auraient pu se former.

J'ai recueilli en effet, de cette manière, une très notable quantité

d'acide acétique, d'acide formique et d'acide cyanhydrique. Les deux premiers m'ont servi à préparer des sels d'argent, qui ont été analysés ensuite.

Ils doivent provenir sans aucun doute de l'acétone comprise dans l'oxythiacétone.

L'acide cyanhydrique a été suffisamment identifié, non seulement par son odeur, mais surtout par le précipité caractéristique de bleu de Prusse qu'il m'a permis d'obtenir.

Le résidu de la distillation, qui renfermait d'ailleurs encore de l'eau et de l'acide azotique, a été neutralisé par du carbonate de baryum. Le liquide s'est coloré en rouge intense, et il s'est formé un précipité abondant.

Après l'avoir recueilli sur un filtre et lavé, je l'ai traité par de l'acide sulfhydrique étendu, et le liquide clair couvrant le sulfate de baryum formé, a donné, après évaporation, une abondante cristallisation d'acide oxalique.

La solution du sel de baryum, provenant de la neutralisation du produit primitif évaporé, donne une masse qui ne cristallise pas. Cependant en la dissolvant dans l'eau et en lui faisant subir une série de précipitations fractionnées au moyen d'alcool absolu, on parvient à la diviser en trois parties. La plus abondante est de l'*isopropylsulfonate* de baryum, comme le prouve l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé pour (C ³ H7SO ²) ² Ba.
Ba	35.53	35.77
S	16.60	16.71
C	18.19	18.79
H	3.55	3.65

La deuxième, beaucoup plus faible, est du méthylsulfonate de baryum.

	Trouvé.	Calculé pour (CH ³ SO ²) ² Ba.
Ba	42.12	41.89
S	19.80	19.60
C	7.36	7.33
H	1.92	1.83

Enfin, la troisième est une masse ne cristallisant pas. L'analyse a révélé qu'elle était un acide sulfonique nitré, mais les résultats obtenus n'ont pas permis de lui assigner une formule certaine.

Elle a été transformée en sel d'argent, dans l'espoir d'arriver à un résultat meilleur, mais il n'en a rien été (*).

L'examen du corps résineux jaune qui se forme pendant l'oxydation de la duplothiacétone, n'a pas conduit à un résultat clair. Cette substance paraît être un acide puisqu'elle se dissout facilement dans la potasse ; elle forme alors une combinaison qui ne cristallise pas.

Après purification aussi complète que possible, par des dissolutions et des précipitations répétées par l'emploi successif de l'alcool et de l'eau, on obtient une masse jaune, transparente en lames minces et dure au point que la platine ne parvient que difficilement à la rayer.

Fondue avec de la potasse, elle donne de l'hydrogène et de l'ammoniaque en quantité assez forte. La formation de cette substance au sein d'acide nitrique et de vapeurs rutilantes porte à croire qu'elle doit renfermer l'azote à l'état de groupes NO² ou NO et être par conséquent un dérivé nitré ou nitrosé.

Une analyse complète a donné :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ SN ² O ⁵ .
C	43.79	44.08
H	4.99	4.69
S	12.87	13.06
N	6.32	5.71
O	32.03 (diff.)	32.46
	100.00	100.00

A la vérité, la substance amorphe analysée ne présentait pas des garanties de pureté suffisantes pour pouvoir tirer une conclusion

(*) Voici, à titre de renseignement, la composition du sel d'argent séché dans vide :

Ag	55.68 %	S	8.55 %
H	2.03	N	1.70
C	12.27	O	19.77

certaine de ces nombres. Cependant si l'on prend en considération que le rapport du carbone au soufre conduit assez exactement à neuf atomes de carbone pour un de soufre, puisque :

$$\frac{43.79}{12} = 3.65; \quad \frac{12.87}{32} = 0.402 \quad \text{puis} \quad \frac{3.65}{0.402} = 9.08,$$

on est porté à regarder cette résine jaune comme un acide sulfonique nitré, dérivant du groupe mésithylène C⁹H¹² ou plus probablement encore de la thiophorone C⁹H¹⁴S, inconnue jusqu'à ce jour. Si cette conclusion est exacte, il serait établi que pendant la réaction du pentasulfure de phosphore et de l'acétone, ou peut-être plus simplement pendant l'ébullition de la duplôthiacétone, il se forme les analogues sulfurés de l'oxyde de mésithyle et du phorone qui se produisent si facilement quand l'acétone perd les éléments de l'eau.

§ 4. — *Action du chlore sur la duplôthiacétone et les corps qui l'accompagnent.*

J'ai soumis 200 c. c. des produits de l'action du pentasulfure de phosphore sur l'acétone bouillant de 150° à 200°, à l'action du chlore.

En faisant agir le chlore directement, la réaction est trop vive pour qu'il soit possible d'arriver à un résultat satisfaisant : j'ai dû opérer en présence de l'eau. A cet effet, la substance moins dense que l'eau recouvrait celle-ci en couche de cinq centimètres environ dans un matras.

Le tube amenant le chlore plongeait jusqu'au fond de l'eau, et le gaz était conduit avec une lenteur suffisante. Après sept jours seulement, la réaction fut terminée. La substance organique était tombée au fond du matras, sous forme de liquide épais, noirâtre, et l'eau tenait en dissolution, indépendamment d'une grande quantité d'acide chlorhydrique, un acide organique.

Cette solution fut neutralisée par du carbonate de baryum et le chlorure de baryum formé, éliminé autant que possible par des cristallisations répétées. Pour enlever les dernières traces de ce sel haloïde, j'ai précipité le baryum par l'acide sulfurique étendu, neutralisé le liquide par l'hydroxyde d'argent, éloigné le chlorure

d'argent produit, puis, pour me débarrasser enfin de l'acide sulfurique libre qui accompagnait le sel en petite quantité, j'ai précipité l'argent par l'acide sulfhydrique et formé de nouveau un sel de baryum.

Ce sel est très soluble dans l'eau et donne, à la longue, dans le vide, de petits sphéroïdes cristallins. Après dessiccation, une portion a été fondue avec un mélange de carbonate et de nitrate de potassium.

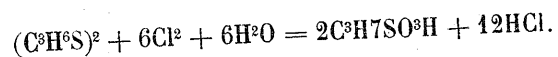
J'ai pu constater encore, dans la masse fondue et dissoute dans l'eau, la présence d'une certaine quantité de chlore dans le sel employé.

Il s'est donc formé une petite quantité d'un dérivé chloré d'un acide organique.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁹ H ⁷ SO ³) ² Ba.
Ba	35.80	35.77
C	18.12	18.79
H	3.41	3.65

On voit que le chlore en présence de l'eau a agi sur une partie de la duplôthiacétone comme un oxydant ; ceci peut s'exprimer comme il suit :



Comme il ne s'est formé qu'une trace d'un dérivé chloré de l'acide isopropyl-sulfonique, on trouve dans cette réaction une preuve nouvelle de la résistance qu'oppose à la chloruration la présence, dans une molécule carbonée, du groupe sulfone ; nous avons établi ce fait par d'autres expériences, mon ami Winssinger et moi, il y a déjà quelque temps (*).

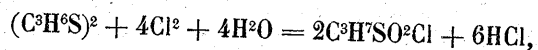
Passons à l'examen du liquide épais insoluble dans l'eau.

L'odeur piquante de ce liquide trahissait déjà la présence d'un chlorure d'acide. Un essai de séparer ce chlorure des autres produits par distillation dans le vide ayant échoué, j'ai traité toute la masse

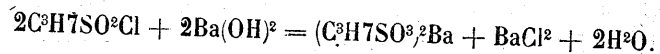
(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, t. II, p. 466, 1881.

par de l'eau de baryte à 100°. Il se forme avec facilité un sel organique de baryum qui passe en solution, et en même temps l'odeur piquante disparaît complètement. Il reste encore, insoluble dans l'eau de baryte, une masse solide, noire, amorphe, élastique, ressemblant un peu au caoutchouc.

Le sel de baryum a été purifié comme celui du paragraphe précédent et il s'est montré identique à lui. On peut donc écrire encore l'équation chimique suivante, pour exprimer l'action du chlore sur une autre portion de la duplothiacétone :



ensuite



Enfin, la masse amorphe, solide, noire, insoluble dans l'eau de baryte, se laisse facilement diviser en deux corps différents à l'aide du benzol et de l'éther. En effet, si on la traite par le benzol on observe qu'elle se dissout à part un léger résidu. Après filtration et évaporation complète du benzol, l'éther en dissout une partie, tandis que le benzol dissout ce qui est insoluble dans l'éther. Ces dissolutions ont été exécutées plusieurs fois et l'on obtient finalement un corps liquide, épais, de couleur rouge-brun, par transparence, soluble seulement dans l'éther, et ensuite un corps solide, amorphe, à cassure brillante, de couleur noire insoluble dans l'éther et soluble dans le benzol.

Bien que les garanties de pureté de ces corps amorphes et non volatils sans décomposition ne fussent pas bien grandes, j'ai procédé cependant à une analyse élémentaire complète de chacun d'eux, pour posséder au moins quelques renseignements sur leur composition.

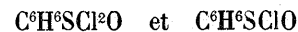
Le corps soluble dans l'éther a fourni :

C.	36.52
H.	3.44
S.	18.73
Cl.	34.40
O.	6.82
	<hr/>
	100.00

et le corps insoluble dans l'éther :

C.	40.80
H.	3.13
S.	21.09
Cl.	23.81
O.	11.17
	<hr/>
	100.00

Il est facile de s'assurer que ces nombres ne conduisent pas exactement à des formules simples, mais il est à remarquer qu'ils se rapprochent le plus des deux formules suivantes :



qui demandent respectivement :

C	36.54	40.40
H	3.04	3.36
S.	16.25	21.32
Cl	36.04	23.90
O	18.12	11.02
	<hr/>	<hr/>
	100.00	100.00

La première rappelle l'oxythiacétone dont il a été question plus haut ; quant à la seconde, elle doit être certainement multipliée par un certain facteur pour donner une grandeur moléculaire en rapport avec les substances rencontrées au cours de cette étude.

Comme il n'est pas possible de déterminer ce facteur, même approximativement, on ne pourrait faire pour le moment que des suppositions.