

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES

Secrétaire général de la Société :

R. DELABY,

Faculté de Pharmacie,
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6^e)

Rédacteur en chef du Bulletin

G. CHAMPETIER,

Institut de Chimie,
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5^e)

COMMISSION D'IMPRESSION :

G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux des séances de la Société..... p. 649 à 672
Mémoires (sommaire au verso)..... p. 673 à 976

SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ : 28, RUE St-DOMINIQUE, PARIS (7^e).

MASSON ET C^o, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e)

Publication mensuelle subventionnée
par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises
à l'aide des fonds alloués par le Parlement.

SOMMAIRE DU N° 7-12

Extrait des procès-verbaux des séances.....	649
Rapport sur les comptes de l'exercice 1939 présenté par la Commission des Finances composée de MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIBOIS, BAILLY, rapporteur, G. DUPONT, président, et DELABY, secrétaire général.....	664
Table Auteurs et Matières des Mémoires, t. 7.....	977

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

AUDUBERT (René) et RACZ (Charles). Sur la vie moyenne de l'azote obtenu par électrolyse des solutions de N_3Na	907
BARLOT (J.). Etude sur la pyrogénéation des schistes bitumeux calcaires.....	761
BIQUARD (M ^{lle} D.) et GRAMMATICAKIS (P.). Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen des phénylhydrazides de quelques diacides.....	766
BIQUARD (M ^{lle} Dinah). Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones. (Effet Raman et spectres d'absorption ultra-violet). 1 ^{er} Mémoire : Influence de la cyclisation.....	894
BOUGAULT (J.), CATTELAÏN (E.) et CHABRIER (P.). Nouvelle méthode pour l'obtention de benzène et de toluène exempts de thiophène et de méthylthiophène.....	780
BOUGAULT (J.), CATTELAÏN (E.) et CHABRIER (P.). Contribution à l'étude du nickel de Raney (deuxième mémoire). Le nickel de Raney, agent de désulfuration.....	781
BOUTARIC (Augustin) et THÉVENET (M ^{me} Suzanne). Sur le gonflement des particules de bentonite dans divers liquides.....	948
BYE (J.). Etude systématique de la précipitation des molybdates de baryum à froid.....	789
CARPÉNI (G.). Note de laboratoire. Sur un modèle de pile étalon Weston « transportable ».....	774
CARPÉNI (G.). Note de laboratoire. Sur deux formes nouvelles d'électrodes au calomel du type « saturé et transportable » : à grande et à faible résistance intérieure.....	776
CATTELAÏN (E.). Sur les alcoyl-2-thiosemicarbazides.....	791
DELÉPINE (Marcel). Caractérisation de l'azote dans les substances organiques.....	905
DREVON (B.). Sur l'adsorption de quelques alcaloïdes par le charbon actif. I. Etude de l'adsorption en solution chloroformique.....	732
DUFRAISSE (Charles) et MORGOUÏS-MOLHO (M ^{me} Jeannette). Note sur les magnésiens à coloration anormale.....	928
DUFRAISSE (Charles) et MORGOUÏS-MOLHO (M ^{me} Jeannette). Oxydes organiques dissociables : bis(p-bromophényl-9.10-anthracène.....	930
GARREAU (M ^{lle} Yvonne) Nouveaux composés d'addition de l'hydroquinone, de la résorcine et de la pyrocâtéchine, formés en présence de différents sels métalliques et de différentes bases azotées.....	920

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 23 FÉVRIER 1940.

Présidence de M. G. DUPONT. Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

M^{lles} CHAVERNAC et ROCHTAHINE, MM. BOUILLOZ, BRUN, BUFFARD, BUISSON, CRETIN, FRANÇOIS, GAILLARD, HEITZ, LECOINTRE, LEDRU, OPOIS, SAULNIER, BUU-HOI et ROVIRA :

Sont présentés pour être nommés Membres :

M^{lle} LAGANDE (Lucienne), assistante à la Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille (Bouches-du-Rhône); présentée par MM. TIAN et RAYMOND.

M. RICHEBE (Henri), élève ingénieur-chimiste I. C. P., 115, rue Lauriston, Paris (16^e), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. THIESE (Xavier), docteur ès sciences physiques, aux Armées; présenté par MM. TRAVERS et DELABY.

M^{lle} GARREAU (Yvonne), docteur ès sciences, assistante à l'Institut de Biologie Physicochimique, 93, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e); présentée par MM. P. GIRARD et J. PARROD.

Le pli cacheté n° 813 a été déposé le 29 janvier par M. PAULIN.

Le Président fait part du décès à l'âge de 81 ans du Contrôleur Général de l'Armée Olivier Ducru, Commandeur de la Légion d'Honneur, Docteur ès sciences, Membre de la Société depuis 1896. Des condoléances ont été adressées à M^{me} Olivier Ducru et à sa famille.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Rapport sur le fonctionnement en 1937 du laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers, par A. PERARD, directeur du Bureau International des poids et mesures, Paris, Hermann et Cie, 1939.

Manuel pratique de Chimie minérale, par E. H. RIESENFELD, ancien professeur à l'Université de Berlin. Traduit par F. FELDHEIM, ingénieur-chimiste I. C. S. et J. GUÉRON, chef de travaux à la Faculté des Sciences de Strasbourg. Préface de M. GUICHARD, professeur à la Sorbonne. Paris, Dunod, 1940.

Les mites. Leurs ravages. Lutte efficace de protection, par le

D^r JUSTIN-MUELLER. Conférence à la Société Industrielle du Nord de la France à Lille. Paris, Feintex, éditeur, 1939.

Absorption spectrophotometry and its applications. Bibliography and abstracts 1932 to 1938, par O. J. WALKER Ph. D. Adam Ulzer Ltd Londres. Octobre 1939.

M. le Chanoine PALFRAY présente un ouvrage « *Les parfums naturels, essences concrètes, résinoïdes, huiles et pommades* », par MM. Y. R. NAVES et G. MAZUYER. Préface de M. H. GAULT, professeur à la Faculté des Sciences de Paris. Paris, Gauthier-Villars, 1939.

Le PRÉSIDENT donne la parole à M. DELABY, Secrétaire général, pour une causerie sur « *l'Analyse minérale qualitative à l'aide des stilliréactions* ». Cet exposé, véritable introduction à la nouvelle voie de la chimie analytique, rehaussé par de très belles expériences illustrant des cas typiques, fut suivi avec le plus grand intérêt par une assistance nombreuse qui applaudit longuement le conférencier.

SÉANCE DU VENDREDI 26 AVRIL 1940.

Présidence de M. TIFFENEAU, Vice-Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres :

M^{lles} LAGANDE et GARREAU, MM. RICHEBÉ et THIESSE.

Sont présentés pour être nommés Membres :

MM. BIGLER (Georges), Docteur ès Sciences, Ingénieur-Chimiste à la Société des matières colorantes de Saint-Denis, 153, rue Legendre, Paris (XVII^e); présenté par MM. THESMAR et WAHL.

CENTRE NATIONAL D'ÉTUDES ET DE RECHERCHES DES INDUSTRIES AGRICOLES, 18, avenue de Villars, Paris (VII^e); présenté par MM. G. BERTRAND et DELABY.

DELORME (Claude), Ingénieur-Chimiste I. C. P., 4, rue Ernest-Cresson, Paris (XIV^e); présenté par MM. BILLY et MARIE.

GARNAL (Pierre), Pharmacien, 97, boulevard Gambetta, Cahors (Lot), présenté par MM. de SAINT-RAT et DELABY.

Van NIEUWENBURG, Professeur à la Technische Hoogeschool de Delft (Hollande); présenté par MM. JAVILLIER et DELABY.

WENGER (Paul), Professeur à l'Université, 35, rue Miremont, Genève (Suisse); présenté par MM. JAVILLIER et DELABY.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 814 par MM. DUBRISAY, EMSCHWILLER et FEINTUCH (20 mars); n° 815, par M. Ch. O. GUILLAUMIN (20 mars); n°s 816 et 817, par M. R. LOISY (1^{er} avril); n° 818, par les Etablissements LEFRANC (12 avril); n° 819, par MM. CHASSEN DE BAROZ et GESTEAU (12 avril); n°s 820 et 821, par M. GARNAL; n° 822, par M. R. GROS (26 avril).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Contribution à l'étude de l'acide sulfoacétique et de ses dérivés, par Roger VIEILLEFOSSE, Docteur ès Sciences physiques. Paris, 1939.

Les esters des alcools polyglycériques et des acides gras, Thèse de doctorat ès sciences physiques, par Marc ITSIN, pharmacien-chimiste de la Marine. Marseille, 1939.

La conducibilità elettrica, par le Professeur-Docteur G. CALCAGNI, Genova-Pontedecimo, 1940.

Agresivos Quimicos, par le Docteur Francisco CIGNOLI, Rosario, 1939.

Cours de Chimie générale à l'usage des élèves de mathématiques spéciales, par MM. E. BRUN et E. JOCKEY. 1 vol., Gauthier-Villars. Paris, 1940.

Au nom de la Section de Strasbourg, M. KIRRMANN annonce le décès de notre collègue CORNEC, et lit la notice suivante :

La Section de Strasbourg de notre Société, si éprouvée par la dispersion et l'exil, est en deuil. Eugène CORNEC est mort le dimanche 17 mars 1940.

CORNEC est né à Landerneau, le 25 novembre 1882. Ayant fait toutes ses études à Bennes, il fut élève de Cavalier, avec qui il est toujours resté intimement lié. Son deuxième maître fut Urbain, auprès de qui il est venu après la soutenance de sa thèse. La guerre de 1914 lui a fait quitter le laboratoire de la Sorbonne, où il a été rappelé en 1916, en vue de recherches pour la défense nationale. Pendant peu de temps, il est allé à Caen comme maître de conférences. C'est à Strasbourg qu'il fit pratiquement toute sa carrière d'enseignement depuis 1919. Il y occupait la chaire de Chimie Générale.

Sérieusement atteint par la maladie depuis l'été dernier, il a voulu, de ses dernières forces, assurer l'enseignement dans la faculté, évacuée à Clermont. Il est mort à la tâche.

CORNEC était membre de notre Société depuis 1909, membre de la première heure de la section de Strasbourg, dont son tempérament indépendant lui interdisait d'accepter jamais la présidence. Il était pourtant parmi les plus assidus aux réunions. Ses communications et celles de ses élèves y ont toujours eu une grande part.

La tendance générale de CORNEC, c'est de choisir des points de départ simples. Son œuvre scientifique est presque entièrement consacrée à l'étude des solutions aqueuses d'électrolytes. Les réactions en solution (neutralisation des acides, formation de complexes entre les sels) en forment la première grande étape; l'équilibre hétérogène entre l'eau et les sels fait ensuite l'objet de son

attention constante pendant 20 ans. CORNEC était certainement, dans ce domaine, l'autorité la plus incontestée de France.

Dans sa thèse, en 1912, il a entrepris une étude systématique et très vaste sur la neutralisation des acides par les alcalis. Une pareille étude avait été ébauchée avant lui par les effets thermiques et par la conductibilité. CORNEC a obtenu, par cette dernière voie, quelques résultats nouveaux, mais surtout il a appliqué à ce problème une méthode nouvelle, la cryoscopie, dont il a tiré parti d'une façon remarquable. Ce sont les sels neutres qui se trouvent nettement caractérisés par la cryoscopie, alors que la conductibilité décele mieux les sels acides. Des mesures d'indices de réfraction ont complété encore ces résultats. Ainsi la basicité et la formule de plusieurs acides ont été précisées.

Parmi les complexes, ce sont ceux du cadmium qui ont le plus attiré CORNEC. Sa principale étude là-dessus a été faite avec Urbain.

A côté de ces méthodes, CORNEC a envisagé, mais sans s'y arrêter l'étude des solutions par des mesures de viscosité.

CORNEC lui-même en partie, mais surtout ses nombreux élèves, sous son inspiration directe et avec son attention de tous les instants, ont étudié les équilibres hétérogènes de systèmes de plus en plus compliqués, formés par des sels et l'eau. Certains de ces systèmes sont d'ordre 4 et même 5, et ils comportent des intervalles de température de plus en plus étendus, nécessitant quelquefois des mesures de solubilité sous pression.

Ces expériences ont été l'occasion de mises au point techniques nouvelles et de perfectionnements constants. Un travail de ce genre ne vaut que par la précision des mesures et la certitude des résultats. CORNEC a été d'une exigence extrême à ce point de vue. Tout travail sorti de son laboratoire est définitif dans les limites de la précision indiquée. Des mesures d'autres laboratoires n'ont jamais apporté que des confirmations totales.

Parmi les systèmes étudiés, on trouve avant tout ceux dont on est étonné que des mesures suffisantes n'aient pas existé avant CORNEC : les sels alcalins courants, ceux notamment qui interviennent dans les gisements de potasse d'Alsace et dans les nitrates du Chili. De ces études, dont les résultats ont pu être utilisables dans l'industrie, CORNEC n'a jamais tiré de profit personnel.

Des recherches voisines ont conduit à observer la déshydratation et la pyrogénéation des sels et à l'élaboration de méthodes simples d'analyse physicochimique de solutions salines.

Une méthode basée sur l'abaissement des points d'eutexie a spécialement intéressé CORNEC ces dernières années et promet des résultats nouveaux dans la détermination des formules d'électrolytes.

Accessoirement, on rencontre chez CORNEC d'autres expériences, telles que l'analyse spectrale de cendres d'algues de sa Bretagne natale.

Ces travaux sont exposés dans les *Annales*, dans la revue *Caliche* et au *Bulletin*. Malheureusement CORNEC ne se décidait que très difficilement à rédiger un mémoire. Le *Bulletin* en renferme quelques-uns, toujours courts, mais beaucoup de communications

verbales à la section de Strasbourg, toujours extrêmement laconiques. La pensée de CORNEC, et souvent la partie la plus personnelle de son œuvre, doit être recherchée, non pas dans des publications en son nom, mais dans les thèses de ses élèves (Chrétien, Hering, Muller, Hammel, Lehné et bien d'autres).

L'influence de son enseignement a été considérable. Peu de cours étaient aussi appréciés des étudiants.

CORNEC, tout en se défendant volontiers d'être un intellectuel, avait une facilité étonnante pour comprendre un problème scientifique. Son esprit était dominé par un besoin violent de logique et de clarté. Du premier coup d'œil, il découvrait les fissures d'un raisonnement ou les contradictions d'un exposé.

Sa personnalité est de celles qui provoquent de vives réactions. Breton de race et de conviction, il avait un caractère essentiellement indépendant. Inaccessible à tout argument d'autorité il étudiait toujours par lui-même chaque problème humain qui pouvait se poser. Volontiers il adoptait une position non-conformiste.

Combattif dans toutes les causes qui lui paraissaient justes, il a pu se heurter aux uns et aux autres. Mais il a conquis l'indéfectible amitié de ceux qui ont su le comprendre. Sous un extérieur rugueux se cachait une sensibilité que ne soupçonnaient pas ceux qui le voyaient de loin. D'une bonté profonde, il a su s'attacher la gratitude définitive et une affection vraiment filiale de la plupart de ses élèves.

La Société Chimique prie Madame CORNEC d'accepter ses plus vives condoléances.

Le Secrétaire Général annonce avec regret la disparition de plusieurs de nos Membres ; aux familles de nos collègues défunts, ont été exprimées les sincères condoléances de la Société.

M. Maurice FRANÇOIS, décédé le 17 février dernier, naquit à Montreuil-sur-Mer le 27 octobre 1858. Docteur ès Sciences, Pharmacien honoraire des Hôpitaux de Paris, ancien Chef des Travaux pratiques à la Faculté de Pharmacie, il appartenait à notre Société depuis 1905. Sa thèse soutenue en 1901 se rapportait à l'étude des iodures de mercure et de leurs dérivés ammoniés, sujet qu'il a continué de travailler jusqu'à ces dernières années et dont les résultats ont été publiés dans notre *Bulletin*. Il laisse un nombre considérable de notes publiées soit au *Journal de Pharmacie et de Chimie*, soit aux *Annales des Falsifications*, sur des méthodes d'essais de médicaments, d'aliments, d'antiseptiques, d'insecticides, etc. Les étudiants en pharmacie utilisent encore ses « Manipulations de Chimie analytique appliquée » comprenant l'analyse des principaux produits pharmaceutiques ainsi que des déterminations se rapportant à la toxicologie, à la chimie biologique, à l'hydrologie et à la bromatologie. Il a aussi publié des monographies, en particulier sur les métaux alcalins en 1904, l'aluminium et ses composés en 1909, revues bibliographiques très exactes à l'époque de leur parution. Gros travailleur, modèle de conscience très modeste, accueillant, M. FRANÇOIS, après sa mise à la retraite,

avait organisé un petit laboratoire personnel où il continuait de travailler jusqu'à la déclaration de la guerre. Evacué en Loire-Inférieure à ce moment, il supporta mal ce changement brusque en raison de son grand âge : revenu à Paris, il semblait s'en remettre lentement et il espérait poursuivre ses travaux de recherche lorsque hélas ! la mort est venue le surprendre.

M. Georges HALPHEN, Membre de la Société depuis 1903, naquit à Verdun en 1867. Ancien élève de l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris (première promotion), il entra au laboratoire des expertises du Ministère du Commerce alors dirigé par A. RICHE et il y resta jusqu'à l'âge de la retraite après en avoir été nommé Chef en 1908. Ses travaux se rapportèrent surtout à la pratique des essais commerciaux des produits chimiques et des matières premières, en particulier des corps gras ; quelques résultats de ses travaux dans ce domaine ont fait l'objet de plusieurs mémoires insérés dans notre *Bulletin*. Il s'occupa aussi des vins, des glucides, des pétroles, des couleurs et vernis ; il publia des ouvrages entiers sur ces divers sujets, guides précieux pour les chimistes experts près les tribunaux. Membre, puis Secrétaire du Comité consultatif des Arts et Manufactures, il collabora à l'édification du tarif douanier d'application parfois si délicate. Expert en douanes, sa compétence était unanimement reconnue dans ce rôle difficile, en même temps qu'était appréciée sa parfaite courtoisie.

Jacques LEROIDE était né à Ablon-sur-Seine, le 2 février 1879. Après des études au Lycée de Versailles il fut admis en 1896 à l'École de Physique et de Chimie de Paris. C'est dans cette école qu'il devait faire toute sa carrière, d'abord comme sous-chef des Travaux de Chimie Analytique dès 1902, puis comme Chef des Travaux au même laboratoire à partir de 1919. Jacques LEROIDE s'était voué à l'enseignement pratique de la Chimie Analytique. Une trentaine de promotions de chimistes lui doivent le meilleur de leur formation d'analystes. Doué d'une grande vivacité d'esprit, et d'une haute culture, possédant des connaissances très étendues, il était d'une compétence et d'une sûreté de jugement rares dans une des disciplines les plus délicates de la chimie. Son enseignement se trouve reproduit dans le *Traité de Chimie Analytique* qu'il a rédigé en collaboration avec Marcel Boll. Malgré ses fonctions très absorbantes, Jacques LEROIDE ne négligeait pas la recherche pure. Sa thèse de Doctorat est une importante contribution à l'étude des propriétés des éthers sels α, α -disubstitués. Il a publié dans notre *Bulletin* plusieurs travaux de Chimie Analytique en particulier sur le dosage titrimétrique du manganèse, et sur les indicateurs colorés employés en acidimétrie et en alcalimétrie.

Jacques LEROIDE cachait sous un aspect froid et très sceptique un cœur excellent. Ses anciens élèves trouvaient toujours auprès de lui les conseils qu'ils sollicitaient et l'aide la plus généreuse. Les habitants de sa ville natale avaient également reconnu ses qualités et l'intérêt qu'il portait à la chose publique en l'élisant Conseiller Municipal, puis Maire d'Ablon, fonctions désintéressées auxquelles il se donnait avec tout son dévouement. Les dernières

années de sa vie ont été attristées par une longue maladie, conséquence d'une grave blessure reçue durant la guerre de 1914-1918, et qui devait l'emporter.

M. DELÉPINE expose une « *Méthode de caractérisation de l'azote dans les substances organiques* ».

On fait bouillir la substance avec de l'acide sulfurique pendant une minute et décolore avec quelques cristaux de permanganate en faisant encore bouillir. Il se forme ainsi assez d'ammoniaque pour qu'on puisse la caractériser à partir de 1 à 10 milligr. de substance. La méthode très générale sera détaillée au *Bulletin*.

Dans une autre séance, M. Delépine exposera comment avec le manganite de potassium on peut caractériser les éléments les plus divers des matières organiques.

A la fin de la communication M. Ernest KAHANE signale qu'il a proposé en 1934 (Action de l'acide perchlorique sur les matières organiques, p. 50, deux fascicules, Hermann et Cie, Ed., Paris) l'emploi de la méthode de Kjeldahl, avec addition d'acide perchlorique pour accélérer l'attaque, pour la *recherche* de l'azote sur un centigramme de substance. Durée de l'opération : 1-2 minutes.

Son travail a été complété par celui de M^{me} GAUDUGHON-TRUCHOT (Contribution à l'étude de la méthode de Kjeldahl ; emploi de l'acide perchlorique ; thèse Univ. (Pharm.), Paris, 1936 ; p. 95) où une technique précise a été décrite, ainsi que son application à 38 substances azotées.

La réduction active de l'acide nitrique en ammoniaque au cours de l'attaque sulfo-perchlorique a été signalée par KAHANE dans le même travail (p. 27 et p. 53).

M. DELEPINE prend note de l'observation de M. Kahane et pense qu'il n'est pas mauvais que les chimistes aient deux modes opératoires entre lesquels ils pourront choisir.

M. Ch. O. GUILLAUMIN fait une communication intitulée « *A propos du micro Dumas, sur un dispositif simple permettant avec sécurité de supprimer l'intervention du Kipp* ».

Ayant en vue le dosage de l'azote des composés organiques par le micro Dumas, il arrive qu'on ne parvienne pas à produire du gaz carbonique suffisamment pur à l'aide du Kipp classiquement conseillé. Le dispositif réalisé par l'auteur à l'aide d'un tube rempli de bicarbonate de sodium et d'une soupape compte-bulles permet d'exécuter ce dosage immédiatement et en toute sécurité sans la préparation préalable et parfois fastidieuse de cet appareil néfaste, s'il n'est pas parfait, qu'est le Kipp.

M. le PRÉSIDENT donne ensuite la parole à M. Denis DUVEEN pour une causerie sur « *Les théories de la calcination de Laurent-Beraut* ».

Le seul chimiste qui paraît être reconnu comme ayant essayé

d'expliquer l'augmentation de poids subie par les métaux après calcination, avant l'illustre Lavoisier est Jean Rey.

Les histoires de la chimie ignorent Laurent Beraut qui, en 1747, obtint le prix de l'Académie de Bordeaux avec sa « Dissertation » sur la cause de l'augmentation de poids, que certaines matières « acquièrent dans leur calcination. » Son œuvre est entièrement fondée sur les expériences faites par d'autres chimistes; il démontre qu'après calcination les métaux subissent une diminution de poids spécifique et une augmentation de poids absolu : il en déduisit que cette augmentation vient de l'absorption de particules hétérogènes se trouvant dans l'air. Il combattit plusieurs théories en démontrant qu'elles étaient fausses.

Cet exposé suivi avec grand intérêt par l'assistance, recueillit de nombreux applaudissements et donna lieu à d'intéressants échanges de vues.

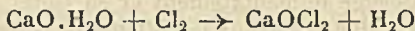
Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 12 DÉCEMBRE 1939.

Présidence de M. DŒUVRE, Président.

Sur le rôle de l'eau dans la chloruration de la chaux,
par MM. LEMARCHANDS et MATIZ.

Les auteurs partant du fait que le chlore n'agit pas sur l'oxyde de calcium anhydre tandis que la réaction est totale si on opère avec la chaux éteinte contenant en plus 4 à 5 0/0 d'eau, établissent par l'étude expérimentale de l'action du chlore sur l'oxyde de calcium partiellement hydraté, que l'eau d'hydratation est déplacée par le chlore suivant la réaction exothermique :



et que cette eau, hydratant l'oxyde anhydre permet à nouveau la chloruration de la chaux hydratée formée. Tel est le rôle de l'eau. Comme conséquence les diverses observations faites sur le taux de chloruration, la chaleur dégagée, la masse d'eau vaporisée cadrent très bien avec la théorie établie. Une étude sur l'action du chlore sur CO_3Ca vient confirmer le mécanisme de la chloruration.

*Sur la dégradation anaérobie de la cystéine par la désulfurase,
nouveau ferment contenu dans le foie;*

par G. FROMAGEOT, E. WOOKEY et P. CHAIX.

Poursuivant leurs recherches sur la dégradation en anaérobiose de certains dérivés sulfurés, notamment de la cystéine et de la cystine, les auteurs ont mis en évidence l'existence, dans le foie du chien, d'un ferment dont l'action sur la cystéine se manifeste par la production intense d'hydrogène sulfuré, sans qu'il y ait libération concomitante d'ammoniaque. En broyant finement un foie de chien, puis en traitant la pâte liquide par l'acétone et l'éther dans les conditions habituelles, on obtient une préparation sèche, pulvérulente, qui, maintenue sous vide à la glacière, conserve son activité sans changement pendant plusieurs semaines. Par simple macération dans l'eau froide (n g. dans $15 n$ cm³ à 0° pendant 40 minutes) suivie d'une centrifugation, cette poudre donne un extrait aqueux actif, limpide. La température optima de l'action de cette préparation est 50°; son p_{H} optimum 7,2. D'autre part, ce ferment n'agit rigoureusement pas sur la *d*-cystéine; il témoigne ainsi d'une spécificité stéréochimique absolue. Sa répartition dans les différents organes du chien s'exprime par les chiffres suivants: Foie = 100; pancréas = 10 à 30; rein = 7; muscle = 1; cerveau et rate = 0,3 à 0,7.

*Sur la polymérisation comparée de l'acétate de vinyle
et des esters méthacryliques;*

par MM. L. MEUNIER, J. COLONGE et G. SKLOWSKY.

M. MEUNIER, en collaboration avec MM. COLONGE et SKLOWSKY, expose les résultats des recherches effectuées en vue de comparer le rôle des peroxydes contenus naturellement dans les esters méthacryliques, avec le rôle qu'ils jouent dans l'acétate de vinyle.

Il rappelle, à ce sujet, les résultats du travail qu'il a effectué en collaboration avec M. VAISSIÈRE, sur la présence et l'influence des peroxydes à forme ozonide, que l'on trouve dans l'acétate de vinyl, lorsque celui-ci se polymérise dans différentes conditions.

Il expose que dans les deux cas, la proportion des peroxydes peut être augmentée par ozonisation, ou irradiation, en vase ouvert.

Il signale qu'au cours de la polymérisation des esters vinyliques et méthacryliques purs, en atmosphère d'oxygène, sans addition de catalyseurs étrangers, on peut observer une période d'inhibition pendant laquelle il y a absorption d'oxygène; lorsque l'équilibre est atteint, la polymérisation peut se déclencher sous des influences diverses, et elle se manifeste avec dégagement de chaleur très accentué et libération d'oxygène.

La durée de la période d'inhibition exerce une influence capitale sur le poids moléculaire des produits obtenus. Ce dernier est d'autant plus élevé, que la période d'inhibition a été plus prolongée. La durée de la période d'inhibition est d'ailleurs fonction du taux

de peroxydes, de la température, de la nature de l'atmosphère et de la nature des solvants lorsqu'il en est fait usage.

Les auteurs exposent le mécanisme de la polymérisation sous l'influence de ces catalyseurs.

Après avis unanime des membres présents, le bureau de la Section de Lyon pour l'année 1939 est maintenu en 1940, à savoir :

Président : M. DŒUVRE.
Vice-Présidents : MM. RIVAT et CHAMBON.
Secrétaire : M. COLONGE.
Trésorier : M. REMY-GENNETÉ.

SÉANCE DU 12 MARS 1940.

Présidence de M. DŒUVRE, Président.

Notions pratiques de photolorimétrie ;
 par M. le Chanoine PINTÉ.

L'auteur expose d'une façon claire et concise les avantages du photolorimètre à cellule photoélectrique ; sa conférence peut se résumer très incomplètement par ce qui suit :

Sans une source lumineuse qui l'excite, la couleur n'existe pas ; sans un œil pour la percevoir, elle ne signifie rien. Le support coloré n'est que matière inerte et passive. D'où, trois variables à distinguer quand on veut parler couleur : la source, la matière colorée, l'œil. L'œil humain est incapable de faire l'analyse des multiples radiations colorées qui impressionnent sa rétine.

M. Toussaint a eu le mérite d'utiliser le premier dans sa photolorimétrie, la cellule photoélectrique, douée de la propriété remarquable de transformer la lumière reçue des échantillons en examen en un courant électrique, lui-même mesuré par un galvanomètre. Grâce à la faible résistance du galvanomètre et à la construction de la cellule, les courants enregistrés sont exactement proportionnels aux quantités de lumière transmise par les échantillons. Dans cet appareil six filtres colorés, dont les bandes chromatiques reproduisent si on les juxtapose le spectre visible, sont traversés par la lumière d'une source. Par conséquent, connaissant pour chacun des six filtres le rapport des luminosités de l'échantillon et de l'étalon, on peut en déduire une courbe en six points et la porter sur un diagramme qui a pour abscisses les colorations et pour ordonnées les intensités d'émission. C'est la « *courbe de couleur* » si l'étalon choisi est le blanc pur, symbole de l'équilibre de toutes les colorations ; c'est la « *courbe d'échantillonnage* » si l'étalon est un type coloré à reproduire.

On déduit de ces courbes : le ton moyen ou « *luminosité* » d'une couleur ; la « *pureté* » d'une couleur, représentée par l'écart d'intensité entre la dominante et la complémentaire.

On peut, à l'aide de ces courbes, résoudre les problèmes de colorimétrie suivants : échantillonnage en teinture, valeur relative des livraisons de colorants par rapport au type de vente, grandeur de la dégradation d'une teinture sous l'action des divers agents agressifs, la lumière en particulier.

L'appareil transformé en photomètre, par la suppression des filtres, permet de procéder à l'analyse du brillant et à la mesure des opacités.

*Nouvelles méthodes et réactions pour la détection
des gaz de combat.*

M. VOIRET fait un exposé très documenté sur cette importante question d'actualité.

Société chimique de France (Section de Montpellier)

SÉANCE DU 14 MARS 1940.

Présidence de M. CANALS, Président.

Il est décidé de maintenir en fonctions, pendant la durée des hostilités, le Bureau de la Section, élu pour l'année 1939.

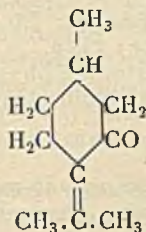
Communications :

Action de l'acide hypochloreux naissant sur la pulégone

M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Paul MION font connaître les premiers résultats trouvés dans l'action de l'acide hypochloreux sur la pulégone (méthyl-3-isopropylidène-6-cyclohexanone).

$Eb_{760} : 216^{\circ}-217^{\circ}; d_4^{20} = 0,911; n_{D,393}^{20} = 1,47426.$

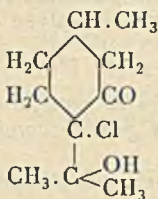
$[\alpha]_{5870} = +28^{\circ},82.$



L'acide hypochloreux naissant a été obtenu par hydrolyse de la chloro-urée ($\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NHCl} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$), préparée suivant les indications de Detœuf(1). Après traitement convenable on a isolé un liquide faible-

(1) DETŒUF, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 4, 102.

ment coloré en rose : Eb_{20} : 134°-135° ; $d_4^{23} = 1,0892$; $n_{D,5893}^{23} = 1,49541$; R. M. trouvée : 51,58 calculée pour $C_{10}H_{17}O_2Cl$: 51,97 ; $[\alpha]_{5780} = +13,30$; et dont le dosage de chlore par la méthode de Stépanow : Cl 0/0 trouvé 17,52 ; calculé 17,35 ; confirme que les auteurs ont obtenu une monochlorhydrine de glycol : le paramenthane-chloro-4 ol-8 one-3.



Ce composé colore en vert le perchlorure de fer, il réagit donc sous sa forme énolique.

Sa solution étherée traitée par la potasse solide, donne un liquide Eb_{20} : 136°-137° dont l'étude est en cours.

Sur les β -chloro-décalines-stéréoisomères,
par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. YASUO INAMURA.

Divers procédés ont été utilisés pour l'obtention des β -chloro-décalines-stéréoisomères :

1° Par action de l'acide chlorhydrique en tubes scellés à 150° ; du pentachlorure de phosphore et du chlorure de thionyle, à froid, sur le β -décalol trans F : 75°, on obtient une β -chloro-décaline unique : Eb_{13} : 108-109° ; $d_4^{20} = 1,0142$; $n_{D,5893}^{20} = 1,4921$; R. M. trouvée : 49,38 ; calculée pour $C_{10}H_{17}Cl$: 48,85 ;

2° Par chloruration directe de la décaline trans ;
(Eb_{760} : 185°) ; $d_4^{25} = 0,8711$; $n_{D,5893}^{25} = 1,4698$
on obtient une β -chloro-décaline : Eb_{13} : 108°-110° ; $d_4^{25} = 1,0231$;
 $n_{D,5893}^{25} = 1,4933$; R. M. trouvée : 49,10 ;

3° Par chloruration dans les mêmes conditions de la décaline cis.
 Eb_{760} : 193° ; $d_4^{25} = 0,889$; $n_{D,5893}^{25} = 1,4776$
on obtient une β -chloro-décaline ; Eb_{13} : 113°-115° ; $d_4^{25} = 1,0290$;
 $n_{D,5893}^{25} = 1,4981$; R. M. trouvée : 49,16.

La comparaison des constantes physiques permet de conclure que les auteurs ont obtenu au moins deux β -chloro-décalines stéréoisomères.

Action de l'oxygène sur les organo-magnésiens des β -chloro-décalines ;
par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. YASUO INAMURA.

1° La β -chloro décaline trans obtenue à partir du décalol F. 75° par les méthodes précitées, chauffée pendant 10 heures en solution étherée, en présence de magnésium, donne un chlorure de décalyl-magnésium, qui traité par l'oxygène à zéro degré, puis décomposé par l'eau oxygénée, régénère le β -décalol F. 75° dont l'ester phtalique acide fond à 180°.

2° La β -chloro décaline obtenue par chloruration directe de la décaline trans, soumise aux mêmes réactions que la précédente a permis de séparer un alcool F. 75° dont le phtalate acide fond à 180°.

Cette β -chloro décaline a donc la même configuration spatiale que la précédente.

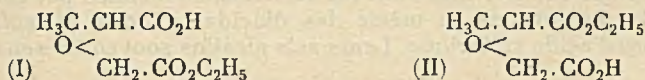
3° La β -chloro décaline obtenue par chloruration de la β -décaline cis, donne plus difficilement que la précédente le dérivé organomagnésien, qui, après oxydation et décomposition fournit un alcool huileux, dont le phtalate purifié fond à 153°. C'est le phtalate d'un β -décalol cis, F. 19°.

Les auteurs poursuivent l'étude de ces divers stéréoisomères.

Monoesters de l'acide méthyldiglycolique ;
par MM. Pierre VIÈLES et M. AMIR.

L'acide méthyldiglycolique $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})\text{CO}_2\text{H}$ peut donner deux monoesters métamères : l'action de l'éthanol sur l'anhydride de l'acide ($d+l$) conduit à l'ester monoéthylique liquide : Eb_{20} : 168-170°, $d_4^{25} = 1,148$, $n_D^{25} = 1,4331$.

Par demi-saponification du ($d+l$) méthyldiglycolate diéthylique a été préparé un monoester dont les constantes physiques sont insensiblement les mêmes que celles du corps précédent ; toutefois il a été constaté que la vitesse d'estérification par l'éthanol du monoester préparé par demi-saponification est supérieure à celle du monoester provenant de l'anhydride, ce qui s'interprète facilement si l'on admet que ce dernier composé renferme surtout l'isomère (I), le monoester préparé par demi-saponification renfermant surtout le corps (II) où le carbonyle est le moins protégé :



Il a pu, du reste, être établi que le monoester provenant de l'anhydride est constitué *uniquement* par le corps (I) : on a préparé l'anhydride de l'acide méthyldiglycolique actif, puis l'ester monoéthylique correspondant et ce dernier a été estérifié par le *méthanol*. Le diester mixte ainsi obtenu a été identifié à l'éthanoate d'éthyleoxy-2-propanoate de méthyle (1) par son pouvoir rotatoire ; les deux diesters mixtes isomères ayant un pouvoir rotatoire très différent l'un de l'autre.

Il paraît vraisemblable que le monoester préparé par demi-saponification renferme la variété (II) pure ou du moins en grand excès.

Nouveaux dérivés de l'anhydride ($d+l$) dilactylique :
monoesters, acide ($d+l$) dilactylamique ; par M. Pierre VIÈLES.

1° L'anhydride ($d+l$) dilactylique $\text{O}=[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}]_2=\text{O}$, traité au B.-M. pendant une demi-heure par la quantité exactement équi-

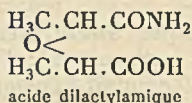
(1) GODCHOT et VIÈLES, *C. R.*, 1936, 202, 1358.

molaire d'éthanol se transforme en (*d* + *l*) dilactylate monoéthyl-lique, bouillant à 140-145° sous 20 mm. Hg en se déshydratant et fournissant l'anhydride d'ester-acide.

A l'encontre des diesters, les monoesters éthylique et méthylique sont solubles dans l'eau.

2° Par évaporation de leurs solutions ammoniacales, on obtient un dépôt cristallin du sel ammoniacal de l'acide amidé correspondant : monoamide (*d* + *l*) dilactylique, ou *acide* (*d* + *l*) *dilactylamique* non encore décrit. Le (*d* + *l*) dilactylamate d'ammonium a été traité par SO_2H_2 *n*/1 en quantité légèrement inférieure à la théorie ; le résidu de l'évaporation à sec de la liqueur, constitué par une masse cristalline, a été épuisé par le chloroforme bouillant.

L'acide (*d* + *l*) dilactylamique cristallise à l'état pur de la solution chloroformique ; il est très soluble dans l'eau, de laquelle il cristallise à l'état anhydre, assez peu soluble dans l'éther, fusible à 108-109° :



Combinaisons des anhydrides de la série diglycolique avec les phénols ; par M. Pierre VIÈLES.

L'anhydride diglycolique $\text{O}-(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ et ses homologues partagent avec les anhydrides internes des diacides aliphatiques ou aromatiques, la propriété de se combiner aux phénols, pour donner des composés analogues aux phtaléines : les *diglycoléines*.

Les phtaléines des anhydrides diglycolique et (*d* + *l*) diméthyl-diglycolique (dilactylique) ont été facilement obtenues par chauffage des anhydrides ou même des diacides avec le phénol, en présence d'acide sulfurique. Leurs sels alcalins sont colorés en rose pâle.

Avec la résorcine, de la même façon ont été préparées la *diglycolfluorescéine* et la (*d* + *l*) *dilactylfluorescéine*, précipitables par l'eau du mélange brut et solubles dans les solutions alcalines d'où un excès d'acide chlorhydrique les reprécipite, ce qui permet leur purification. Ces solutions alcalines sont rouge orangé, avec une intense fluorescence verte, elles deviennent jaunes en milieu acide.

Par action de l'eau de brome, les *éosines* correspondantes ont été obtenues ; leurs solutions alcalines sont fortement colorées en rose et fluorescentes.

Sur un produit acide caractérisé dans les dépôts formés par les huiles de graissage au cours de leur utilisation ; par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Raymond CALAS

Des dépôts bruts débarrassés des huiles de graissage par traitement approprié et à froid, les auteurs ont isolé un composé noir à structure cristalline paraissant homogène, de formule brute $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_9$.

Dans ce produit on a pu caractériser un groupement carboxy-

lique [-COOH) et deux hydroxyles (-OH) n'appartenant pas à une fonction acide.

Ce composé commence légèrement à s'altérer vers 100°; à 160-170° sa décomposition est plus marquée, il y a perte d'eau et de gaz carbonique.

Enfin à 250° la décomposition est à peu près totale.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1939

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIBOIS,

BAILLY, rapporteur,

G. DUPONT, président, et DELABY, secrétaire général.

Chers Collègues,

Vous n'avez pas oublié que nos comptes de l'année 1938, objet de notre rapport de l'an dernier, se soldaient par un déficit considérable de 137.628 fr. 37 qui, reporté à nouveau, aurait dû peser lourdement sur notre exercice 1939.

Commençons par rendre grâce aux généreux donateurs anonymes qui, comblant ce déficit, ont permis à notre Société de rééquilibrer, au moins momentanément, son budget et d'envisager l'avenir avec plus de sécurité.

L'année 1939, dont nous avons à vous entretenir aujourd'hui se solde par un excédent de dépenses de 51.410-fr. 60.

Ce déficit est, en réalité, beaucoup plus important qu'il n'apparaît à première vue et il eut été infiniment plus accusé et de l'ordre de grandeur de celui de l'année 1938, si nous n'avions vécu en grande partie sur nos stocks de papier et si les événements n'avaient réduit de onze à neuf, le nombre de nos *Bulletins*.

L'avenir, malgré la réduction de 50 0/0 à laquelle nous oblige le décret-loi sur les périodiques et par suite de l'augmentation de 100 0/0 du papier par rapport aux cours de septembre dernier et de celle, très importante, des frais d'impression, n'apparaît pas exempt d'incertitude si la rubrique « subventions diverses », introduite dans notre budget prévisionnel pour un total de 120.000 francs. sur l'initiative de notre si dévoué Collègue M. Duchemin, n'était de nature à nous donner tous apaisements. Grâce aux concours généreux et éprouvés qu'englobe cette rubrique, la Société Chimique de France est assurée de pouvoir poursuivre son œuvre.

Recettes. — Elle se sont élevées à la somme de 943.243 fr. 23, supérieures de 72.835 francs à celles de l'année 1938.

Cotisations et droits d'entrée. — Leur total est de 313.115 fr. 75, inférieur de 2.206 fr. 34 à celui de notre précédent exercice et légè-

rement supérieur à la recette inscrite à notre Budget prévisionnel.

Rentes et intérêts des comptes courants. — Les premières s'élèvent à 46.835 fr. 55 et les seconds à 2.376 fr. 61 formant un total de 49.212 fr. 16 en légère plus value sur celui de l'année dernière.

Comptes du Bulletin. — Ce chapitre se monte à 571.212 fr. 53 en augmentation de 68.001 f. 45.

Nos abonnements ont atteint la somme de 178.139 fr. 55, en plus value de 25.600 fr. 40 attribuable, à la fois, à une augmentation du prix de l'abonnement et à celle de plus de 10 0/0 du nombre de nos abonnés étrangers.

Par contre, nos ventes d'années et de numéros séparés sont inférieures de 8.898 fr. 95 à celles de notre précédent exercice.

La subvention des Industries Chimiques et celle de la Fédération des Associations de Chimie figurent sensiblement dans nos recettes pour les mêmes sommes que l'année dernière.

La subvention de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique a été augmentée de 50.000 francs et portée à 150.000 francs.

Comment traduire la reconnaissance de la Société Chimique de France envers MM. les Membres du Conseil de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique, MM. les Industriels si éminemment représentés au sein de notre Conseil et la Fédération des Associations de Chimie de France qui, comme les années précédentes, nous a remis la totalité de la subvention qu'elle reçoit de la Confédération des Sociétés Scientifiques Française pour la documentation chimique.

Recettes extraordinaires. — Nous ne manquerons pas d'attirer l'attention de nos Confrères sur les dons destinés à la remise en état du Monument SILVA et d'adresser l'expression de notre plus sincère gratitude à l'Académie des Sciences de Portugal, à M. FRIEDEL, à l'Ecole Central des Arts et Manufactures et à l'Ecole de Physique et de Chimie, auteurs de ces dons.

Dépenses. — Elles se sont élevés à 994.653 fr. 83, inférieures de 13.382 fr. 77, seulement, à celles de l'exercice 1938.

A signaler la diminution de la Contribution à la Maison de la Chimie, d'où la guerre nous a éloigné momentanément.

Nos dépenses et impressions diverses sont également en légère diminution ; par contre, les débours pour Réunions et Congrès et les droits de garde de nos titres atteignent un chiffre un peu plus élevé que l'année dernière.

Les frais d'impression du *Bulletin* figurent dans nos comptes pour la somme de 524.848 fr. 90 inférieurs de 43.285 fr. 60 à ceux du précédent exercice. Cette diminution n'est d'ailleurs qu'apparente et nos dépenses d'impression de l'année 1939 ramenée à la page, apparaissent, au contraire, en augmentation sensible sur celle de l'année 1938.

Nos factures de papier qui s'élèvent à 60.513 fr. 35 sont en diminution de 92.178 fr. 35 sur celles de l'année précédente au cours de

laquelle nous avons effectué d'importants achats de prévoyance. Mais il va falloir reconstituer nos provisions sur la base d'un cours d'achat doublé par rapport à l'époque d'avant guerre.

Enfin, et surtout, il convient de signaler, tout particulièrement, l'importante annuité de 150.000 francs pour les tables heptennales, formant avec le report de 87.637 fr. 90, de l'exercice 1938, un total de 237.635 fr. 90 sur lequel a été employée au cours de l'année 1939 l'impressionnante somme de 194.327 fr. 70. Sans être taxé de pessimisme, on peut dire que la publication des Tables heptennales pose pour l'avenir des finances de notre Société un problème que notre Commission et notre Conseil ne sauraient considérer avec trop d'attention.

Reserves pour affectations spéciales. — Rien d'important à signaler dans ce chapitre après ce qui vient d'être dit dans le paragraphe précédent.

Portefeuille. — A noter la sortie de 15 obligations de chemins de fer dont le remboursement a été employé à l'achat de 18 obligations semblables avec un faible reliquat de 12 fr. 79 figurant parmi nos recettes.

Nous avons signalé dans notre dernier rapport une sensible revalorisation de notre Portefeuille qui s'est encore accentuée au cours de notre dernier exercice, légère compensation aux hausses de toutes sortes dont nous avons à pâtir.

Proposition de résolution. — Après avoir adressé à notre Trésorier, M. BOUCHONNET, nos plus sincères remerciements pour le dévouement qu'il apporte à gérer nos finances et exprimé notre reconnaissance à nos Rédacteurs pour le soin et la conscience qu'ils mettent à accomplir leur tâche, nous vous prions, chers Collègues, de bien vouloir ratifier les comptes qui viennent de vous être présentés et qui se soldent, en définitive, par un excédent de dépenses de 51.410 fr. 60. somme que nous vous proposons de reporter à nouveau.

Budget prévisionnel pour 1940. — En présence de la situation actuelle, la Commission propose de reconduire le budget prévisionnel de l'année dernière.

COMPTES DE L'EXERCICE 1939

RECETTES

Recettes ordinaires.

		fr.
Cotisations et droits d'entrée	313 115 75	
Rentes sur l'Etat.....	46 835 55	
Intérêts des comptes courants	2 376 61	
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	362 327 91

Recettes affectées spécialement au Bulletin.

Subventions des Industries Chimiques	118 180 "	
Abonnements	178 139 55	
Ventes d'années et numéros divers..	9 892 98	
Subvention pour extraits (Fédération N ^o des Associations de Chimie de France).....	115 000 "	
Subvention de la Caisse de la Recherche scientifique.....	150 000 "	
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	571 212 53

Recettes extraordinaires.

Droits de garde des plis cachetés...	190 "	
Don anonyme.....	2 000 "	
Bénéfice sur titres sortis au tirage...	12 79	
Don pour entretien du monument SILVA.....	4 300 "	
Rachat de cotisation.....	3 200 "	
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	9 702 79
Total.....		<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 943 243 23
Excédent de dépenses.....		51 410 60
		<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> <hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 994 653 83

DÉPENSES

	fr.	c.
Indemnité de Secrétariat.....	3 600	»
— Trésorerie.....	1 440	»
— des Agents.....	14 400	»
Contribution à la Maison de la Chimie....	13 312	50
Assurances.....	295	25
Réunions annuelles, congrès, etc.....	4 609	»
Gratifications diverses.....	870	»
Frais de recouvrement et correspondance.	5 388	30
Impressions diverses.....	1 732	»
Cotisation à la Fédération.....	725	»
Droits de garde des titres.....	2 508	70
Dépenses diverses.....	1 989	»
	50 809	75
Réserves pour prix Adrian.....	2 000	»
— — Schutzenberger.....	166	65
— — Ancel.....	600	»
— — Leblanc.....	250	»
— — Fondation Friedel.....	6 101	»
— — Rachat de cotisation.....	3 200	»
— — Monument SILVA.....	4 300	»
	16 617	65
<i>A reporter.....</i>	67 427	40

fr. c.
Report 67 427 40

Compte du Bulletin :

Impression du <i>Bulletin</i>	524 848 90	
Factures papier (Clairefontaine et Navarre).	60 513 35	
Frais d'expédition du <i>Bulletin</i>	39 985 23	
Abonnements aux périodiques.....	3 730 35	
		629 077 83

Indemnités des Rédacteurs :

Rédacteur en chef.....	7 200 "	
— — adjoint.	6 000 "	
Contrôle des périodiques.	4 800 "	
Rubrique Chimie Biologique.....	6 000 "	
Rubrique Chimie Physique.....	7 200 "	
Rubrique Chimie Organique.....	6 000 "	
<i>Bulletin</i> (documentation).	78 852 95	
Tables annuelles.....	32 095 65	
Annuité pour tables décennales	150 000 "	
		298 148 60

Total..... 994 653 83

FONDS RÉSERVÉS POUR AFFECTATIONS SPÉCIALES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1938.	1939.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1939.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1939.
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables heptennales.....	87 637 90	150 000 "	194 327 70	43 310 20
Réserve pour Bibliothèque.....	12 557 80	" "	" "	12 557 80
— Prix Schutzenberger.....	166 50	166 65	" "	333 15
— — Adrian.....	1 500 "	2 000 "	2 000 "	1 500 "
— — Ancel.....	2 135 02	600 "	500 "	2 235 02
— — Leblanc.....	250 "	250 "	" "	500 "
— Fondation Le Bel.....	10 000 "	" "	" "	10 000 "
— — Friedel.....	30 505 "	6 101 "	" "	36 606 "
Rachats de cotisations.....	2 897 61	3 200 "	" "	6 097 61
Réserve pour traductions.....	9 500 "	" "	" "	9 500 "
Réserve Monument Silva.....		4 300 "	" "	4 300 "
Réserve (excédent de recettes 1935).....	10 242 01	" "	" "	10 242 01
	167 391 84	166 617 65	196 827 70	137 181 79
Excédent de dépenses (1938).....		137 628 37		
Balance des comptes : Remboursement ano- nyme de l'excédent de dépenses (1937)...		137 000 "		
Excédent de dépenses (1938).....				628 87
Excédent de dépenses (1939).....				136 553 42
				51 410 60
				85 142 60
A la Caisse d'Epargne.....	38 149 "			
Aux Chèques postaux.....	21 989 90			
C. N. E. P.....	22 503 92			
En caisse.....	2 530 "			
		85 142 82		

RAPPORT

sur l'activité du Bulletin de la Société Chimique durant l'année 1939.

L'impression des Mémoires originaux et des Extraits de documentation durant l'année 1939 se trouve résumée dans les deux tableaux suivants :

Bulletin « Mémoires ».

	Nombre de pages	Nombre de titres
Mémoires et Notes.....	1341	196
Conférences, Exposés d'actualité...	60	3
Notices nécrologiques.....	84	4
Bibliographie.....	35	46
Rapports annuels.....	20	
Procès-verbaux des Séances.....	160	
Tables auteurs Mémoires.....	12	
Tables matières Mémoires.....	14	
	<hr style="width: 10%; margin: 0 auto;"/>	
	1726 pages	

Bulletin « Documentation ».

	Nombre de pages	Nombre d'extraits
Chimie physique.	336	2720
— minérale.....	46	418
— organique.....	256	1797
— biologique.....	210	2509
— analytique.....	76	834
Appareils.....	4	112
	<hr style="width: 10%; margin: 0 auto;"/>	
	928 pages	8300 extraits

Malgré les tragiques événements que nous vivons et la mobilisation d'un grand nombre de nos Rédacteurs la publication de notre Journal peut continuer. Toutefois, du fait de la dispersion des chefs de rubrique et des rédacteurs, soient aux Armées, soit dans des services intéressant la Défense Nationale, le Conseil a décidé pour faciliter le travail de la Rédaction d'espacer la publication de nos *Bulletins*. Celle-ci est devenue trimestrielle au lieu de mensuelle, mais l'importance de nos numéros a été accrue de manière à former un volume de matières aussi élevé que les règlements nous le permettent. En particulier le volume mémoires a conservé en 1939 la même importance qu'en 1938.

Je ne saurais trop remercier et assurer de notre reconnaissance les Rédacteurs de la Documentation qui, en dépit des circonstances, nous ont continué et accru leur active collaboration et surtout ceux qui, mobilisés, certaines fois aux Armées, poursuivent

en dehors de leur service, et dans des conditions précaires, l'analyse des périodiques dont ils avaient la charge en temps de paix. C'est en particulier le cas pour le Rédacteur en Chef Adjoint, et les chefs de rubrique, MM. KRAVTZOFF, GUÉRIN, HARISPE et VELLUZ, qui consacrent leurs rares moments de liberté, quand ce n'est pas leurs permissions, à assurer la publication de notre périodique.

Le Rédacteur en Chef,

G. CHAMPETIER.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 65. — Recherches sur la trempe des composés vitreux ; par M. Edouard RENCKER.

(26.5.1939.)

Les verres étudiés sont deux composés définis, l'anhydride borique et la phthaléine du phénol. On a observé les variations du volume spécifique de chacun de ces verres à l'aide d'un dispositif de dilatométrie cubique depuis 0 degré jusqu'à une température nettement supérieure à la « température de transformation ».

Des thermostats ont permis d'étudier les variations du volume spécifique à température constante en fonction du temps. On a essayé d'interpréter les résultats expérimentaux.

On sait que si l'on abaisse la température d'un liquide en surfusion, la viscosité augmente continuellement, elle devient même si grande que le corps finit par présenter les propriétés mécaniques d'un solide. Il diffère toutefois d'un solide cristallisé par l'isotropie, on dit qu'on a affaire alors à un solide amorphe ou encore à un verre.

Le passage de l'état liquide à l'état vitreux était considéré, il y a quelque temps encore, comme parfaitement continu, c'est-à-dire qu'il n'est pas marqué par un point analogue à un point de solidification où les propriétés physiques présentent une discontinuité en fonction de la température. Cette conception incontestée il y a quelques années est soumise maintenant à certaines réserves.

D'après les résultats de différents mémoires parus depuis 1920, les courbes représentant une propriété physique quelconque d'un verre en fonction de la température présentent toutes un point anguleux. La température de ce point se montre sensiblement la même pour les différentes propriétés physiques d'un même corps ; on lui a donné le nom de « point de transformation ». J'ai montré dans des recherches antérieures que le « point de transformation » coïncide sensiblement avec la température à laquelle on peut observer pour le verre un début de ramollissement.

Ces résultats se rapportent aussi bien à des composés définis vitreux qu'à des verres industriels qui sont des mélanges extrêmement complexes. C'est à cause de cette analogie, qu'à la suite des intéressantes recherches optiques de M^{me} Winter-Klein (1) sur la trempe des verres d'optique, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'étudier la trempe d'un composé défini vitreux.

(1) Thèse, Paris 1938 ; Revue d'optique théorique et instrumentale, 1936, 15, 281.

Recherches sur l'anhydride borique. — J'ai choisi d'abord l'anhydride borique qui présente différents avantages. Notamment les températures auxquelles se produisent les phénomènes intéressants sont faciles à atteindre (200 à 300°). D'autre part ce verre ne risque pas de subir la dévitrification. De plus, pour compléter l'étude de M^{me} Winter-Klein, il me semblait nécessaire d'étudier les variations d'une propriété physique du verre dans l'intervalle de température même où se produit la trempe. J'étais naturellement porté par mes travaux antérieurs à m'adresser à la méthode dilatométrique. Malheureusement, une méthode de dilatométrie linéaire ne peut rendre compte des phénomènes qui se produisent lorsque le verre est plus ou moins pâteux. J'ai donc utilisé la méthode du dilatomètre à tige.

Les appareils que j'ai employés sont constitués de deux parties en cristal, un réservoir et une tige capillaire réunis par un bouchon qui permet l'introduction de petits morceaux d'anhydride borique (*fig. 1*). Le remplissage se fait sous vide à l'aide de mercure distillé plusieurs fois. Cette opération est d'ailleurs assez pénible; il m'a fallu de nombreux essais infructueux avant d'arriver à un remplissage convenable.

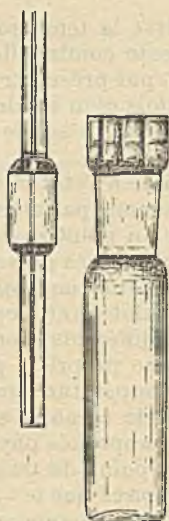


Fig. 1.

Dilatometre à tige.

Je me suis finalement arrêté au dispositif de remplissage reproduit ci-contre (*fig. 2*). Le dilatomètre à tige, contenant l'anhydride borique, est soudé à l'aide de mastic golaz à un appareil comportant 2 petites boules contenant la quantité de mercure distillé nécessaire au remplissage du dilatomètre. Le robinet est relié à l'aide de golaz à un dispositif donnant un bon vide à l'aide d'une pompe à huile en série avec une trompe à vapeur de mercure. On fait le

vide pendant plusieurs heures en chauffant légèrement le mercure de façon à le distiller d'une boule vers l'autre, ce qui facilitera le dégazage. Ensuite, on ferme le robinet et on sépare l'appareil du dispositif à vide. En basculant, on remplit le dilatomètre de mercure dans le vide.

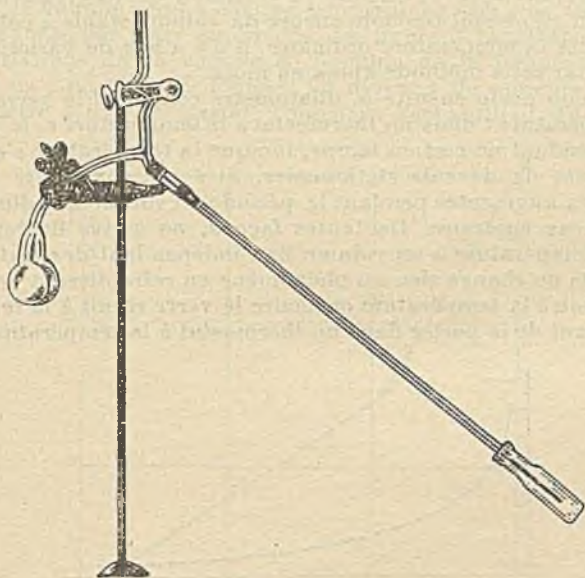


Fig. 2.

Remplissage du dilatomètre à tige.

Il faut noter que je n'ai pas pu réaliser ainsi un remplissage convenable dans un dilatomètre en verre pyrex. Au bout de quelques jours, au-dessus de 200° , il apparaissait toujours des bulles gazeuses dans le réservoir. Je n'ai pas observé ces difficultés avec le cristal.

J'ai tout d'abord vérifié que ces appareils remplis simplement de mercure ne présentaient pas d'anomalie de dilatation dans la zone de température étudiée même après avoir été maintenu plusieurs jours à diverses températures. Les thermostats dont on parlera par la suite sont des fours électriques munis de régulateurs à mercure où la température reste constante à 2° près. En réalité, en raison de l'inertie thermique présentée par les dilatomètres enveloppés dans l'amianté, l'oscillation de la température était beaucoup plus faible dans ces appareils ($0^{\circ},5$).

Variation de volume à température constante. — Après avoir introduit dans le dilatomètre à tige de l'anhydride borique refroidi brusquement à partir du rouge, l'appareil est porté dans un thermostat à la température t inférieure à 260° . Après égalisation de la température, le volume diminue pendant un temps plus ou moins long

selon la température t choisie, il tend asymptotiquement en fonction du temps vers une valeur que nous appellerons « volume du verre recuit à la température t ». Vers 250° , la durée du phénomène ne dépasse pas une journée; à 220° , elle atteint déjà plusieurs jours. A 150° , le volume diminue de façon visible pendant les quinze premiers jours; ensuite la variation devient extrêmement lente bien qu'on soit très loin encore du volume stable à cette température. A la température ordinaire, il n'y a pas de variation mesurable par cette méthode après un mois.

Lorsqu'on porte ensuite le dilatomètre contenant le verre recuit à la température t dans un thermostat à la température t' , le volume évolue pendant un certain temps, lorsque la température s'est égaïlée, avant de devenir stationnaire. Si t' est supérieure à t , le volume va augmenter pendant la période d'évolution, il diminuera dans le cas contraire. De toutes façons, on arrive finalement à chaque température à un volume fixe indépendant des états antérieurs. On ne change rien au phénomène en refroidissant brusquement jusqu'à la température ordinaire le verre recuit à la température t avant de le porter dans un thermostat à la température t' .

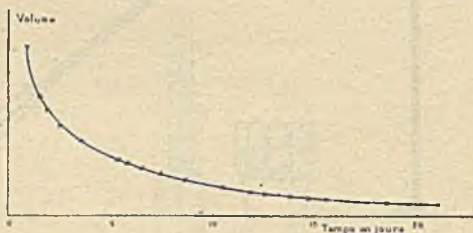


Fig. 3.

Variation de volume à 201° d'un échantillon d'anhydride borique refroidi brusquement depuis une température supérieure à 300° .

Le précédent phénomène n'existe que dans un intervalle de température limité. Au-dessus de 260° , je n'ai pas pu observer de variation de volume à température constante, peut-être en raison de la rapidité du phénomène. D'autre part, lorsque les températures considérées t et t' sont toutes deux inférieures à 207° , la période d'évolution disparaît lorsqu'on passe de t à t' . L'anhydride borique recuit à une température inférieure à 207° est donc recuit à toute température inférieure d'après le sens donné précédemment à ce terme.

En résumé, entre 207 et 260° , le volume du verre d'anhydride borique présente le phénomène d'hystérésis : la dilatation ou la contraction consécutives à un changement de température ne se fait pas complètement immédiatement. Le temps nécessaire pour atteindre le volume final à température constante augmente quand la température diminue. Au-dessous de 207° , le phénomène d'hystérésis ne peut se présenter que sous la forme d'un retard à la contraction qui ne se produit que pour un verre recuit au-dessus de

207°. La vitesse d'évolution du verre diminue très rapidement avec la température.

Variation du volume final en fonction de la température. — On vient de voir qu'au-dessous de 260° environ, le volume d'un échantillon de verre d'anhydride borique dépend de son passé thermique. Toutefois, au bout d'une période d'évolution qui peut être très longue, le volume tend à chaque température vers une valeur fixe indépendante des états antérieurs. La figure 4 représente l'allure des variations de ce volume en fonction de la température. En réalité, on a porté en ordonnées les niveaux du mercure dans un dilatomètre à tige en cristal, contenant l'échantillon d'anhydride

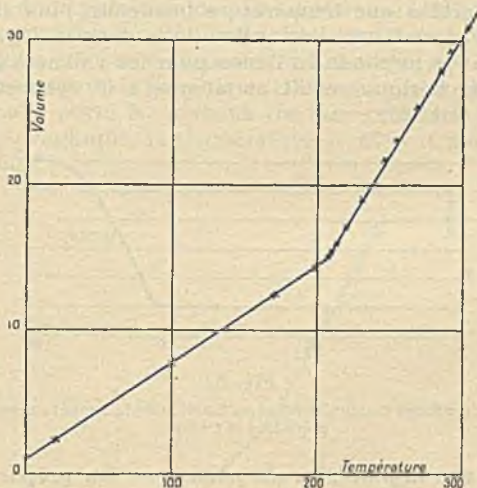


Fig. 4.

Volume final du verre à chaque température.

borique noyé dans du mercure, de sorte que la courbe représente la dilatation apparente du mercure ajoutée à celle de l'anhydride borique. Comme la dilatation du mercure et celle du cristal sont sensiblement linéaires en fonction de la température, on en déduit que la courbe représentant la dilatation de l'anhydride borique est sensiblement formée de deux droites. S'il existe une courbe de raccordement entre ces deux droites, elle ne porte que sur quelques degrés, il y a donc pratiquement un point anguleux vers 207°.

Ce résultat ne diffère donc pas de l'aspect général des graphiques d'enregistrement dilatométrique obtenus pour tous les verres. Dans ces expériences, le point anguleux est le « point de transformation ». Dans le cas de l'anhydride borique, les valeurs de la température de ce point données par différents auteurs sont assez discordantes, mais toutes supérieures à 207°. Ceci peut s'expliquer puisque la dilatation de l'anhydride borique recuit à basse température subit un retard au-dessus de 207°.

Variation du volume du verre trempé en fonction de la tempéra-

ture du recuit précédent la trempe. — Après avoir réalisé le recuit à diverses températures les dilatomètres à tige sont introduits dans la glace fondante après une trempe rapide par un jet d'air comprimé. On a porté (*fig. 5*) les volumes mesurés à 0° en fonction de la température du recuit précédant la trempe. Ici encore la température de 207° joue un rôle primordial ; c'est la température maxima à partir de laquelle on peut tremper un verre recuit primitivement à basse température sans modifier ses propriétés. Si cette température a été dépassée, le verre trempé présente toujours un résidu de dilatation. Le maximum de ce résidu est atteint pour 280° environ. Au-dessus, le résidu n'augmente plus, même si l'anhydride a été porté à une température beaucoup plus élevée (700°) ; il correspond alors à une diminution de la densité dépassant 2 0/0. J'ai obtenu par la méthode du flacon pour les valences de la densité de l'anhydride borique recuit et trempé à 0° respectivement les valeurs 1,868 et 1,825.



Fig. 5.

Variation du volume du verre trempé en fonction de la température de recuit précédant la trempe.

Recherches sur la phtaléine du phénol. — On prépare facilement la phtaléine de phénol vitreuse par refroidissement brusque de ce corps préalablement fondu. La viscosité augmente rapidement quand la température s'abaisse et l'on obtient une substance vitreuse légèrement colorée en jaune, cette coloration étant peut-être due à un début de décomposition. J'ai reproduit sur ce verre les études de trempe et de recuit que j'avais réalisées précédemment sur le verre d'anhydride borique.

J'ai d'abord observé, comme dans le cas de l'anhydride borique, que le volume du composé vitreux dépend à température constante du traitement thermique antérieur. Toutefois, à chaque température, le volume tend, en fonction du temps, asymptotiquement vers une valeur fixe indépendante du traitement antérieur. Si le dilatomètre est porté d'abord dans un thermostat à liquide réglé à la température t à 0°, 1 près, le volume du verre évolue alors en fonction du temps jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur fixe que j'ai appelée comme précédemment « volume du verre recuit à la température t ». Si l'on porte ensuite le dilatomètre dans un thermostat à la température t' , le niveau du mercure varie à température constante quelquefois pendant plusieurs jours et tend asymptotiquement vers le niveau qui correspond au volume du verre recuit à la température t' . Suivant que t' est supérieur ou inférieur à t , il y a

augmentation ou diminution de volume. On observe en somme un phénomène d'hystérésis pour la dilatation. La durée de l'évolution diminue très vite quand la température augmente. L'étude de cette variation de volume à température constante est facile à faire entre 67 et 86° environ. Pour les températures plus élevées, la vitesse d'évolution devient très grande et difficilement mesurable.

Au-dessous de 67°, le phénomène d'hystérésis ne se produit que si le verre a été préalablement recuit à une température supérieure à 67°. On peut donc dire que le verre recuit à une température inférieure à 67° est recuit également pour toute température inférieure à 67°.

Le volume de la phtaléine du phénol vitreuse tend à chaque température vers une valeur indépendante des états antérieurs. C'est ce volume qui a été porté en unités arbitraires (*fig. 6*) en fonction de la température sur le graphique ci-dessous (courbe supérieure). En réalité, on a porté les niveaux du mercure dans la tige capillaire. Sur ce graphique, la température de 67° est marquée par un point anguleux.

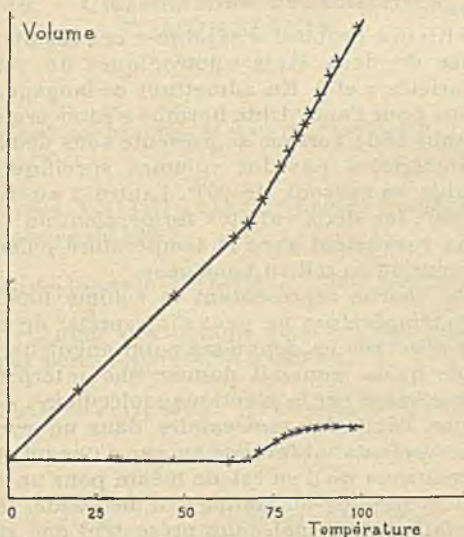


Fig. 6.

Volume final du verre de phtaléine du phénol en fonction de la température (courbe supérieure). Volume à 0° du verre trempé en fonction de la température du recuit précédant la trempé (courbe inférieure).

La courbe inférieure sur le graphique représente la variation du volume à 0° du verre trempé en fonction de la température à laquelle on l'avait recuit avant la trempé. Cette trempé était réalisée en retirant rapidement le dilatomètre du thermostat pour le plonger dans l'eau à la température ordinaire. Ici encore, la température de 67° joue un rôle primordial ; c'est la température maxima à par-

tir de laquelle on peut tremper la phtaléine du phénol vitreuse recuite primitivement à basse température sans modifier ses propriétés. Si cette température a été dépassée, le verre présente un résidu de dilatation; la valeur maxima de ce résidu est atteinte pour 86° environ et elle reste constante au-dessus de cette température.

Cette étude sur la phtaléine du phénol a été menée exactement de la même façon que celle que j'avais précédemment réalisée sur le verre d'anhydride borique. Elle conduit aux mêmes résultats. Seuls changent le domaine de température intéressant et les vitesses d'évolution à température constante qui sont beaucoup plus élevées pour la phtaléine.

Essai d'interprétation des résultats. — Il faut remarquer que les résultats expérimentaux que je viens d'exposer s'accordent pleinement avec ceux de M^{me} Winter-Klein bien que les méthodes de recherche soient très différentes et que les études aient porté sur des produits également différents, d'une part des composés définis, d'autre part des verres industriels complexes. Les phénomènes que nous avons observés font donc partie des propriétés particulières à l'état vitreux.

M^{me} Winter-Klein a proposé d'expliquer ces résultats en admettant l'existence de deux états allotropiques du verre qu'elle a appelés les variétés α et β . En admettant ce langage, les résultats que j'ai obtenus pour l'anhydride borique s'énonceraient ainsi :

Le verre d'anhydride borique se présente sous deux formes allotropiques caractérisées par des volumes spécifiques différents; l'une α est stable au-dessous de 207°, l'autre β au-dessus de 280°. Entre 207 et 280°, les deux variétés formeraient un équilibre dont les proportions varieraient avec la température puisqu'il s'agirait d'une transformation en milieu homogène.

Toutefois, la courbe représentant le volume final du verre en fonction de la température ne peut s'interpréter de cette manière car on devrait observer un deuxième point anguleux vers 280°.

Il me semble qu'on pourrait donner une interprétation de la trempe du verre basée sur la cinétique moléculaire.

On admet que l'agitation moléculaire dans un corps cristallisé consiste en mouvements vibratoires autour d'une position moyenne fixe. Nous admettrons qu'il en est de même pour un corps vitreux présentant les propriétés mécaniques d'un solide. La différence réside dans le fait que les molécules présentent une structure dans un cristal tandis que le hasard seul les a placées dans un verre. Une boîte de sucre où les morceaux sont soigneusement rangés donne une image assez expressive de la constitution d'un cristal. Au contraire, un tas de morceaux de sucre représente assez bien un verre. Ceci explique en particulier que la densité d'un corps à l'état cristallisé soit toujours plus grande qu'à l'état de verre.

A l'état liquide les molécules ont une liberté plus grande; en plus des mouvements vibratoires, elles peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres et cette agitation moléculaire qui augmente avec la température se traduit à notre échelle par la dilatation.

La trempe a pour effet de supprimer brusquement les déplacements moléculaires, les molécules resteraient alors en place, présentant un écartement moyen plus grand que si les molécules avaient eu le temps de se tasser. Reprenons l'image de la boîte de sucre. Laissons tomber les morceaux au hasard dans leur boîte, ils se présentent comme les molécules dans le verre trempé, le volume spécifique apparent est assez grand. Si on donne ensuite de petites secousses à la boîte, les morceaux ne se rangeront pas spontanément comme à l'état cristallisé, mais ils éprouveront néanmoins un tassement qui se traduira par une diminution de volume spécifique. Ce tassement, il me semble, correspond assez bien au recuit du verre. Il me semble de plus que toutes les anomalies des propriétés physiques du verre trempé pourraient être ramenées à cette variation du volume spécifique.

(Ecole Polytechnique).

N° 66. — Classification des tellurites ; par E. MONTIGNIE.

(18.8.1939.)

Etude de quelques tellurites et essai de classification.

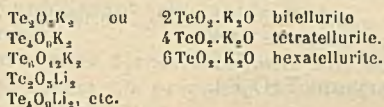
L'acide tellureux $\text{TeO}(\text{OH})_2$ est un diacide amphotère donnant plusieurs catégories de sels :

Sels acides de formule TeO_3HM . Sels neutres TeO_3M_2

dans le cas particulier des cations alcalins, des sels dérivant de sels neutres par perte progressive d'alcali :



on connaît en effet les composés suivants les « polytellurites » :



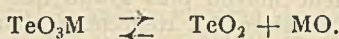
Les cations alcalino-terreux donnent des sels neutres TeO_3M .

Ces composés ont été incomplètement étudiés. Nous reprendrons ici leur étude générale.

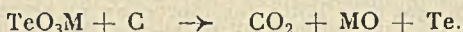
On les obtient par double décomposition entre un tellurite alcalin et un sel alcalino-terreux ou encore par l'action de l'anhydride tellureux sur les oxydes.

Les composés obtenus sont solubles dans les acides chlorhydrique et azotique dilués.

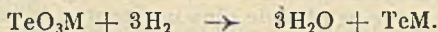
Ils se décomposent dès 300° ; on obtient un mélange d'anhydride tellureux et d'oxyde alcalino-terreux ; c'est une réaction d'équilibre :



Le carbone décompose les tellurites alcalino-terreux suivant l'équation :



L'hydrogène vers 300° donne du tellurure ;



L'anhydride carbonique à 200-250° réagit sur les tellurites alcalino-terreux en donnant une réaction d'équilibre :

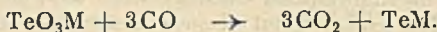


la réaction est limitée par la réaction inverse, car TeO_2 réagit sur CO_3M ou sur MO (mode de préparation des tellurites).

On constate aussi dans cette réaction une oxydation du tellurite en tellurate.

Les tellurites alcalino-terreux se carbonatent facilement à l'air à la température ordinaire et il se produit en même temps un peu de tellurate.

L'oxyde de carbone décompose les tellurites en donnant CO_2 et du tellurure :



L'eau oxygénée oxyde les tellurites en tellurates ainsi que l'eau de brome.

La solution de carbonate de soude les décompose à froid suivant l'équation :



Tellurite de calcium. TeO_3Ca .

Matière	0,3014	$\text{CaSO}_4 = 0,190$	Ca 18,55
Calc. pour TeO_3Ca	= 215,69		Ca 18,58

Tellurite de baryum. TeO_3Ba .

Matière	0,321	$\text{BaSO}_4 = 0,239$	Ba 43,80
Calc. pour TeO_3Ba	= 323,97		Ba 43,88

Tellurite de strontium. TeO_3Sr .

Matière	0,311	$\text{SrSO}_4 = 0,183$	Sr 33,20
Calc. pour TeO_3Sr	= 262,24		Sr 33,28

Tellurite de magnésium. TeO_3Mg .

Matière	0,201	= 0,671	Mg 12,15
Calc. pour TeO_3Mg	= 199,93		Mg 12,17

Les tellurites des métaux courants tels que Cu, Ni, Co, Mn, Cd, Al, Ag, Hg sont des sels neutres obtenus par précipitation ou par action de l'anhydride tellureux sur l'oxyde du métal.

Dans la méthode par précipitation, à l'inverse de ce que nous avons observé pour les tellurates, la précipitation du tellure est toujours complète.

Ces tellurites sont aisément décomposés à froid par la solution de carbonate de soude comme les tellurites alcalino-terreux.

Certains métaux cependant ne donnent pas de tellurites.

L'étain, sous forme de chlorure stanneux, donne d'abord un précipité blanc qui noircit très rapidement en se transformant en tellure (réaction de l'ion Te).

Le tellurite de bismuth n'a pu être préparé à partir de nitrate de bismuth et de tellurite de sodium. On obtient un précipité blanc soluble dans les acides minéraux étendus et donnant à l'analyse :

Matière	0,306	$\text{Bi}_2\text{O}_3 = 0,285$	Bi 75,07
Calc. pour $(\text{TeO}_3)_3\text{Bi}_2$	$= 944,83$		Bi 44,24

on obtient donc un mélange de tellurite et de son produit d'hydrolyse, l'hydroxyde de bismuth :



De même les tellurites de fer ne peuvent être obtenus à l'état pur.

En précipitant une solution de chlorure ferrique par une solution de tellurite de soude, on obtient un composé brun soluble dans les acides étendus :

Matière	0,303	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,231$	Fe 53,32
Calc. pour $(\text{TeO}_3)_3\text{Fe}_2$	$= 638,51$		Fe 17,49

ce composé a donc subi l'hydrolyse en se transformant partiellement en hydroxyde ferrique :



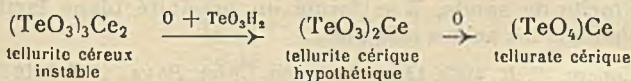
Le tellurite ferreux n'est pas connu. En faisant agir une solution de sulfate ferreux sur une solution de tellurite de soude, on obtient un précipité blanc noircissant très rapidement.

Tellurites de cérium.

A une solution d'azotate céreux on ajoute une solution de tellurite de soude, il se forme un précipité devenant brun, qui séché sous SO_4H_2 donne à l'analyse :

Matière	0,2055	$\text{CeO}_2 = 0,0674$	Ce 26,31
Calc. pour $(\text{TeO}_4)_2\text{Ce}$	$= 523,25$		Ce 20,79

on a donc le tellurate cérique neutre et la suite des réactions est la suivante :



(TeO_3H_2 provenant de l'hydrolyse du tellurite céreux).

A fortiori le cation cérique oxyde les tellurites. En traitant un sel cérique par le tellurite de soude on obtient un précipité jaunâtre de tellurate cérique hydraté mélangé d'hydroxyde cérique.

Tellurites basiques.

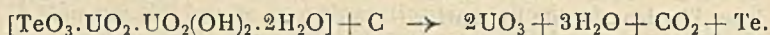
En précipitant une solution exactement neutralisée d'azotate d'uranyle par du tellurite de soude, on obtient un composé gélatineux jaune soluble dans les acides minéraux étendus, insoluble dans l'acide acétique.

Matière	0,234	$\text{U}_3\text{O}_8 = 0,1673$	U 60,64
Calc. pour $\text{TeO}_3\text{UO}_2 \cdot \text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$= 785,75$	U 60,59

Calciné en tube fermé, il donne un résidu d'oxyde d'uranium et d'anhydride tellureux.

Il est décomposé à froid par la solution de carbonate de soude.

Le carbone décompose le tellurite en donnant de l'oxyde d'uranium mélangé à de l'anhydride tellureux :



L'hydrogène donne un composé renfermant vraisemblablement du tellure Te_2U . Il s'enflamme spontanément à l'air quand on le retire du tube. Ce pyrophorisme a été signalé par Colani pour Se_2U .

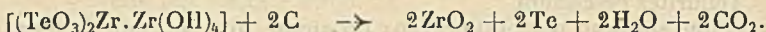
L'azotate de zirconium donne en présence de tellurite de soude, du tellurite de zirconium basique, soluble dans les acides minéraux, insoluble dans l'acide acétique.

Matière	0,230	$\text{ZrO}_2 = 0,0925$	Zr 29,72
Calc. pour $(\text{TeO}_3)_2\text{Zr} \cdot \text{Zr}(\text{OH})_4$		$= 601,60$	Zr 30,32

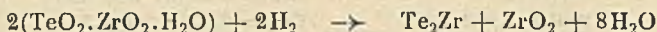
On a donc un tellurite basique $\text{TeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ analogue au sélénite basique $\text{SeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ décrit par Weibull (Univ. Lund. 1883).

La calcination en tube fermé le décompose en donnant un produit noir: du tellure se sublime, le composé devient ensuite jaune et redevient blanc à froid, c'est de l'oxyde de zirconium mélangé à de l'anhydride tellureux.

Le carbone décompose le tellurite de zirconium en donnant :



L'hydrogène le décompose en tellurure de zirconium et oxyde suivant l'équation :



Tellurite de glucinium.

A une solution de chlorure de glucinium on ajoute une solution de tellurite de soude, il se forme un précipité blanc facilement soluble dans les acides minéraux.

(1) COLANI, C. R., 1903, 137, 382 et *Ann. Chim. Phys.*, 1907, 8, 12-59.

Matière 0,204 $\text{Gl(III)}_2 = 0,042$ $\text{Gl } 4,26$
 Calc. pour $\text{TeO}_2 \cdot \text{Gl} \cdot 1,5\text{N}_2\text{O} = 211,63$ $\text{Gl } 4,26$

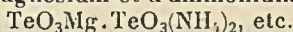
Ce corps se décompose à une température inférieure à 100° en devenant jaune pâle par déshydratation.

Calciné en tube fermé, il donne un résidu de glucine et d'oxyde de tellure.

On peut dès lors adopter la classification suivante pour les tellurites :

1. Sels neutres.....	Cations alcalins et autres cations sauf Bi, Sn, Fe, Ce, Zr, U.
2. Sels acides.....	Cations alcalins.
3. Polytellurites.....	Cations alcalins (de $2\text{TeO}_2 \cdot \text{MO}_2$ à $6\text{TeO}_2 \cdot \text{MO}_2$).
4. Pas de tellurites.....	Bi, Sn, Fe, Ce.
5. Telluritesbasiques...	Zr, U.

Cette classification ne comporte pas les sels doubles tels que le tellurite double de magnésium et d'ammonium :



(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 67. — Recherches sur les températures d'ébullition et critiques des liquides purs ; par Raymond LAUTIÉ.

(17.9.1939.)

La loi de Boggia-Lera et Aten et la loi de Burnop, relatives aux températures d'ébullition sont étendues et précisées. Ensuite elles sont appliquées aux températures critiques. Elles apparaissent comme très correctes, même dans les nouvelles généralisations et permettent souvent de se faire une idée assez exacte des positions d'isoméries simples.

Je désigne par T_e , T_c , M et (n) , successivement les températures absolues d'ébullition normales et critiques, la masse molaire vraie et le nombre total des atomes de carbone du composé liquide pur.

La loi la plus simple pour relier T_e à M est celle de Walker (1) :

$$[1] \quad \frac{T_e}{\sqrt{M}} = \text{constante}$$

J'ai montré son insuffisance, même dans les séries homologues les plus simples (2). En effet la constante varie beaucoup d'un composé à l'autre, fussent-ils très voisins. A peine peut-on espérer conserver un ordre de grandeur acceptable.

Sugden (3) a amélioré sérieusement [1] par l'introduction de la constante de série (a) supplémentaire :

$$[2] \quad \frac{T_e + a}{\sqrt{M}} = \text{constante}$$

Les premiers termes mis à part, cette nouvelle relation satisfait les séries directement homologues les plus habituelles, avec une précision souvent très grande.

J'ai généralisé [2] dans le cas nettement plus délicat des températures absolues critiques (2). Ici encore les résultats sont satisfaisants si l'on néglige les composés de tête. En conséquence, en éliminant les premiers corps, la température critique, dans une série directement homologue, est une fonction linéaire de la température d'ébullition normale. Cependant, les relations du type [2] sont encore insuffisantes. On les améliore sensiblement en introduisant la constante (a) de série, non plus au numérateur mais dans le radical du dénominateur :

$$[3] \quad \frac{T_c}{\sqrt{M + a}} = \text{constante}$$

Sous cette forme, à deux constantes de série, la règle précédente est connue depuis longtemps sous le nom de loi de Boggia-Lera (4). Mais c'est surtout Aten (5) qui très récemment l'a rendue pratique et très probante. Il la transforme en :

$$[4] \quad T_c^2 = a_c \cdot n + b_c$$

parce que M est une fonction linéaire de (n). L'expérience montre que [4] s'applique à tous les termes d'une série directement homologue, *sauf quand (n) est trop élevé*. Le coefficient (a_c) est le même pour toutes les séries du type général C^xH^y considéré. Seule la constante b_c dépend des séries et caractérise donc les fonctions chimiques, les liaisons, les diverses isoméries, toutes les particularités de l'édifice moléculaire. Si (ρ) désigne le nombre d'atomes de carbone du composé de tête de la série et θ_c sa température absolue d'ébullition, je peux écrire encore :

$$[5] \quad T_c^2 = a_c (n - \rho) + \theta_c^2 = 20500 (n - \rho) + \theta_c^2$$

Je retrouve aux constantes près, les mêmes résultats aux pressions inférieures à la pression atmosphérique. D'autre part, je constate *des résultats semblables pour les températures critiques*, avec les mêmes exceptions, les mêmes remarques et aussi la même précision. Le coefficient (a_c) qui remplace alors (a_c) est indépendant du composé organique considéré. Seul (b_c) qui joue le rôle de (b_c) de la relation précédente caractérise la série directement homologue.

Dans [4], pour T_c comme pour T_e , je peux remplacer le nombre d'atomes de carbone (n) par la masse moléculaire, par le parachor, par la réfraction moléculaire, relative à une même radiation, par la racine carrée de la fluidité rapportée à une même température, par la chaleur moléculaire de formation ou de combustion mesurées dans les mêmes conditions physiques. Ceci résulte simplement d'un jeu de calcul. Toutes ces nouvelles fonctions sont en effet, des fonctions linéaires de la variable fondamentale (n).

Au lieu d'expliciter T_c et T_e sous une des formes précédentes, comme l'a fait Aten, il est plus intéressant de les considérer directement comme deux sommes d'incrémentes caractéristiques des atomes, des liaisons, des isoméries, des cycles Φ_n à (n) atomes de carbone. Une telle façon de voir me paraît plus intéressante et surtout plus proche des méthodes actuelles, utilisées par exemple dans les calculs du parachor, de la racine carrée de la fluidité (6), etc. En conséquence, je désigne par (C), (H), (Cl), (Br), (I), (SH), (c.c), (c:c), (c:c), (c:h) et Φ_n successivement les incréments atomiques, les diverses liaisons... Les incréments (c.c) et (c.h) sont à priori indéterminés. En conséquence, les autres incréments sont connus seulement à une constante près. Il n'en est pourtant pas de même de Φ_n qui lui ne dépend pas de (c.c), ni de (c.h). Je trouve pour Φ_n :

$$\Phi_n = 3800.n - 18000 \quad 2 \leq n < 9$$

Comme je l'ai fait ailleurs pour le parachor et les chaleurs de combustion (7), je pose que la double liaison, *cas limite du cycle à deux carbones*, doit satisfaire à cette relation.

Donc
$$\Phi_2 = (c:c) = -10400$$

Mais j'ai d'autre part :

$$(c:c) = -10400 + 2(c.c)$$

Il faut donc admettre que la simple liaison carbocarbonée est nulle, résultat déjà retrouvé par moi, pour bien d'autres variables. Ce fait assez général reste curieux. Il simplifie toutefois les calculs.

Dans le cas du parachor, j'ai montré par le même raisonnement, que (c.c) = 0, ce qui est d'autre part, vérifiable directement par l'expérience. J'atteins aussi par cette voie, un pareil résultat avec les chaleurs de combustion. Dans ce cas, il paraît plutôt étrange que la rupture de la simple liaison (c.c) que j'ai trouvée par le calcul identique dans les composés organiques et dans le diamant (réseau cubique) en plein accord avec les données des rayons X, n'apporte rien à la chaleur de combustion, alors que les doubles liaisons, les triples liaisons, et même peut-être, la liaison carbohydrogénée (c.h), ont une influence importante. Donc je retrouve avec T_c^2 et T_e^2 , un cas tout à fait semblable au précédent, bien qu'à première vue, moins surprenant.

Par contre, en opposition ici avec ce qu'on admet pour le parachor, mais en accord avec mes recherches sur les chaleurs de combustion, les autres simples liaisons ne semblent pas devoir être nulles, ni égales entre elles.

Une remarque s'impose aussi du fait que Φ_n est une fonction linéaire de (n) pour $2 \leq (n) < 9$. J'ai là, le même résultat de calcul qu'avec le parachor, l'effet Raman, la racine carrée de la fluidité, les chaleurs de combustion : *l'existence d'une fonction continue de (n)* . Elle est selon moi, la preuve, bien établie par ces propriétés

physiques si différentes entre elles, que les cycles carbonés — au moins pour (n) inférieur à 9 —, *sont plans* ou pratiquement plans et qu'ils ne subissent de déformations ou de retournements que peut-être, par l'introduction de chaînes latérales. Autrement dit, *le cyclane normal, sans ramifications, est plan, tant qu'il n'admet pas plus de 9 atomes de carbone, tous utilisés pour former le noyau.*

D'après les considérations précédentes, je dresse le tableau général suivant :

(C)	= 27500	(Cl) + (c.cl) ..	= 44500
2(H) + 2(c.h) ..	= -7000	(Br) + (c.br) ..	= 61000
(c : c)	= -10400	(I) + (c.i) ..	= 84000
(c c)	= -1000	(.SH) + (c.sh) ..	= 58500
(CH ₂)	= 20500	Φ _n	= 3800 (n) - 18000
(c.h)	= arbitraire		

Pour les chaleurs de combustion, j'avais montré qu'au point de vue de l'additivité, le noyau benzénique ne se comportait pas comme la somme de l'effet du cycle six et de l'effet de trois liaisons éthyléniques, contrairement aux résultats acquis déjà par maintes propriétés physiques additives, telles que les volumes moléculaires, les réfractions moléculaires, les rapports critiques de Guye, les racines carrées de la fluidité, les parachors ou par l'effet Raman, etc... Ici encore et pour la seconde fois, je suis conduit à un incrément particulier du noyau benzénique, totalement différent de celui qui découle de l'additivité du cycle six et de trois doubles liaisons. En effet l'expérience me fournit l'incrément global (—19000) au lieu de l'incrément théorique (—26400). Cette différence soulève un gros problème de constitution qui ne peut être discuté ici plus avant.

Les diverses isoméries apportent de très sérieuses difficultés. Chaque type d'isomérie impose son incrément particulier. Il est souvent difficile de le calculer *a priori*.

Une influence perturbatrice curieuse et qui montre bien la complexité du problème, est l'accumulation d'un même halogène dans la molécule. Pour fixer les idées, je prends l'exemple du chlore. Quand un seul atome de chlore est en jeu *en bout de chaînes*, l'incrément est (44500). Dès qu'il occupe dans la chaîne une autre position, la valeur change. Si je mets aux deux bouts de la chaîne, un atome de chlore, pour faire le composé Cl(CH₂)ⁿCl, je dois utiliser le nouvel incrément (50000). De même pour le brome, je passe dans ce même cas de (61000) à (68000).

Mais si j'ai dans de tels cas, de grandes difficultés pour calculer *a priori*, correctement T_c², par contre, connaissant T_c², j'ai là un moyen souvent efficace pour établir une constitution moléculaire douteuse.

Je retrouve tous les résultats précédents avec le carré de la température absolue critique, à la valeur près des divers incréments. Aussi je n'insiste pas sur ce point.

Je donnerai cependant la formule [6] analogue à [5] :

$$[6] \quad T_c^2 = 36500 (n - \epsilon) + 0_c^2$$

qui combinée à [5], fournit :

$$[7] \quad T_c^2 = 1,780 \cdot T_e^2 + B$$

où B seul, caractérise les corps directement homologues. Si une pareille relation restait vraie pour (n) infini — ce qui n'est pas — je pourrais conclure que le rapport des températures T_c/T_e , tend vers la limite commune (1,33). Conformément à mes recherches antérieures, la température réduite d'ébullition normale n'est pas constante dans une série directement homologue.

Burnop (8) a assez récemment proposé :

$$[8] \quad \Sigma_1 = M \cdot \log T_e + 8\sqrt{M}$$

La somme Σ_1 d'incrémentes se comporte le plus souvent comme les relations précédentes. En particulier, l'isomérisie amène de graves difficultés.

Pour diverses raisons de calcul et pour la précision, je remplace [8] par [9], qui en diffère par le multiplicateur de la racine carrée de M et par les valeurs des incréments de Σ_2 .

$$[9] \quad \Sigma_2 = M \cdot \log T_e + 6\sqrt{M}$$

Dans ce nouveau cas, je pose très simplement :

$$(C) = 30,55 \quad (H) = 6,45 \quad (CH_2) = 43,45$$

Le tableau qui suit en montre la validité, pour les paraffines directes :

n	0	1	2	3	4	5
Σ_2 expé.,.....	11,14	56,53	100,47	143,61	186,80	230,15
Σ_2 calc.,.....	12,00	56,35	99,80	143,25	186,70	230,15
n	6	7	8	9	10	
Σ_2 expé. ...5....	273,54	316,93	360,40	404,03	447,72	
Σ_2 calc.,.....	273,60	317,05	360,50	403,95	447,40	

Même l'hydrogène, tête de la série ($n=0$), est très satisfaisant, ce qui est remarquable.

Je retrouve avec les températures critiques, une formule tout à fait semblable à [9], ce qui est normal d'après l'ensemble de mes résultats sur ces questions :

$$[10] \quad \Sigma_3 = M \cdot \log T + 4\sqrt{M}$$

avec les incréments principaux :

$$(C) = 34,37 \quad (H) = 4,54 \quad (CH_2) = 43,45$$

Le tableau qui suit en montre la validité, pour les paraffines directes :

<i>n</i>	0	1	2	3	4	5
Σ_3 expé.....	8,68	52,46	96,41	139,52	182,82	226,31
Σ_3 calc.....	9,08	52,53	95,98	139,43	182,88	226,33
<i>n</i>	6	7	8	9	10	
Σ_3 expé.....	269,78	313,24	356,76	400,47	444,70	
Σ_3 calc.....	269,78	313,23	356,68	400,13	443,58	

Ici encore l'hydrogène ($n = 0$) obéit à la loi. Dans l'ensemble, la précision est bonne. Pourtant, on ne la retrouve pas avec les corps nettement polymérisés.

Il convient de remarquer que dans les deux cas, l'incrément (CH_2) a la même valeur, de sorte que les deux températures ont la même limite $T_c = T_e = 1268^\circ$, et que le rapport T_c/T_e tend vers un. Il ne faut attribuer à ces résultats aucune certitude.

Conclusion. — Les résultats précédents confirment les analogies formulaires entre les températures d'ébullition normale et critique. Ils permettent aussi de discuter certaines constitutions moléculaires — en particulier pour les cyclanes — et de préciser des isoméries. Il faut cependant reconnaître qu'il n'existe pas encore de formule correcte et commode pour relier ces températures principales à la seule constitution moléculaire. En général, on fait appel en même temps, à une nouvelle variable auxiliaire.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) WALKER, *Einf. phys. Chem.*, 1904, p. 170.
- (2) R. LAUTIÉ, *J. Chim. Phys.*, 1937, 34, 452.
- (3) SUGDEN, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 260.
- (4) BOGGIA-LERA, *Gazz. Chim. Italiana*, 1899, 29, 441.
- (5) ATEN, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 260.
- (6) R. LAUTIÉ, *B. S. C.*, 1935, 2, 2187.
- (7) R. LAUTIÉ, *B. S. C.*, 1938, 5, 1307.
- (8) BURNOP, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 826.

(Institut chimique de Montpellier.)

N° 68. — Etude sur la viscosité du liquide pur ; par Raymond LAUTIÉ.

(23.9.1939.)

Après un résumé critique des formules habituellement utilisées pour relier la viscosité à d'autres variables physiques, telle que la température, de nouvelles relations sont indiquées. Mieux que leurs devancières, elles permettent d'étudier avec précision, les variations de la viscosité avec la température, avec la tension de vapeur, avec la densité ou avec plusieurs de ces variables à la fois. On peut en déduire des résultats sur la constitution chimique et sur l'association moléculaire.

Avec la fluidité, en accord avec l'ensemble des résultats obtenus avec d'autres propriétés physiques, on obtient les alignements correspondants de Carlssohn.

Coulomb (1781) paraît être le premier savant qui se soit fait une idée correcte du phénomène irréversible qu'est la viscosité d'un liquide quelconque. Dès ses premières recherches, et surtout celles très minutieuses de Poiseuille (1843), il apparut que la viscosité ou mieux son inverse la fluidité, était une fonction continue de la température. On peut admettre, dans un court intervalle de températures, que la fluidité est une fonction linéaire de la température ou mieux une fonction du second degré. Mais ces deux résultats sont insuffisants.

Une relation que j'ai déduite des expériences précises de Thorpe et Rodger, me paraît traduire les faits, dans un large domaine de températures :

$$[1] \quad \gamma = \frac{(a + b.T)^x}{(c - d.T)^y}$$

dans laquelle γ est la fluidité, T la température absolue, (a) , (b) , (c) , (d) , (x) et (y) des constantes *caractéristiques* du liquide pur normal ou assez normal.

Dans le cas où l'on fait $(x) = (y) = 1$, on retrouve l'ancienne formule de Graetz (1888) qui est satisfaisante dans beaucoup de cas. En particulier (c) est alors à peu près la température absolue critique, si l'on pose $(d) = 1$. D'autre part, avec $(b) = 1$, on a (a) voisin de la température de fusion.

Si l'on admet que (y) est nul, on tombe sur la relation de Slotte (1888), à trois constantes. Si, de plus, on pose $(x) = 1$, on arrive à la relation linéaire de la fluidité déjà signalée comme très insuffisante. L'exposant (x) de la relation de Slotte dépend assez peu de la nature du liquide pur normal, puisqu'il oscille seulement de 1,4 à 1,9.

Par contre, (a) varie beaucoup depuis 70 jusqu'à 300. Exceptionnellement, il descend à 5 pour le triméthylcarbinol.

A. J. Batschinski (1911) a encore simplifié la relation [1] en admettant que $(x) = 3$, que $(y) = 0 = (a)$. Il est manifeste que celle-ci est nettement inférieure à celle de Slotte. L'expérience montre nettement que la fluidité n'est pas proportionnelle, dans un large intervalle de températures, à la puissance cubique de la température absolue.

Dans ma formule [1], on peut éliminer (d) par simple calcul et arriver à [2], apparemment plus simple :

$$[2] \quad \gamma = \frac{(a + b.T)^x}{(c - T)^y}$$

où les constantes nouvelles n'ont plus les valeurs précédentes. Dans la pratique, (y) est voisin de 0,3 (tout au moins pour les liquides pratiquement normaux et pour des températures qui ne dépassent pas trop celle d'ébullition normale). Dans ces conditions assez peu restrictives, la constante (c) est très voisine de la température critique absolue. D'autre part (x) est alors égal à l'unité ou légèrement différent. J'ai montré autrefois que pour des tempé-

ratures pas trop au-dessus de celle d'ébullition, la densité absolue était proportionnelle à la puissance (0,3) de la température caractéristique, c'est-à-dire $(T_c - T)$, donc, dans le cas pratique de la fluidité, à $(c - T)$, puisque j'ai sensiblement $T_c = (c)$. Avec ces simplifications raisonnables, j'arrive à :

$$[3] \quad \gamma \cdot D = a + b \cdot T$$

où D est la densité absolue, mesurée avec γ , à la même température absolue ou non.

Le tableau qui suit, relatif à l'octane, justifie la formule précédente ; rapportée ici aux températures t en degrés centigrades :

$$\gamma \cdot D = 98,5 + 1,58 t.$$

t	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$\gamma \cdot D$ expc.	102,0	130,6	160,3	191,5	224,5	259,8
$\gamma \cdot D$ calc.	98,5	130,0	161,6	193,2	224,8	250,4

L'accord est bon.

Dans les conditions d'application de [3], je peux admettre avec Mendelejew (1884), que (ν) , inverse de la densité absolue, est une fonction linéaire de la température T. Alors, γ apparaît bien comme une fonction du second degré de T, comme on l'admet souvent dans un petit intervalle de températures. Au contraire, si je pose que c'est la densité qui est sensiblement linéaire en T, le second membre de [3], peut s'écrire $(a + b \cdot T) = A \cdot B \cdot D$ et ainsi, je retrouve la célèbre formule de Batschinski, sous une de ses formes inhabituelles. Mise sous sa forme classique, elle devient :

$$[4] \quad \gamma = K \cdot (\nu - C)$$

La fluidité apparaît comme *proportionnelle à l'espace libre offert aux molécules du liquide*. Le produit (M.C) entre la masse moléculaire vraie M et la constante (C) de la relation (4) jouit de *propriétés additives* qui permettent d'étudier la constitution des molécules. Cette remarquable formule peut encore être retrouvée en combinant l'équation simplifiée de Bingham et l'équation d'état de Van der Waals. D'autres chercheurs, tels que Meyer et Mylius, ont été eux aussi, conduits à cette importante relation. Après Batschinski, plusieurs savants, surtout russes, en ont largement étendu le domaine de validité. Ils ont pu montrer qu'elle s'applique aux liquides organiques les plus divers, aux gaz condensés, tel que l'anhydride carbonique, et même aux sels fondus, en conservant les propriétés additives. De plus, elle possède une certaine valeur théorique.

Dans un autre groupe mathématique, se place la formule satisfaisante :

$$[5] \quad \log(n) = a + b/T + c \cdot \log(T) + d \cdot T$$

Avec ce nombre important de constantes caractéristiques (a), (b), (c) et (d), de chaque liquide, la relation logarithmique [5], est

assez peu utilisée *bien que très précise*, à mon avis. En général, avec de Guzman, avec Carrancio et d'autres, on pose que (d) est nul et même souvent que (c) est négligeable, de sorte que le logarithme ordinaire de la viscosité (n) apparaît comme une fonction linéaire croissante de l'inverse de la température absolue. C'est sous cette forme très simplifiée, mais encore assez correcte, qu'elle a été étudiée par Andrade et Sheppard, puis surtout par Prasad. Ce savant a pu montrer en particulier que pour les liquides normaux, on a :

$$b/T_e = 1,1$$

Avec de Guzman, Carrancio, Drucker, Prasad, Hugel, on peut admettre que (b) est proportionnel à une quantité de chaleur. Alors, d'après Hugel, les liquides organiques se divisent en trois groupes par rapport à cette quantité de chaleur (Q) :

- 1° Q constant et incrément logarithmique de CH_2 normal.
- 2° Q constant mais incrément logarithmique de CH_2 trop élevé.
- 2° Q variable et incrément logarithmique de CH_2 généralement trop élevé.

Pour une même température constante, $\log(n)$ est calculable à l'aide d'incrément de constitution, ainsi que l'ont montré Duntan et Thole (1913) et moi-même (1935). Ces incréments sont fonction de la température. L'isomérisie soulève ici de graves difficultés, de même que les atomes halogénés.

L'ensemble de toutes les formules signalées ici ne s'applique plus aux liquides très visqueux, tels que les verres fondus. Il est alors nécessaire de recourir à l'excellente relation de Le Châtelier :

$$[6] \quad \log. \log (n) = a - b.t$$

que Derjaguine et ses collaborateurs viennent de vérifier pleinement au cours de leurs belles recherches sur les verres fondus. Mais ces cas, ne retiendront pas ici mon attention.

A partir de la chaleur moléculaire de vaporisation L ,

$$L = L_0 - C.T + D.T^2$$

on déduit thermodynamiquement, pour la tension (p) de vapeur :

$$[7] \quad \log (p) = A - L/4,573T + C/2. \log T + D/4,573.T$$

L'analogie avec la relation générale [5] est manifeste. J'en déduis aussitôt, en posant ($x = L_0/b.4,573$), et ($y = x.c + C/2$), que :

$$[8] \quad \log \frac{(n^x.p)}{T^y} = (A + x.a) + (x.d + D/4,573).T$$

Dans la pratique, on pourra écrire :

$$[9] \quad \frac{(n^x.p)}{T^y} = \text{constante}$$

et même au-dessous du point d'ébullition normale :

$$[10] \quad n^x \cdot p = \text{constante}$$

ce qui revient encore à :

$$[11] \quad \frac{x \cdot dn}{n} + \frac{dp}{p} = 0$$

Cette expression a été donnée récemment par Emmanuel Lugatu, Ce savant a pu montrer qu'au-dessous du point d'ébullition, (x) avait une valeur presque constante, pour tous les liquides à peu près normaux et voisine de $9/2$. En réalité, la représentation graphique $\log(n), 1/T$, donne deux droites qui se coupent au voisinage du point d'ébullition, ce qui est conforme avec les conditions que j'ai posées au début, lors des simplifications successives de la formule générale [5]. De plus, pour les liquides anormaux, (x) est toujours inférieur à $9/2$ -(ammoniac : 3,3-acide formique : 2,6).

Avec cet ensemble de résultats, j'arrive à :

$$[12] \quad \log(n) = a + L/20,58 \cdot T + c \cdot \log(T) + d \cdot T$$

J'ai trouvé expérimentalement, pour la relation de L du second degré en T, que le rapport L_0/L_e reste voisin de 1,10, bien qu'il puisse en réalité osciller depuis 1,05 jusqu'à 1,20.

J'en déduis aussitôt que (b) = $L_e/18,8$. Ainsi je démontre que (b) est effectivement proportionnel à une certaine quantité de chaleur, plus exactement à la chaleur moléculaire de vaporisation L_e , mesurée au point d'ébullition normale. Grâce à la relation classique de Trouton, $L_e/T_e = 22$, environ, je trouve que (b)/ $T_e = 1,17$, nombre suffisamment voisin de 1,1 donné antérieurement par Prasad, ainsi que je l'ai indiqué plus haut.

Dans le cas général, les exposants (x) et (γ) de [9], comme d'ailleurs la constante, sont des valeurs assez caractéristiques de chaque liquide ; mais cependant, (x) demeure assez voisin de $9/2$, et d'autre part (γ) reste nettement inférieur à l'unité.

En définitive, les deux groupes de formules proposées permettent de calculer les variations de la viscosité (ou de la fluidité) en fonction de la température (cela avec une égale précision) et aussi de prévoir la polymérisation :

a) Dans le premier cas : si (γ) est trop différent de 0,3 et (x) de l'unité.

b) Dans le second cas : Si la relation $b/T = 1,1$ n'est pas satisfaite et si (x) est inférieur à $9/2$.

Je rappelle enfin qu'il est possible d'analyser la constitution moléculaire, en se basant, dans le premier groupe, sur l'additivité de la constante (C) de Batschinski et dans le second, sur l'additivité de $\log(n)$, à une température déterminée.

Je n'insiste pas sur les résultats ainsi obtenus et qui ont fait ici même l'objet de nombreux mémoires. Je signale en passant, que plusieurs savants ont recherché les formules du type :

$$[13] \quad n^x \cdot V = S$$

où V est le volume moléculaire vrai et S , une somme d'incrément. Mes recherches montrent que :

1° (x) est inférieur à l'unité ;

2° S dépend largement de la température.

Dans ces conditions, les formules [13] sont peu pratiques, puisqu'il entre en jeu trois variables. *On sait de plus que V est déjà additif.* Si (x) est assez petit, les variations de (n) n'influeront pas sur $V \cdot (n^x)$ et on conservera l'additivité. C'est pourquoi, les valeurs de (x) : 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,25 ; 0,33... ont paru convenir. Elles sont même également bonnes. Il ne faut pas oublier que lorsque dans la pratique, on multiplie V par une certaine fonction d'une variable physique, c'est surtout pour obtenir une constante indépendante de la température, qui au besoin sera une somme d'incrément. C'est bien le cas par exemple, du parachor et de la réfraction moléculaire. A mon avis, les formules [13], n'ont aucune valeur, si l'on se place exclusivement sur le terrain de la constitution moléculaire.

La formule [10] peut aussi s'écrire :

$$[14] \quad \gamma \cdot p^{-\frac{1}{x}} = \text{constante}$$

On voit d'abord que le quotient des viscosités ou des fluidités de deux liquides normaux différents, prises à la même pression chaque fois, est une constante, indépendante de la pression et de la température. On voit ensuite que la constante doit croître avec le nombre d'atomes dans une série. Plus exactement, je trouve pour des liquides directement homologues, que cette constante (k) est une fonction linéaire croissante de la température d'ébullition.

$$\gamma \cdot p^{-\frac{1}{x}} = (m) \cdot T_e + (n)$$

où (m) et (n) caractérisent alors tous les corps de la série. Il peut arriver même que (m) soit nul c'est sensiblement le cas des paraffines).

J'utilise souvent une remarque importante qui me permet de calculer une fluidité à une certaine température. si je connais celles d'autres corps de la série à cette température et à une autre. Je porte *en abscisses* la fluidité, à une température constante, des corps directement homologues et, *en ordonnées*, la fluidité de ces mêmes corps, prise à une température commune mais différente de la précédente. J'obtiens une droite, surtout si l'écart des températures n'est pas trop grand ou si les températures ne sont pas trop élevées. A chaque température choisie pour la fluidité portée en ordonnées, j'obtiens ainsi une droite. Le faisceau de droite obtenu est convergent. Si un point représentatif s'écarte de la droite prévue, on a un corps isomère et non pas un corps directement homologue. Il y a une exception avec les premiers termes de la série benzénique.

La classification électronique de correspondance que j'ai déve-

loppée précédemment ici même, ne sert pas qu'à rappeler rapidement la constitution atomique et l'analogie des éléments libres. Son utilité déjà importante dans ce cas particulier, est beaucoup plus grande, parce que la structure électronique conditionne plus ou moins profondément, la plupart des propriétés physiques de ces éléments et même de leurs composés. En effet, si je porte en abscisses une certaine propriété physique des gaz nobles et en ordonnées, la même propriété physique des éléments libres d'une classification logique (en observant en abscisses et en ordonnées les mêmes conditions physiques restrictives) les points représentatifs de correspondance sont, soit sur une ligne brisée, soit sur une ligne continue plus ou moins compliquée. Si j'adopte au contraire ma classification électronique de correspondance, je remarque que dans presque tous les cas, où la ligne brisée obtenue est la moins dentelée de toutes, c'est-à-dire la plus voisine d'une courbe continue, ou la ligne continue engendrée est la plus simple de toutes et même très souvent une droite. Cette constatation est très importante. Elle prouve que ma classification traduit le plus simplement possible, les variations des propriétés physiques. Ces résultats remarquables s'étendent des éléments libres aux éléments massifs, et avec la même précision, à tous les corps composés correspondants. L'existence généralisée des droites, des courbes simples continues ou des lignes légèrement dentelées, est donc due, non pas à des coïncidences fortuites, mais bien à l'exactitude de ma classification. Cette dernière définit non seulement qualitativement, mais encore quantitativement, les groupements des éléments et des composés.

Les propriétés physiques imposent les propriétés chimiques. Les courbes à peine brisées, les courbes continues très simples, surtout les droites maintes fois obtenues, montrent dans le cas général, la variation continue, ou tout au moins suffisamment régulière, des propriétés physiques des éléments et des composés correspondants. En conséquence, elles impliquent, pour ces mêmes groupements, la variation régulière des propriétés chimiques, avec en même temps, par suite de l'individualité de chaque courbe définissant la série correspondante, une grande analogie.

C'est pourquoi, le tableau que j'ai dressé, rassemble dans chaque verticale, des éléments présentant de grandes analogies chimiques et physiques, et pouvant donner des composés possédant une homéométrie totale.

En résumé, l'ensemble des courbes régulières et caractérisées pour chaque groupement explique simultanément, l'individualité générale de chaque famille chimique et dans chacune d'elle, par suite de la variation régulière des propriétés physiques qui entraîne celle des propriétés chimiques, la personnalité de chaque corps, malgré une grande analogie avec ses voisins.

J'avais négligé jusqu'ici d'étudier les alignements que pouvait donner la fluidité ou son inverse. Je comble à présent cette lacune. Je m'adresse à la fluidité; mais la viscosité donne des résultats semblables. J'étudie les composés halogénés organiques seulement, pour ne pas allonger le texte; mais il est bien entendu que

les composés halogénés minéraux suivent les mêmes règles, à association moléculaire semblable.

a) Pour une même température donnée, je porte en abscisses, les fluidités d'une série homéographe halogénée directe RX où R est le radical constant et X l'élément variable, en ordonnées, les fluidités de ces mêmes corps, prises à une certaine température constante, mais différente de la précédente.

Je constate :

1° Que les points isothermes se placent sur une droite caractéristique ;

2° Que ces droites isothermes ne sont pas parallèles, mais plutôt concourantes ;

3° Que la variables X ne peut représenter l'hydrogène ;

4° Que l'ordre des fluidités croissantes est RI , RBr , RCl , RF ; que RH s'intercale entre RF et RCl .

b) Je porte en abscisses, la série directe halogénée RX et en ordonnées, toute autre série halogénée directe, la température étant la même pour les abscisses et les ordonnées.

Je constate :

1° Que pour chaque série, les points représentatifs correspondants sont une droite, surtout si les séries ne sont pas trop différentes ;

2° Que les hydrures RH font exception ;

3° Que les droites précédentes ne sont pas parallèles, en général.

c) Je porte en abscisses, une série directe halogénée, à une certaine température commune et en ordonnées, une autre série directe halogénée, à une température commune égale ou différente de la précédente.

Je constate :

1° Que les points représentatifs correspondants s'alignent correctement, sauf les hydrures RH ;

2° Que les droites de correspondance ne sont pas parallèles dans le cas général.

Il est évident que ces résultats permettent de calculer une donnée absente ou de contrôler une isomérisation. En effet, dans ce dernier cas, si le corps n'est pas un composé correspondant direct mais un isomère, son point représentatif n'est pas sur la droite prévue. Ainsi la fluidité apparaît comme un moyen puissant de déceler l'isomérisation.

Conclusion. — Au cours de ce mémoire, j'ai donné deux types de formule qui permettent d'étudier la variation de la fluidité ou de la viscosité avec la température, avec la pression et avec plusieurs variables simultanément.

Certaines constantes de ces formules permettent de déceler l'isomérisation et l'association. Elles peuvent être reliées à d'autres grandeurs physiques.

Après un rappel de mes règles de correspondance et une généralisation de leurs conséquences, j'ai obtenu avec les fluidités, des alignements satisfaisants entre les corps correspondants.

Il résulte de l'ensemble des recherches, que la fluidité ou son inverse, est un excellent moyen pour étudier la constitution molé-

culaire. En particulier, mieux que les autres propriétés physiques, même souvent que la température d'ébullition, elle permet de discerner les diverses isoméries, quelle que soit leur nature. La vitesse des transformations chimiques est nécessairement liée à la viscosité du milieu. Aussi la réaction se fait le plus lentement avec l'isomère le plus visqueux, toutes les autres conditions restant égales. Mêmes résultats pour la diffusion et pour les mobilités électriques. Ce sera par exemple, chaque fois, le cas du composé *trans*, plus visqueux que le composé *cis*. On a donc, selon moi, avec ces trois derniers cas, un moyen d'étudier l'isomérie (*).

(Institut chimique de Montpellier.)

N° 69. — Sur l'allure générale de l'absorption de la chloropicrine par les poudres de charbons actifs humides; par R. LOISY.

(26.9.1939).

On montre que les pouvoirs absorbants et les vitesses d'absorption varient dans le même sens que la concentration de la chloropicrine dans la phase gazeuse. La variation avec la concentration est très lente dans le cas du pouvoir absorbant et plus rapide en ce qui concerne les vitesses d'absorption.

On donne, dans cette note, les résultats d'un certain nombre de mesures qui permettent d'avoir une idée de l'allure de l'absorption de la chloropicrine contenue dans un courant d'air par les charbons actifs humides.

Nature des mesures effectuées. — On s'est efforcé de déterminer comment variaient avec la concentration en chloropicrine la rapidité de l'absorption et la quantité de chloropicrine fixée lorsque la saturation est pratiquement atteinte.

Pour cela, les poudres de charbon ont été mises en suspension dans un courant d'air contenant la chloropicrine sous des concentrations variables.

On a ensuite déterminé les quantités de chloropicrine fixées par le charbon pour divers temps de contact avec la phase gazeuse.

La rapidité de l'absorption étant fonction du contact entre les phases solide et gazeuse, on a essayé de maintenir ce contact dans des conditions suffisamment définies.

Enfin, on s'est arrangé pour que, dans chaque essai, la quantité de chloropicrine fixée ne constitue toujours qu'une faible part de l'agressif ayant traversé la nacelle.

En conséquence, pendant la durée de chacun des essais, la con-

(*) Effectivement, j'ai pu vérifier depuis l'envoi de manuscrit, que la diffusion d'un même ion et sa mobilité électrique étaient plus faibles dans le solvant *trans* que dans le solvant isomère *cis*.

centration moyenne de la chloropicrine dans la phase gazeuse en contact avec le charbon est toujours restée voisine de la concentration initiale.

On a donc pu raisonner sur les résultats obtenus à peu près comme si l'absorption de la chloropicrine s'était faite durant chaque essai dans une atmosphère de concentration constante.

II. *Nature des charbons actifs.* — On a utilisé 2 charbons actifs industriels A et B préparés par activation à la vapeur d'eau. Leur granulation était comprise entre les tamis 140 et 300 de la série de Renard (perces : 0,089 mm. et 0,056 mm.).

Ils ont été amenés, pour effectuer cette étude, à l'humidité d'équilibre à 18° dans une atmosphère de degré hygrométrique 90, soit 28 0/0 pour le A et 35,8 0/0 pour le B (humidité évaluée en 0/0 du charbon humide). Ces valeurs indiquent un degré d'activation assez faible pour le A et élevé pour le B.

III. *Conditions expérimentales.* — On pèse 500 mg. de charbon humide dans une nacelle constituée par un anneau d'aluminium évidé (voir schéma I) sur une face duquel est collée une feuille de papier alfa poreuse, se laissant facilement traverser par l'air. Le charbon étant pesé, on l'emprisonne dans l'anneau en collant une deuxième feuille de papier alfa sur la face supérieure.

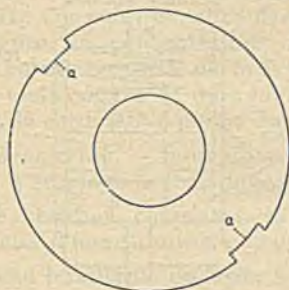
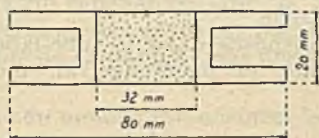


Schéma I.

On fait alors passer de bas en haut, à travers la nacelle, un courant d'air possédant les caractéristiques suivantes :

Débit.....	1800 litres/heure
Température (1).....	18° ± 1
Degré hygrométrique (1).....	90
Concentrations en chloropicrine en mg. par litre utilisées au cours des différents essais.....	50 5 0,5 0,05

(1) Ces valeurs étant celles qui sont utilisées dans les essais d'estimation des charbons actifs industriels.

En opérant de cette façon, les conditions de contact entre les phases solide et gazeuse sont suffisamment définies pour que les chiffres obtenus pour les quantités de chloropicrine fixées soient reproductibles, à quelques pour cent près.

Remarque. — Lorsque les conditions de contact sont mal définies, la mesure de la rapidité de l'absorption n'a pas de sens.

C'est ainsi qu'il est impossible de retrouver les mêmes résultats, pour les quantités de chloropicrine fixées inférieures à la saturation, lorsqu'on opère avec des poudres de charbon ayant tendance à s'agglomérer.

En effet, dans ce cas, qui semble toujours être celui des poudres très fines de charbon humide, il se forme des globules qui faussent entièrement les conditions de contact.

IV. *Appareillage.* — Pour les concentrations en chloropicrine de 50 mg. et 5 mg. par litre, on a utilisé l'appareil décrit dans une précédente note (2). Le courant d'air produit par un ventilateur est porté au degré hygrométrique 90 par barbotage dans une solution d'acide sulfurique à 16° B. Au moyen d'une burette graduée, la chloropicrine est introduite en quantité convenable et volatilisée dans le courant d'air. Ce dernier, après avoir traversé un tube-laboratoire contenant la nacelle, vient se débarrasser de sa chloropicrine sur une colonne de charbon humide et rentre à nouveau dans le ventilateur.

La nacelle était disposée dans le tube-laboratoire entre deux anneaux d'aluminium et maintenue au moyen d'un ressort (schéma II).

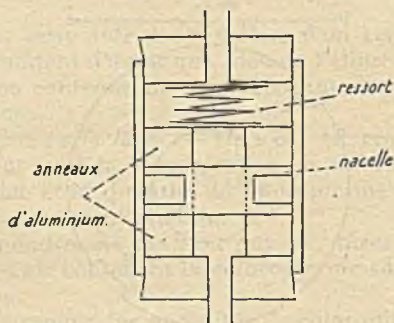


Schéma II.

Dans le cas des concentrations plus faibles on a utilisé le montage suivant : (schéma III).

L'air sortant du débit-mètre D_1 à 1800 litres/heure, se charge de chloropicrine à raison de 5 mg. par litre, dans le ballon A. Puis, le courant gazeux est divisé en 2 parties. L'une va se débarrasser de la chloropicrine en gardant son humidité dans un flacon B rempli de charbon à l'humidité d'équilibre dans une

(2) R. Loisy, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 1509-1516.

atmosphère de degré hygrométrique 90, puis va finir de se conditionner dans le thermostat M et le barboteur N à eau acidulée.

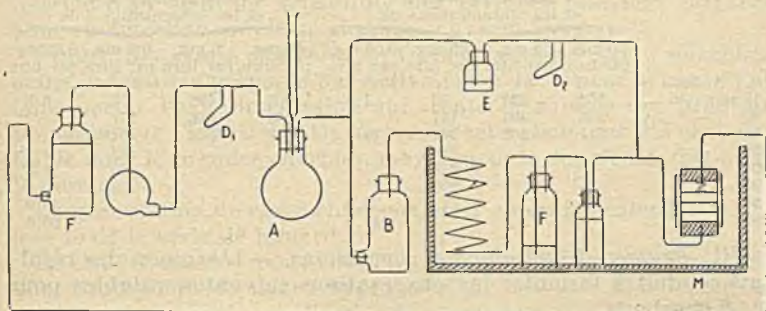


Schéma III

La seconde partie traverse un barboteur à mercure E, puis un débit-mètre D_2 et va rejoindre le premier courant juste avant le tube-laboratoire.

Enfin, à la sortie du tube-laboratoire, le courant gazeux est débarrassé de sa chloropicrine grâce au flacon F rempli de charbon actif à l'humidité de l'équilibre dans une atmosphère de degré hygrométrique 90.

En enfonçant plus ou moins profondément le tube adducteur de gaz dans le mercure en E, on règle le débit du courant contrôlé par le débit-mètre D_2 . On voit que, si ce dernier indique un chiffre de 1800/N litres/heure, la concentration de la chloropicrine, à l'entrée du tube-laboratoire, sera de 5/N mg. par litre. N étant dans ces essais, au moins égal à 10, on a jugé inutile de parachever le conditionnement de cette faible partie du courant gazeux.

Dosage de la chloropicrine. — Pour doser la chloropicrine fixée par le charbon, on a employé la technique suivante :

Faire bouillir le charbon contenant la chloropicrine durant 20 minutes avec 50 cm³ d'une solution à 20 0/0 de sulfite de sodium.

Diluer avec de l'eau bouillante de façon à ce que la concentration du chlore dans la solution soit inférieure à 0,1 0/0. Faire bouillir encore 5 minutes. Peser cette solution. En filtrer une portion et en prélever une partie aliquote. Ajouter à la prise d'essai pesée un excès d'acide nitrique (pour détruire le sulfite) de l'alun de fer et du nitrate d'argent N/20 en quantité convenable pour effectuer le dosage du chlore par la méthode de Charpentier-Vohlard. Faire bouillir pour chasser le gaz sulfureux et agglomérer le précipité formé.

Titre après refroidissement.

VI. *Résultats des mesures.* — Ils sont consignés dans le tableau suivant :

Quantités de chloropicrine absorbées en fonction du temps.

	Quantités de chloropicrine fixées en mg. par g. de charbon sec							
	pour le charbon A et les concentrations de				pour le charbon B et les concentrations de			
	50 mg. par litre	5 mg. par litre	0,5 mg. par litre	0,05 mg. par litre	50 mg. par litre	5 mg. par litre	0,5 mg. par litre	0,05 mg. par litre
Après								
10 minutes ...	563	238	90	4,0	905	495	70	5,5
20 — ...	584	384	157		925	648	151	
30 — ...	614	402	202	12,8	935	674	202	
50 — ...			231				233	
60 — ...			240				269	31,8
90 — ...			270				259	
150 — ...				28,0				48,0
210 — ...				41,0				66,8

VII. *Examen des résultats et conclusions.* — L'examen des résultats conduit à formuler les observations suivantes valables pour les 2 charbons.

1° Pour les concentrations de 50—5 et 0,5 mg. par litre, on a atteint pratiquement la saturation et on remarque que le pouvoir absorbant maximum ne diminue que très lentement avec la concentration : quand celle-ci passe de 100 à 1, le pouvoir absorbant varie de 4 à 1. A 0,05 mg., bien que la saturation n'ait pas été atteinte, on peut dire que le pouvoir absorbant est encore très important.

2° Les vitesses d'absorption décroissent plus vite que les pouvoirs absorbants en fonction de la concentration. A 50 mg. par litre, par exemple, la saturation est pratiquement atteinte en 10 minutes, alors qu'à 0,5 mg. par litre, la quantité de chloropicrine fixée au bout de ce même temps est inférieure au 3/10 de la saturation.

A la concentration de 0,05 mg. par litre cette décroissance est encore plus marquée (chloropicrine fixée en 10 minutes inférieure au 1/10 de la saturation). L'absorption est très lente et, après 3 h. 30, on est encore loin de la saturation.

En résumé, pouvoir absorbant et vitesses d'absorption varient dans le même sens que la concentration de la chloropicrine dans la phase gazeuse. La variation avec la concentration est très lente dans le cas du pouvoir absorbant et plus rapide en ce qui concerne les vitesses d'absorption.

Je tiens à adresser à MM. Renaud et Courty, mes remerciements les plus vifs pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

N° 70. — Sur l'absorption de la chloropicrine sous très faible concentration par les charbons actifs humides; par R. LOISY.

(26.9.1939.)

On décrit un appareil permettant de réaliser un courant d'air contenant de très faibles quantités de vapeur sous une concentration donnée. On montre que les charbons actifs humides possèdent d'excellentes propriétés absorbantes pour une concentration de chloropicrine inférieure au seuil de sensibilité de ses réactions habituelles.

Nous avons voulu nous rendre compte de la valeur absorbante des charbons actifs humides vis-à-vis de la chloropicrine contenue dans un courant d'air lorsque la concentration de ce produit est inférieure au seuil de sensibilité des diverses réactions utilisées pour sa détection en phase gazeuse (environ 5 mg./m³).

Nature des essais effectués. — L'étude a porté sur 3 charbons actifs industriels préparés par activation à la vapeur d'eau. Pour faire porter l'expérimentation sur toute la gamme des produits préparés par l'industrie, les degrés d'activation ont été choisis : faible pour le premier charbon, moyen pour le deuxième, fort pour le dernier.

La granulation de ces 3 charbons était comprise entre les tamis 8 et 16 de la série de Renard.

Ils ont été amenés, pour l'étude, à leur humidité d'équilibre dans une atmosphère de degré hygrométrique 90, soit 25 0/0 pour le moins activé, 30 0/0 pour l'activation moyenne, 35 0/0 pour le très activé (teneurs en eau évaluées en 0/0 du charbon humide).

Pour l'estimation de leur valeur absorbante, on a procédé pour chacun de ces charbons de la façon suivante : le produit a été disposé dans un tube de verre de manière à réaliser une colonne de 20 mm. de diamètre et 40 mm. de hauteur.

On a fait ensuite traverser cette colonne par un courant d'air d'environ 100 litres/heure (exactement 102) contenant la chloropicrine sous une concentration d'environ 0,5 mg. par m³. Le temps de contact d'un point de la masse gazeuse avec le charbon était donc d'environ 1/2 seconde, ce qui correspond aux conditions d'utilisation des charbons dans la pratique.

Après avoir fait passer le courant gazeux pendant 72 heures, on a dosé la quantité de chloropicrine retenue par le charbon humide.

Appareillage. — Il comprend les éléments suivants (voir schéma) :

1° Un compteur A mesurant le débit du courant de 102 lit./h. ;

2° Un flacon de 10 litres B, contenant 4 litres d'acide sulfurique à 16° B. Le courant d'air, en barbotant dans cet acide, prend un degré hygrométrique voisin de 90 ;

3° Un thermostat C, contenant de l'eau maintenue au 1/10 de degré à la température de 24°,5. Dans cette eau, est plongé un barboteur D, contenant des billes de verre et rempli de chloropicrine. Un courant d'air de 290 cm³/heure, de débit contrôlé par le débitmètre E₁ et réglé par le barboteur à SO₄H₂, F₁, vient se saturer de chloropicrine en D après avoir pris la température de 24°,5 dans le serpentín G. Une fois saturé de chloropicrine, ce courant d'air vient se mêler au courant de 102 litres/heure en passant dans un flacon H₁ rempli d'anneaux de Raschig.

4° Le courant gazeux est ensuite divisé en deux parties. La première vient se débarrasser de la chloropicrine dans une fontaine de 5 litres, J₁, remplie de charbon à l'humidité d'équilibre dans une atmosphère de degré hygrométrique 90.

La deuxième, d'un débit de 1,45 litre/heure, traverse un barboteur à mercure F₂, puis un débitmètre E₂. Les deux courants viennent ensuite se mélanger sur les anneaux du flacon H₂ ;

5° Une seconde réduction de concentration se fait de la même

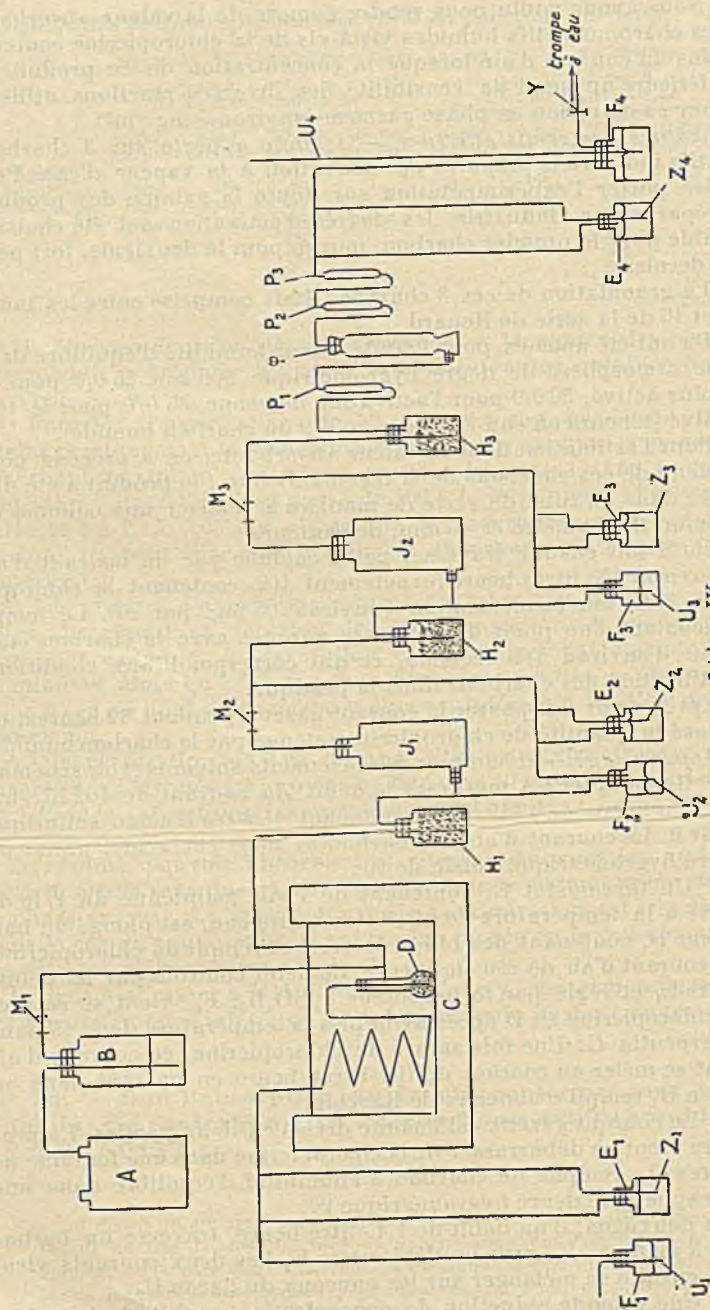


Schéma IV

manière par la fontaine de 5 litres J_2 , le barboteur F_3 , le débitmètre E_3 (débit : 8,3 litres/heure) et le flacon H_3 ;

6° Après tous ces traitements, le courant gazeux doit posséder la concentration voulue en chloropicrine. Il passe sur la colonne de charbon humide décrite plus haut.

Pour s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil, on dispose à la suite du charbon humide P_1 une colonne φ de soude pour dessécher l'air, 2 absorbeurs P_2 et P_3 contenant chacun une colonne de charbon sec de 12 mm. de diamètre et 90 mm. de hauteur.

Le dosage de la chloropicrine dans les 3 colonnes de charbon permet de vérifier si la teneur en chloropicrine du courant d'air possède bien la valeur prévue.

Après tous ces absorbeurs, le courant d'air se rend à un débitmètre E_4 et enfin, à une trompe à eau, par l'intermédiaire du flacon régulateur de débit F_4 contenant du mercure.

Réglage des débitmètres. — 1° Le débit en E_4 se règle en enfonçant plus ou moins dans le mercure le tube de rentrée d'air U_4 du flacon F_4 . La pince à vis Y est réglée de façon qu'il y ait toujours une rentrée d'air par U_4 , et de façon également, que cette rentrée d'air ne provoque pas un barbotage trop tumultueux dans le flacon F_4 .

2° Les débits en E_1 , E_2 , E_3 sont réglés en enfonçant plus ou moins dans le liquide les tubes U_1 , U_2 , U_3 , des barboteurs E_1 , E_2 , E_3 .

Pour assurer le fonctionnement de ces dispositifs, on avait interposé en M_1 , M_2 , M_3 des tubes capillaires créant des dépressions suffisantes.

D'autre part, les extrémités Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 des tubes des débitmètres avaient été étirées en fines pointes de manière à amortir les mouvements des colonnes de liquide.

Résultats obtenus. — La tension de vapeur saturante de la chloropicrine à 24°,5 correspond à une concentration de 164 g. par m³. Le facteur de réduction de la concentration était de :

$$\frac{0,29 \times 1,45 \times 8,3}{102_3} = 3,5 \times 10^{-6}$$

La concentration finale théorique était donc de :

$$164 \times 3,5 \times 10^{-6} = 5,75 \times 10^{-4} \text{ g. par m}^3.$$

Or, on a trouvé dans les 3 essais d'absorption par les charbons humides les chiffres suivants :

$$6,35 \times 10^{-4} \quad 6,55 \times 10^{-4} \quad 5,85 \times 10^{-4}.$$

L'écart maximum avec le chiffre théorique est d'environ 10 0/0.

L'accord peut être considéré comme satisfaisant si l'on remarque que la chloropicrine est vraiment à l'état de traces dans le courant d'air. Sa teneur est, en effet, de 1/2 millionième environ et sa pression partielle est inférieure à 10⁻⁴ mm. de mercure.

Enfin, dans tous les cas, la colonne de charbon humide a arrêté intégralement la chloropicrine. Les charbons humides ont donc d'excellentes propriétés absorbantes pour les très faibles concentrations de chloropicrine contenues dans un courant d'air.

N° 71. — L'influence de l'humidité dans la réaction entre le soufre et l'argent. II^e partie ;
par John William SMITH.

(23.9.1939.)

Les observations exposées précédemment montrant que l'argent n'est pas attaqué par les vapeurs de soufre quand les deux produits sont absolument secs ont été confirmées. Il est suggéré que les résultats contraires, obtenus par M. Taradoire, peuvent être associés avec l'emploi qu'il a fait de solvants organiques pour les nettoyages.

Dans un récent article (1) M. F. Taradoire décrit des expériences dans lesquelles il trouve que le soufre attaque rapidement l'argent, même quand les deux constituants ont été soigneusement séchés avant d'être mis en contact. Comme ce résultat est en contradiction directe avec une observation faite par moi il y a quelques années, il me paraît intéressant à donner quelques détails complémentaires sur la technique employée dans les expériences décrites alors, et d'autres observations qui complètent celles précédemment exposées et qui donnent des raisons possibles pour lesquelles M. Taradoire n'a pas pu réobtenir mes résultats.

Dans les expériences originales, du soufre pur commercial a été soigneusement moulu avec de l'eau, séché, puis redistillé trois fois, la dernière fois sous vide. Le produit était finement pulvérisé dans un mortier d'agate et conservé sous vide dans un dessiccateur jusqu'à son emploi.

On a utilisé une feuille d'argent pur commercial. La surface était grattée avec une lame bien aiguisée et l'échantillon n'était plus ensuite manipulé qu'avec des pinces. L'emploi de liquides organiques pour laver la feuille était délibérément écarté, par suite de la possibilité de dépôt d'un film très fin de graisse ou d'autres impuretés sur la surface.

L'oxyde de phosphore était sublimé à nouveau dans un courant d'oxygène sec et conservé dans de petites ampoules scellées jusqu'à leur emploi.

Le chlorure de calcium était préparé immédiatement avant l'emploi par calcination du produit commercial anhydre; il était ensuite réduit en une poudre grossière.

Le processus adopté pour le séchage séparé de l'argent et du soufre et pour les amener en contact a été décrit dans un article précédent (2).

Dans toutes les expériences précédentes, du verre dur (« Durosil » « Jena red line ») était employé à la fois pour le tube intérieur à parois minces et pour le tube extérieur à parois plus épaisses.

Une répétition récente des expériences précédentes, les a confirmées sous tous les rapports. Toutefois les observations qui suivent peuvent être maintenant exposées.

Dans les tubes originaux, dans lesquels les matières furent séchées au contact d'anhydride phosphorique, on ne peut observer

maintenant aucun signe d'altération, bien que l'argent et le soufre aient été ensemble en présence de chlorure de calcium, l'argent montre une très légère altération après un an, il a été attaqué d'une manière considérable après presque dix ans.

Il a été aussi rapporté précédemment que lorsque le soufre séché et l'argent étaient chauffés dans un tube scellé jusqu'à fusion du soufre, aucune altération n'était observée sur la surface d'argent qui n'était pas immergée dans la masse fondue, mais que l'autre partie semblait avoir été attaquée légèrement. D'autres expériences ont été faites avec un tube dans lequel les produits avaient été séchés pendant trois jours, avant d'être mis en contact. Après une semaine aucun signe d'altération n'était décelable sur l'argent, le soufre et l'anhydride phosphorique dans ce tube ont été chauffés pendant un certain temps à 160° C. Les observations subséquentes montrent qu'une réaction s'est produite entre l'argent et le soufre fondu, le métal étant attaqué dans les régions où il avait été sous la surface du soufre et au point où des gouttes de soufre étaient restées à sa surface. Les autres, cependant, étaient et sont restées tout à fait inattaquées ; il n'y avait aucun signe d'altération générale.

En vue d'expliquer la différence de ces résultats et de ceux donnés par M. Taradoire, des expériences ont été faites récemment avec des produits moins purs et avec des précautions moindres que celles prises dans les essais précédents.

1° On a employé du verre mou à la soude au lieu du verre dur précédent.

2° On s'est servi de fleur de soufre ordinaire au lieu du produit purifié. Quand les produits étaient séchés séparément sur de l'anhydride phosphorique pendant trois jours, avant d'être mis en contact, aucune altération n'a cependant pu être observée.

Dans une autre série d'essais l'anhydride phosphorique purifié a été remplacé par un produit commercial ordinaire connu pour contenir des traces d'oxydes inférieurs, c'était, pense l'auteur, la raison la plus probable de la différence, puisque un tel produit sous l'influence de l'humidité peut libérer des traces de phosphore d'hydrogène, qui peut commencer l'attaque sur l'argent. Après séchage séparé des produits pendant quatre jours et après les avoir tenus en contact pendant un mois aucune trace d'altération n'a pu être observée sur l'argent.

La dernière possibilité de différence peut être dans la manière de préparer l'argent. Des expériences ont été faites pour cela en employant pour nettoyer la surface du métal quelques-unes des méthodes employées par M. Taradoire ; des morceaux d'argent étaient polis avec de la fine poudre d'émeri, ils étaient ensuite soigneusement lavés avec de l'eau. Après avoir enlevé l'eau restante avec du papier filtre, un morceau était lavé avec de l'alcool éthylique (échantillon A), un autre avec du benzène (échantillon B) et un avec de l'éther (échantillon C). Ils étaient séchés à l'air avant l'emploi. Ces échantillons étaient scellés séparément dans des tubes comme auparavant en contact avec de l'anhydride phosphorique et après trois jours les ballons intérieurs contenant du soufre

et encore de l'anhydride phosphorique étaient cassés et l'argent et le soufre étaient mis en contact.

Après deux jours une altération devint perceptible en différents points sur l'échantillon B et après trois jours la même chose était observée sur l'échantillon C. Après dix jours l'attaque sur l'échantillon B était devenue certaine, celle sur l'échantillon C était moins prononcée, mais aussi tout à fait certaine, tandis que le début de l'attaque sur l'échantillon A pouvait à peine être décelée.

Ces comportements étaient très différents de ceux des échantillons qui avaient été seulement nettoyés par grattage, mais l'attaque n'était en aucune manière aussi forte qu'avec des produits non séchés.

Cette observation peut donner l'explication de la différence des résultats de M. Taradoire et des miens. Il est possible que des traces de solvants organiques adhérant à l'argent ou restant dans des interstices capillaires puissent catalyser l'action du soufre, soit en agissant comme solvant pour ce dernier, soit par un mécanisme d'activation. Il paraît plus sûr d'éviter l'emploi de solvants organiques; en tous cas le grattage avec un couteau ne paraît pas introduire d'impuretés qui empêchent la réaction, puisque des échantillons préparés de la même manière, mais non séchés, montrent une attaque rapide au contact du soufre.

On peut remarquer que les expériences de Chavastelon (3) citées par M. Taradoire ne permettent guère de conclusions.

D'après sa brève description, il paraît avoir observé que contrairement aux produits humides, le soufre et l'argent séchés n'entrent pas en réaction quand ils étaient maintenus à une certaine distance l'un de l'autre, mais que la réaction avait lieu quand ils étaient amenés en contact véritable. Sa méthode pour sécher les échantillons n'était toutefois pas du tout rigoureuse puisque les tubes étaient seulement fermés par un bouchon paraffiné et non pas scellés, tandis que son produit desséchant : l'acide métaphosphorique, est un produit desséchant plutôt incertain.

Finalement, on peut aussi mentionner que les réactions entre le cuivre et les vapeurs de soufre, en l'absence d'air et à température ambiante et entre le bioxyde de manganèse et les vapeurs de soufre à environ 270° sont retardées par l'absence d'humidité, mais que dans les conditions expérimentales jusqu'ici obtenues elles ne sont pas complètement arrêtées. Les détails de ces recherches seront publiés ailleurs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. chim.* (5), 1939, 6, 1249.
 (2) J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 860.
 (3) CHAVASTELON, *C. R.*, 1923, 171, 1217.

N° 72. — La constitution moléculaire
d'après le volume moléculaire ;
par Raymond LAUTIE.

(1.10.1939.)

L'architecture moléculaire et l'association moléculaire peuvent être trouvées et discutées assez simplement, à partir d'une formule de l'auteur :

$$\log (V - V_0) = A - B/T + C. \log (T) + D.T$$

reliant le volume moléculaire (V) à la température absolue T.

La densité du corps pur liquide D, inverse du volume spécifique (v), en équilibre thermodynamique avec la vapeur de densité (d), est une fonction décroissante de la température absolue T, depuis la valeur maxima D_0 , relative au zéro absolu, jusqu'à la valeur minima D_c , se rapportant à la température critique T_c . Tout le monde connaît la relation linéaire célèbre de Cailletet-Mathias :

$$\frac{D + d}{2} = D_0/2 - a.T \quad (1)$$

Il semble cependant que dans plusieurs cas, le diamètre des densités ne soit pas exactement rectiligne, mais plutôt une fonction du second degré en T. Plus correctement $\frac{(D + d)}{2}$ expérimental est supérieur au $\frac{(D + d)}{2}$ théorique, vers le zéro absolu, et inférieur, vers le point critique. En particulier, dans ce dernier cas, le diamètre s'incurve subitement vers les abscisses, *très près* du domaine critique. Quelle que soit la différence constatée, la loi très simple de Mathias représente suffisamment bien, pour la pratique, l'ensemble des phénomènes et permet même de calculer une valeur assez correcte de la densité critique.

Il existe un autre type de formule, moins simple mais plus satisfaisant :

$$D - d = K.(T_c - T)^x \quad (2)$$

avec (x) toujours inférieur à l'unité. Pour les liquides normaux je trouve :

$$0,25 \leq x \leq 0,35.$$

Juepter (1913) adopte (0,33). J'admets avec Sugden (1927), le nombre voisin (0,30). Si l'on recherche une grande précision, il faut déterminer pour chaque liquide, la valeur vraie de (x) et ne pas se contenter de la valeur moyenne (0,30).

Les résultats précédents montrent nettement que, dans un large intervalle de températures, on ne peut utiliser la relation linéair_e

en T, de la densité ou de son inverse, comme faisait Mendeleeff.

La formule (2) peut aussi s'écrire au voisinage ou au-dessous de la température absolue d'ébullition T_e :

$$V = V_0 / (T_e - T)^x \quad (2 \text{ bis})$$

en désignant par V le volume moléculaire — ($V = M \cdot v$).

L'expérience me montre que (x) s'écarte d'autant plus de (0,3) ou est moins constant, que le liquide est plus associé. Sugden a constaté que V_0 est additif. Les incréments de cette somme caractérisent les atomes et les liaisons. L'isomérisie a peu d'influence, mais il est bon d'en tenir compte. Je remarque assez fréquemment que V_0 est à peu près la moyenne des volumes moléculaires du liquide et de son solide. Cette constatation, comme d'ailleurs la règle d'additivité, n'est valable que pour les liquides normaux.

Rankine (1849) donne la relation logarithmique :

$$\log(V) = -A + B \cdot T - C/T. \quad (3)$$

Malgré ses trois constantes, (3) n'est pas supérieure à la relation linéaire de Mendeleeff. Il est de beaucoup préférable d'utiliser celle de Mallet et Friedrich (1902) (*).

$$(V) = A - B \cdot \log(D - T) \quad (4)$$

où (D) me paraît voisin de la température absolue critique, ou mieux, celle un peu plus compliquée, de Barbulescu (1932) :

$$\log(V) = A/(T_e - T) - B \cdot \log(T_e - T) - C \cdot (T_e - T + K) \quad (5)$$

Je pourrais citer encore bien d'autres formules (comme celles de Mills) qui présentent un intérêt réel ; mais ceci allongerait trop ce rapide historique.

L'expérience m'a conduit à la relation logarithmique très générale, d'une bonne précision dans les conditions ordinaires :

$$\log(V - V_0) = A - B/T + C \cdot \log(T) + D \cdot T \quad (6)$$

et qui peut se réduire, au voisinage et au-dessous de T_e , à :

$$\log(V - V_0) = A - B/T. \quad (6 \text{ bis})$$

Cette dernière expression est bien vérifiée, et souvent même hors du domaine qu'il lui est imposé, malgré sa simplicité. Le volume limite V_0 représente le volume qu'occuperaient les N molécules du corps liquide, s'il pouvait exister dans cet état au zéro absolu et si la relation précédente restait encore correcte, ce qui ne paraît pas très rigoureux.

Le volume limite V_0 jouit de propriétés additives caractéris-

(*) Ce qui est en accord avec ma formule de fluidité

$$\phi = A - B \cdot \log(D - T).$$

tiques des atomes, des liaisons et des isoméries, etc... En accord, avec mes résultats sur les autres propriétés physiques des liquides, je pose que l'incrément de la simple liaison carbo-carbonée est nulle. Pour simplifier les calculs, j'admets même que toutes les simples liaisons sont nulles :

Voici quelques incréments :

C = 8,78	H = 4,31	Cl = 19,15	Br = 24,75	I = 32,05
CH ₂ = 17,40	(CO ₂) acide = 26,00	(CO) cétone = 17,39		
(O) éther oxyde = 8,61	isomérie de position = 0,60			

Voici quelques exemples :

	<i>n</i> C ₃ H ₁₂	<i>n</i> C ₆ H ₁₄	<i>n</i> C ₇ H ₁₆	<i>n</i> C ₈ H ₁₈	<i>is</i> C ₃ H ₁₂	<i>is</i> C ₆ H ₁₄	<i>is</i> C ₇ H ₁₆
V calc.	95,62	113,02	130,42	147,82	96,22	113,62	131,02
V expé.	96,0	113,0	130,4	148,1	96,5	113,0	130,9

Les quelques résultats que je donne ici sont très bons. Pour l'ensemble de mes recherches que je ne reproduis pas, pour ne pas allonger le texte, et qui porte sur 7 paraffines, 5 éthyléniques, 6 benzéniques, 10 chloroorganiques, y compris le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, 7 bromoorganiques, 7 iodoorganiques, 5 cétones, 5 éthers oxydes, 3 aldéhydes, 3 acides, 15 esters, la précision est meilleure que 2 0/0 et très souvent que 1 0/0, en exceptant l'acide formique, l'acide acétique, et l'aldéhyde formique, c'est-à-dire les corps trop polymérisés. En particulier, le benzène apparaît ici, comme constitué par un noyau hexacarboné, à trois doubles liaisons éthyléniques, conformément au schéma de Kékulé.

Si l'on ne tient pas compte de l'additivité de V_0 , la formule (6 bis) s'applique encore à certains gaz liquéfiés, tel que l'anhydride carbonique, ou à des éléments liquides, tel que le brome. Elle est donc suffisamment générale.

La constante (B) n'est pas quelconque. Je la trouve, à peu près, proportionnelle à la température absolue d'ébullition :

$$B/T_e = 1,15 \text{ (environ).}$$

Par comparaison avec la formule logarithmique des tensions de vapeur, déduite de la thermodynamique, j'arrive, au-dessous de T_e , à :

$$p = K.(V - V_0)^x \quad \text{ou} \quad \frac{dV}{V - V_0} = \frac{1}{x} \cdot \frac{dp}{p} \quad (9)$$

L'expérience me montre que (x) reste voisin de 9/2. De plus, j'ai antérieurement établi pour les chaleurs latentes moléculaires de vaporisation que $L_0/L_e = 1,10$ environ. En supplément, d'après Trouton, $L_e/T_e = 22$, environ. Donc, $B/T_e = 1,17$, nombre très voisin du résultat expérimental précédent : 1,15. Je peux dire aussi que (B) est proportionnelle à la chaleur latente moléculaire de vaporisation. Dans le cas général, j'ai donc :

$$\log (V - V_0) = A - \frac{L_0}{20,58, T} + C \cdot \log (T) + D \cdot T \quad (10)$$

Avec les liquides polymérisés, je constate que (x) est inférieur à $9/2$; que B/T_c s'écarte de 1,15 et même parfois que (B) n'est pas constant, mais varie avec la température. Autrement dit, pour de pareils liquides, *simultanément*, l'additivité de V_0 , et les deux relations (x) = $9/2$ et $B/T_c = 1,15$ ne sont pas satisfaisantes. Donc la relation proposée permet de déceler nettement l'association.

Le volume critique V_c est proportionnel à V_0 . J'ai, à peu près, $V_c/V_0 = 3,2$. Il en résulte que l'additivité de V_0 entraîne celle de V_c et réciproquement. En première approximation, V_0 est la moyenne des volumes du liquide et du solide au point de fusion.

Conclusion. — La formule proposée, même sous sa forme simplifiée, permet d'approfondir la constitution moléculaire d'un liquide pur, et le degré d'association. Ces deux considérations mises à part, malgré leur grand intérêt, elle relie le volume à la température et même à la tension de vapeur, avec une précision qui peut être très grande.

(Institut Chimique de Montpellier.)

N° 73. — Considérations complémentaires sur les isotopes naturels; par Raymond LAUTIÉ.

(1.10.1939.)

La relation isotopique ($P = Z + 2 \cdot x$), entre le poids atomique P de l'isotope et son numéro atomique Z , est satisfaite à 24,2 0/0 près, dans le cas général; à 5,2 0/0 près, par les isotopes d'abondance égale ou supérieure à 23 0/0; à 4,7 0/0 près, par les isotopes de poids atomique maximum; à 4,8 0/0 près, par les isotopes d'abondance maxima dans l'élément. Les isotopes de poids pair sont les plus abondants et les plus nombreux dans l'élément et surtout dans la nature.

Soit l'isotope naturel non radioactif de poids atomique P (nombre pratiquement entier) et de numéro atomique Z . J'ai démontré (R. Lautié, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 696; 1939, 6, 387 et 678) la relation :

$$P = Z + 2 \cdot x \quad [1]$$

où (x) est un nombre entier positif, plutôt impair.

Sur les 273 isotopes naturels connus des 83 éléments naturels *peu ou pas radioactifs* isolés aujourd'hui, parmi les 92 possibles, *elle est confirmée 207 fois et infirmée 66, soit une précision de 24,2 0/0*. Sous cette constatation brutale, elle paraît certes traduire un résultat physique indéniable, mais être assez peu précise. Il importait donc de voir les causes de son imperfection. Le mémoire actuel a pour but de délimiter son domaine de validité.

A priori, on doit avoir autant de Z pairs qu'impairs, à une unité près. Sur les 83 Z connus, 43 sont pairs et 40 impairs. L'avantage des Z pairs est faible. D'après ma règle, aux P impairs correspondent des Z impairs; aux P pairs des Z pairs. Aussi, dans une verticale de ma classification des éléments libres correspondants, les P et les Z sont simultanément ou tous pairs, ou tous impairs. On s'attendrait à trouver autant de P impairs que pairs. Ceci n'est pas vérifié. J'ai 116 P impairs contre 157 P. pairs. *L'avantage est fort net en faveur des poids atomiques pairs.* Les poids P, qui vont de 1 à 238 inclus, peuvent être écrits :

$$P = 4y \text{ ou } (4y + 1) \text{ ou } (4y + 2) \text{ ou } (4y + 3)$$

avec le nombre entier positif (y) susceptible d'être nul.

La répartition générale se fait ainsi :

$$\begin{array}{l} 157 \text{ P } \left\{ \begin{array}{l} P = 4y \rightarrow 78 \\ P = 4y + 2 \rightarrow 79 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 116 \text{ P } \left\{ \begin{array}{l} P = 4y + 1 \rightarrow 60 \\ P = 4y + 3 \rightarrow 56 \end{array} \right. \\ \text{pairs} \\ \text{impairs} \end{array}$$

J'ai sensiblement égalité entre $(4y)$ et $(4y + 2)$ et entre $(4y + 1)$ et $(4y + 3)$. L'avantage des P pairs apparaît plus nettement encore, si j'envisage non plus les nombres mais les abondances dans l'élément et surtout dans la nature. Ce sont en effet les principaux constituants de l'air, de la cellule vivante, de l'écorce terrestre, du nifé central, des météorites. Dans ces cas, j'observe que $P = 4y$ l'emporte de beaucoup sur $P = 4y + 2$ et *a fortiori* sur les P impairs. La loi d'Otto (1938) ou loi du 4, qui permet de regarder de tels isotopes stables comme des condensations de noyaux d'hélium, tient en fait à l'abondance isotopique. Les éléments à Z pairs ont le plus d'isotopes. Ceux à Z impairs en ont un seul ou deux et exceptionnellement trois. *J'ai 213 isotopes à Z pairs et 60 isotopes à Z impairs.* Les exceptions à ma règle proviennent plutôt des Z pairs. *Sur 66 exceptions, seulement 6 proviennent de Z impairs et 60 des Z pairs, ce qui conduit à une vérification de ma règle à 10 0/0 près avec les isotopes des Z impairs, et à 28,1 0/0 près avec les isotopes des Z pairs.*

Parmi les divers isotopes P du même élément Z, je considère plus particulièrement :

- 1° l'isotope de poids atomique P_1 minimum;
- 2° l'isotope de poids atomique P_2 et d'abondance maxima;
- 3° l'isotope de poids atomique P_3 maximum.

J'ai déjà montré qu'on avait souvent les cas particuliers $P_1 = P_2 = P_3$ ou $P_1 = P_2$ ou $P_2 = P_3$. Les P_3 vérifient ma règle à 4,7 0/0 près; les P_2 à 4,8 0/0 et les P_1 à 19 0/0 environ. L'ensemble (P_1, P_2, P_3) , où dans les cas particuliers $P_1 = P_2 = P_3$; $P_1 = P_2$; $P_2 = P_3$, je compte P_1, P_3 ou P_1 ou P_3 comme étant P_2 , est riche de 162 isotopes, soit du 59,7 0/0, et satisfait ma règle 153 fois et l'infirmé 9 fois (précision du groupe : 5,5 0/0). Certes les isotopes P_2 d'abondance maxima, correspondant donc à une grande stabilité atomique dans les conditions mécaniques et d'évolution de la matière, actuelles, la suivent correctement; mais des isotopes P_3 et P_1 très peu abon-

dants, d'autres isotopes P et des isotopes radioactifs à « vie moyenne » très courte, tous envisageables comme bien moins stables que les P_2 , lui obéissent parfois aussi bien, sinon mieux. C'est bien le cas des P_3 qui représentent le maximum d'accumulation possible de neutrons dans un système mécanique à Z électrons. Pour les P_1 , la précision est moins grande; mais cependant une partie de ces remarques subsiste et permet les mêmes conclusions. Indépendamment de toute théorie, je peux dire que les équilibres atomiques stables doivent satisfaire, le plus souvent, ma formule isotopique qui cependant ne les caractérise pas. Les exceptions proviennent surtout des P pairs d'abondance faible, autre que P_1 et P_3 .

La répartition des 83 P_2 est la suivante :

$$\begin{array}{l}
 41 P_2 \left\{ \begin{array}{l} P_2 = 4\gamma \quad \rightarrow 25 \\ P_2 = 4\gamma + 2 \rightarrow 16 \end{array} \right. \quad \text{pairs} \quad \begin{array}{l} 42 P_2 \left\{ \begin{array}{l} P_2 = 4\gamma + 1 \rightarrow 19 \\ P_2 = 4\gamma + 3 \rightarrow 23 \end{array} \right. \quad \text{impairs}
 \end{array}$$

En raison de l'égalité suffisamment approchée des Z pairs et impairs, et à cause de ma règle, j'ai autant de P_2 impairs que pairs. Les $P_2 = 4\gamma$ ont une légère prédominance numérique; mais si je tiens compte des abondances soit dans l'élément, soit dans la nature, ils l'emportent alors largement sur tous les autres groupes, surtout dans le dernier cas. Les 60 exceptions pour les Z pairs (sur 66), n'infirmant pas ces résultats sur P_2 , car il s'agit d'isotopes P, autres que P_2 , et d'abondance inférieure à 23 0/0.

Il m'a paru nécessaire, après ces premiers résultats et pour mieux approfondir ma règle, de classer les divers isotopes P en fonction de leur abondance dans l'élément. Pour les P_2 , cette abondance égale ou dépasse 23 0/0, assez souvent 50 0/0.

J'ai dressé les deux tableaux d'abondance qui suivent :

TABLEAU I.

Cases.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Abondance. {	0 à 10 0/0	10 à 20 0/0	20 à 23 0/0	23 à 30 0/0	30 à 40 0/0	40 à 50 0/0	50 à 60 0/0	60 à 70 0/0	70 à 80 0/0	80 à 90 0/0	90 à 100 0/0
+.....	71	22	11	21	16	6	8	5	6	5	36
-.....	32	21	8	2	1	0	0	0	0	0	2
Total des isotopes...	103	43	19	23	17	6	8	5	6	5	38

TABLEAU II.

Cases.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Abondance..... {	0 à 1 0/0	1 à 2 0/0	2 à 3 0/0	3 à 4 0/0	4 à 5 0/0	5 à 6 0/0	6 à 7 0/0	7 à 8 0/0	8 à 9 0/0	9 à 10 0/0
+.....	28	8	4	4	5	4	7	1	3	7
-.....	13	3	1	0	1	3	2	4	1	4
Total des isotopes.	41	11	5	4	6	7	9	5	4	11

Le signe (+) se rapporte aux isotopes P qui suivent ma règle; le signe (—) à ceux qui l'infirmement. Dans le tableau 1, la case 1, d'abondance minima (0 à 10 0/0) concentre le plus d'isotopes (103 sur 273), suivie d'assez loin par la case 2, d'abondance plus grande. A elles deux, elles réunissent 53 exceptions sur les 66, soit le 80 0/0 environ. L'ensemble des cases 3 et 4 vient ensuite avec au total, 42 isotopes et 10 exceptions. La case 11, d'abondance maxima (90 à 100 0/0) n'arrive qu'après, avec 36 isotopes et 2 exceptions seulement mais très importantes, le glucinium et l'azote. La case secondaire 4 n'a que deux exceptions: le xénon et le dysprosium, et la case 5, qu'une exception: le platine. Les cases 6, 7, 8, 9 et 10, très peu riches en isotopes et dont les nombres sont presque égaux, n'admettent pas d'exception. Dans le tableau II, j'étudie en détail, la case 1 du tableau 1 (abondance de 0 à 1 0/0) où s'accumule une poussière d'isotopes. Sa case 1 (0 à 1 0/0) est nettement la plus riche et certainement s'enrichira encore. Les autres cases ont, *grosso modo*, le même nombre d'isotopes.

Je constate que 108 isotopes (soit le 39,5 0/0) ont une abondance égale ou supérieure à 25 0/0. A 3 exceptions près (molybdène, cadmium, gadolinium), les P_2 sont parmi eux. D'autre part, 5 isotopes seulement ne suivent pas ma relation (Gl, N, Pt, Xe, Dy). Donc à 4,6 0/0 près, cette dernière est satisfaite par les 108 isotopes précédents. Je peux aller plus loin et arriver ainsi au nouveau résultat plus intéressant:

A 5 0/0 près, les 115 isotopes (soit le 42,1 0/0), dont l'abondance égale ou dépasse 23 0/0, satisfont ma règle isotopique. Les 6 exceptions, sur les 66 du cas général, sont: Gl, N, Pt, Xe, Dy et Er. Les 83 P_2 sont compris dans ces 115 isotopes, parce que leur abondance égale ou dépasse 23 0/0. Il est manifeste que les isotopes d'abondance suffisante et par conséquent assez stables ou très stables, obéissent à ma relation, avec une précision satisfaisante. Les 60 exceptions restant encore sur le total général de 66, se trouvent dans le groupe des 158 isotopes d'abondance inférieure à 23 0/0. Alors que dans le premier groupe, j'ai 5,2 0/0 d'exceptions; dans ce dernier, j'arrive à 39,2 0/0.

L'ensemble (P_1, P_0) qui vaut 79, avec 37 P_1 et 42 P_3 dont 7 P_1 et 2 P_3 exceptionnels, donne, pour des abondances au-dessous de 23 0/0, la somme de 67, avec 33 P_1 et 34 P_3 dont 7 P_1 et 2 P_3 exceptionnels. Autrement dit, dans le dernier groupe, subsiste la majeure partie de l'ensemble (P_1, P_3), avec toutes ses exceptions.

Pour résumer, le premier groupe (abondance ≥ 23 0/0) comprend 83 P_2 ; 4 P_1 ; 8 P_3 et 20 P quelconques, soit 115 isotopes (42,1 0/0) donnant 6 exceptions dues à 4 P_2 et 2 P quelconques, mais non à des P_3 . Le second groupe (abondance < 23 0/0) comprend 33 P_1 ; 34 P_3 et 91 P quelconques, soit 158 isotopes (57,9 0/0) n'admettant aucun P_2 et donnant 60 exceptions dues à 51 P quelconques, 7 P_1 et 2 P_3 . Ainsi 91 0/0 environ de toutes les exceptions sont fournis par les isotopes d'abondance plus faible que 23 0/0, tous d'ordre atomique pair, car je rappelle que les exceptions éliminées, parce que l'abondance dépassait 23 0/0, proviennent exclusivement de Z impairs.

CONCLUSIONS.

1° Conformément à la probabilité, il y a pratiquement autant de numéros atomiques Z pairs qu'impairs pour les 83 éléments naturels connus sur les 92 possibles actuellement. Peut-être faudra-t-il bientôt y ajouter le séquanium $Z=93$.

2° Pour les 273 isotopes naturels connus de ces 83 éléments, *non radioactifs* dont les poids atomiques P sont des nombres entiers échelonnés de 1 à 238 et dont la répartition est de 60 isotopes d'ordre atomique impair contre 213 isotopes d'ordre atomique pair, la règle :

$$P = Z + 2.x$$

(où x est un nombre entier positif, plutôt impair), est vérifiée 207 fois, soit à 24,2 0/0 près. Les Z impairs, tous à très peu d'isotopes, lui obéissent beaucoup mieux que les Z pairs, en général beaucoup plus riches en isotopes. Sur les 66 exceptions, 60 sont dues à des Z pairs, ce qui fait une précision de 28,1 0/0 dans le cas des 213 P des 43 Z pairs et de 10 0/0 pour les 60 P des 40 Z impairs.

3° Il y a 157 P pairs et 116 P impairs. Cette nette prédominance des P pairs est largement accrue si l'on considère les abondances dans les éléments qu'ils constituent et surtout dans la nature (cellule vivante, air, écorce terrestre, nifé central, météorites). Dans ces cas, on peut même préciser que ce sont les P multiples de quatre qui l'emportent largement, comme si l'atome était une condensation de noyaux d'hélium.

4° Les isotopes dont l'abondance égale ou dépasse 23 0/0 (115 sur les 273, soit le 42,1 0/0) suivent ma règle isotopique à 5,2 0/0 près (109 sur les 115). Les 6 exceptions sont les seules 6 exceptions des isotopes à Z impairs.

5° Comme cas particulier de la remarque précédente, les P_2 d'abondance maxima, obéissent à ma règle (79 sur 83, soit du 4,8 0/0) parce que leur abondance n'est jamais inférieure à 23 0/0.

6° Ma règle est correcte pour les P_3 à 4,7 0/0 près et pour les P_1 , à 19 0/0 près environ, malgré qu'ils soient le plus souvent d'une abondance plus faible que 23 0/0.

7° Certes, ma règle isotopique s'applique à des isotopes peu abondants, rares ou fragiles, radioactifs à « vie brève », mais il est manifeste qu'elle est surtout correcte pour ceux d'abondance suffisante ou de « vie moyenne » assez importante ou longue. Donc, *si elle ne caractérise pas les équilibres atomiques stables* (et que ceux-ci), par contre, *elle est surtout vérifiée* dans les cas où la stabilité des noyaux atomiques est grande et par conséquent, par les principaux constituants du monde (l'azote à part). Elle apparaît alors, dans les cas les plus fréquents, comme une condition nécessaire pour traduire un édifice atomique suffisamment stable.

8° Si deux P_2 admettent une différence pondérable de 4, la différence des numéros atomiques égale deux. L'inverse n'est pas forcément vrai. Ces cas rappellent la désintégration radioactive avec émission de noyaux d'hélium.

(Institut Chimique de Montpellier).

**N° 74. — Sur l'obtention de sels de cuivre ;
par Raymond LAUTIÉ et Suzanne LAUTIÉ.**

(26.10.1939.)

Les auteurs obtiennent d'une part, le chlorure cuivrique par oxydation du cuivre par l'air en milieu chlorhydrique, avec catalyse initiale au chlorure cuivrique à chaud ; par électrolyse avec déplacement lent de l'électrolyte chlorhydrique vers l'anode en cuivre ; par l'oxychlorure de chaux ; d'autre part, l'acétate cuivrique par action d'acétates sur le chlorure cuivrique ; par oxydation en présence du cuivre, de l'aldéhyde ou de l'alcool ; enfin à partir de l'éthylène et du cuivre.

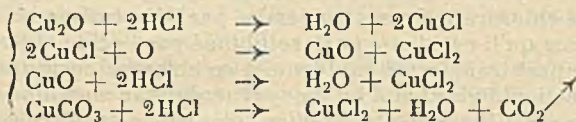
Dans un mémoire antérieur, un de nous (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1243) a indiqué surtout diverses méthodes d'obtention du sulfate et de l'acétate cuivrique. Nous complétons ici ou précisons certains de ces premiers résultats. En particulier, le chlorure cuivrique présente, selon nous, une grande utilité en agriculture et surtout en viticulture. Aussi indiquons-nous quelques procédés pratiques de fabrication de ce sel.

La méthode électrique déjà proposée par l'un de nous pour le sulfate de cuivre, par déplacement lent et continu du liquide électrique de la cathode vers l'anode en cuivre, s'applique encore, moyennant de légères modifications de détails qui ne change en rien le principe. La solution électrolytique mobile est ici de l'acide chlorhydrique plus ou moins étendu suivant la constitution du bac et le rendement électrochimique accepté, débouchant dans le domaine catodique. La cathode est par exemple, en charbon et placée de façon que le dégagement gazeux d'hydrogène traverse le moins possible de liquide et n'envahisse pas le domaine anodique. Pour cette dernière partie du montage, l'ancien appareil convient. L'anode est le cuivre à chlorurer, posé de préférence au fond du bac. Le chlorure cuivreux engendré par l'électrolyse ne se dépose pas parce qu'il est d'une part solubilisé par l'acide chlorhydrique, d'autre part transformé rapidement en chlorure cuivrique soluble, par injection d'air chaud ou d'oxygène, dans le domaine anodique. Comme ces dégagements d'air ou d'oxygène et d'hydrogène tendent à troubler le déplacement liquide et à acheminer des ions cuivriques vers la cathode où ils précipiteraient, les deux domaines anodique et cathodique sont rendus distincts. Ainsi le cuivre ne se trouve pas sous la cathode, mais à l'écart, grâce à une séparation isolante qui divise le fond du bac électrolytique en deux parties et dont la hauteur nettement inférieure à celle du liquide, dépasse cependant celle du cuivre fondu ou entassé brutalement. Au voisinage de la surface liquide, plonge plus bas que l'extrémité supérieure de la séparation précédente, dont elle est assez voisine du côté cathodique, une chicane isolante. Entre les deux séparations isolantes, existe donc un certain espace libre pour le passage du liquide sans résistance trop grande, mais que l'air ou l'oxygène

injecté au voisinage du cuivre, ne peut franchir puisqu'il remonte en surface sans rien rencontrer. Il en est d'ailleurs de même et pour des raisons analogues, avec l'hydrogène, dans l'espace cathodique. Par l'artifice des deux chicanes précédentes, tout mouvement nuisible du liquide est pratiquement évité et le rendement électrochimique est bon parce qu'il n'y a aucun dégagement gazeux anodique et aucune réduction du chlorure cuivrique par l'hydrogène cathodique.

Il est évident que nous pouvons utiliser aussi le montage à oxydation directe par l'air ou l'oxygène sans recourir à l'électricité, suivant la technique déjà signalée, à condition d'opérer dès le début en présence de chlorure cuivrique dont nous avons défini le rôle catalytique. La solution chlorhydrique suffisamment acide, contient initialement au moins 50 g. de chlorure cuivrique par litre. Le brassage par l'air ou l'oxygène injecté, la pression et l'élévation de température, accélèrent vivement la réaction. Nous pouvons nous servir d'autres catalyseurs tels que le chlorure ferreux ou ferrique; mais alors il faut les éliminer par cristallisation, ce qui peut être compliqué industriellement.

L'électrolyse avec anode de cuivre, d'halogénures alcalins ou alcalino-terreux, surtout le chlorure de sodium ou de calcium, permet d'atteindre directement l'oxyde cuivreux hydraté, mélangé parfois à quelque peu d'oxychlorures cuivreux hydratés, l'électrolyte étant le plus souvent, régénéré en totalité. Un de nous a indiqué qu'on avait alors un produit floconneux, difficile à laver et par suite à bien sécher. Il est nettement moins colloïdal, plus dense et par ce fait plus lavable, par vieillissement ou mieux par injection de gaz carbonique ou même d'air ou du mélange des deux gaz. Quelle que soit la méthode employée, les hydrates ou les carbonates de cuivre, après un lavage abondant, sont traités par l'acide chlorhydrique concentré tout en injectant l'air ou l'oxygène chaud si on ne l'a pas fait précédemment. Les quatre réactions schématiques ci-dessous peuvent avoir lieu suivant les cas :



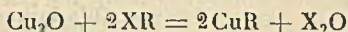
En définitive, nous tendons toujours vers une solution concentrée de chlorure cuivrique dont par évaporation ou refroidissement, nous éliminons le sel cherché.

L'oxychlorure de chaux est un oxydant du chlorure cuivreux et de l'oxyde cuivreux, surtout à chaud (et même du cuivre et du sulfure de cuivre); mais nous obtenons ainsi un mélange assez complexe d'oxychlorures cuivriques, de chlorures cuivrique et de calcium, d'où il est assez coûteux d'isoler le chlorure cuivrique pur. Il est vrai que de tels mélanges sont utilisables, moyennant quelques précautions, en agriculture (particulièrement celui dérivé de l'oxydation du sulfure).

Une fois en possession du chlorure cuivrique, il nous est pos-

sible de produire d'autres sels de cuivre, par exemple l'acétate, par attaque avec les acétates alcalins, alcalino-terreux ou mieux de plomb. La production de sels organiques de cuivre peut encore avoir lieu différemment. D'abord, un acide organique, en présence ou non d'oxygène ou d'air, se combine en général, dès la température ordinaire, avec les oxydes ou les hydrates cuivreux et cuivriques, ou les carbonates de cuivre. Nous pouvons remplacer aussi l'acide par l'aldéhyde et même l'alcool, dans certaines conditions. C'est par exemple le cas de l'aldéhyde formique avec l'oxyde cuivreux ou cuivrique, en présence d'air chaud et au besoin de chlorure cuivrique comme catalyseur. Le cuivre, au contact de ce même catalyseur, donne par oxydation par l'air chaud, avec l'aldéhyde, le sel organique cuivrique correspondant. Avec l'alcool, le résultat est analogue; mais l'élévation de température apparaît plus nécessaire. En conséquence, l'acétate de cuivre par exemple, peut être obtenu à température convenable, directement par injection d'air ou d'oxygène, dans une solution, catalysée au chlorure cuivrique, d'alcools dénaturés ou de mauvais goût, de vinaigres ou de vins de mauvaise qualité, contenue dans l'appareil déjà décrit pour le sulfate de cuivre et en contact avec des déchets de cuivre. Il convient alors de filtrer le liquide riche en acétate avant la cristallition.

Une méthode assez intéressante due à Recoura, pourrait être utilisée mais elle s'avère trop coûteuse dans beaucoup de cas :



où R est le radical acide convenable et X celui de l'alcool XOH. Cette réaction qui serait plus intéressante pour la production de dérivés cuivreux et d'éthers oxydes, marche bien dès que la température est suffisante, *aussi convient-il que l'ester XR ait un point d'ébullition assez élevé et supérieur à celui de l'éther oxyde qui est éliminé par distillation*. Dans ces conditions, les esters sulfuriques conviennent bien. Par exemple le sulfate neutre d'éthyle qui peut provenir de l'éthylène et de l'acide sulfurique, fournit alors deux produits intéressants : le sulfate de cuivre et l'éther ordinaire, utilisable en particulier comme carburant d'addition pour relever l'indice d'octane. Avec certains esters, comme l'acétate d'éthyle, les résultats sont les mêmes. Certains catalyseurs accélèrent la réaction de même que l'augmentation de pression qui permet une élévation de température.

Dans ce cas particulier d'obtention simultanée d'oxyde d'éthyle et d'acétate cuivrique à partir de l'oxyde cuivrique, nous obtenons l'acétate d'éthyle par réaction catalysée de l'éthylène sur l'acide acétique. Nous utilisons d'ailleurs fréquemment cette dernière méthode pour produire ce liquide assez peu soluble dans l'eau et d'autres esters organiques d'éthyle possédant cette même propriété, parce qu'ils constituent d'excellents carburants d'addition des essences, ayant un haut degré d'octane et n'étant pas séparés par la présence voulue ou accidentelle d'eau. La réaction est d'ailleurs

très générale. L'éthylène dérive par cracking à 850-950°, de carbures surtout aliphatiques, en présence de vapeur d'eau, au besoin sur des catalyseurs aluminiques, sous une pression pouvant atteindre quinze atmosphères. Les acides proviennent de produits naturels, de l'oxydation ménagée d'alcools ou d'aldéhydes, ou de la fixation par catalyse de l'eau sur des carbures éthyléniques suivie d'une oxydation. Ces diverses réactions organiques font l'objet d'un autre mémoire.

Conclusions. — La méthode chimique d'oxydation par l'air, du cuivre dans une solution chlorhydrique avec amorçage catalytique et la méthode électrochimique par déplacement de l'électrolyte de la cathode vers l'anode de cuivre, conduisent à du chlorure cuivrique pur. Ce produit agissant sur divers acétates, surtout l'acétate de plomb fournit aussitôt l'acétate cuivrique. En présence d'air, au contact d'aldéhydes ou d'alcools à chaud, par suite de plusieurs oxydations, le cuivre, catalysé par le chlorure cuivrique, donne facilement le sel organique cuivrique correspondant.

Enfin, à partir de paraffines qu'on cracke, il est possible d'atteindre en présence de vapeur d'eau, l'éthylène, suivant le type réactionnel étudié d'abord par C. Matignon, qui, réagissant sur l'acide acétique, engendre l'acétate d'éthyle susceptible d'entrer en réaction avec l'oxyde de cuivre pour donner l'acétate cuivrique et l'oxyde d'éthyle.

(Institut Chimique de Montpellier.)

N° 75. — Réactions entre solides. III.

par F. TARADOIRE.

(19.11.1939.)

Les transformations intervenant entre solides à basse température, nécessitent la présence de traces d'eau adsorbée et se produisent même dans la zone de stabilité des corps soumis à l'action de l'air humide.

Dans les premières heures qui suivent la mise en contact, toutes les réactions s'accompagnent de variations de poids, parfois très importantes, par suite d'absorptions ou de pertes d'eau, suivant l'état d'hydratation des sels.

Les ions contenus dans la couche adsorbée à la surface des sels solubles, ne pouvant diffuser comme s'ils se trouvaient en solution aqueuse, leur déplacement nécessite l'intervention de forces capables de vaincre l'attraction exercée par le cristal.

Toutes les réactions entre solides à l'air humide se produisant par brassage, broyage ou compression, sont attribuables aux mêmes causes :

1° Division des matières entraînant un accroissement des couches adsorbées.

2° Augmentation et renouvellement des points de contact.

Nous avons montré, que de nombreuses réactions entre matières solides à la température ordinaire, étaient dues à l'influence de l'humidité, sauf en présence de corps possédant une tension de vapeur (*). En l'absence d'eau les mélanges demeurant stables même par contact prolongé, mais se transformant dès qu'ils se trouvent exposés à l'air humide.

L'action du chlorure mercurique sur le cuivre et ses alliages, précédemment examinée, nous a conduit à entreprendre des essais analogues sur les sels et métaux suivants :

Nitrate d'argent et cuivre, maillechort ou zinc pur ;

Nitrate de plomb et zinc pur ;

Nitrate d'ammonium et zinc pur ou zinc industriel.

En opérant dans les conditions décrites antérieurement (1) ces divers systèmes nous ont fourni le même résultat : stabilité en atmosphère sèche (P_2O_5) et attaque rapide par exposition ultérieure à l'air humide.

L'étude de quelques mélanges de sels solides a été reprise et poursuivie, en vue de préciser le rôle de la vapeur d'eau et de mettre en évidence et d'une manière directe, la présence d'ions libres à la surface des corps solubles, ayant adsorbé cette vapeur.

Il y a lieu de remarquer, que toutes les transformations étudiées : doubles décompositions, attaques, réductions, etc., sont réalisables en solution aqueuse et dues aux ions libres. Ce fait, évident pour la plupart des cas examinés, est général, comme nous avons pu le vérifier, soit pour la formation d' SAg_2 par action de la solution de nitrate d'argent sur le SZn , soit pour la réduction de la solution de bromate de potassium par le sélénium. Cependant, à l'état solide cette réduction diffère de toutes les autres réactions, dans lesquelles la vapeur d'eau n'intervient pas chimiquement, car pour le mélange : $BrO_3K + Se$, l'eau se trouvant décomposée, le métalloïde s'oxyde, tandis que l'hydrogène réduit le bromate.

Action de la vapeur d'eau.

Les mélanges examinés renfermant au moins un sel soluble, il était nécessaire de tenir compte des transformations pouvant intervenir en présence de cette vapeur. Les sels devenant hygroscopiques sous l'action de l'humidité, il existe pour chacun d'eux une zone de stabilité bien déterminée et dépendant de la température. Une définition précise de cette propriété, représentée par « l'état hygrométrique critique maximum » a été proposée par Damiens (2), cette grandeur (Hc. max.) constituant une caractéristique du sel considéré. Lorsque le Hc. max. se trouve atteint ou dépassé, il se

(*) Dans une note antérieure, relative à l'action du soufre sur l'argent (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 1249) parmi les auteurs ayant observé une sulfuration en l'absence d'eau, nous avons omis de citer M. R. Dubrissay ; il résulte en effet de ses travaux (X^e Congrès International de Chimie, Rome 1938) qu'en milieu anhydre, les vapeurs de soufre agissent plus rapidement sur le métal qu'en présence de vapeur d'eau.

forme une couche de solution aqueuse saturée, visible et capable de se séparer du cristal par ruissellement à la surface.

Une explication du phénomène, basée sur l'adsorption et sur l'action du champ superficiel du cristal, a été donnée par Uhara et Nakamura (3). De plus, ces auteurs ayant déterminé la quantité d'eau adsorbée à la surface des cristaux de BrK, ont constaté que l'épaisseur de la couche formée augmentait très rapidement au voisinage de son Hc. max.

Si deux sels capables de donner par exemple une double décomposition par mélange de leurs solutions, se trouvent placés, à l'état solide, dans une atmosphère de degré hygrométrique suffisant pour qu'ils deviennent hygroscopiques, toute transformation se produisant lors de leur mise en contact devra être attribuée aux solutions saturées formées et imprégnant les cristaux. Dans le cas, où seul l'un des sels peut devenir hygroscopique, la réaction se produira encore, entre la solution saturée imbibant celui-ci et l'autre sel solide, demeuré stable; dans les deux cas, on sera en présence de réactions d'ions en milieu aqueux.

De telles conditions pouvant parfois se trouver réalisées, ce qui précède permet une explication simple de certaines réactions observées entre sels solides, mais il nous a paru plus intéressant d'examiner le cas où les mélanges réagissants sont exposés dans des atmosphères de degré hygrométrique (h 0/0) inférieur au Hc. max. du sel le plus hygroscopique.

Cette étude nécessitait la connaissance, tout au moins approximative de l'état hygrométrique critique maximum des sels employés; Diesnis (4) a déterminé cette valeur à 20° et 25°, pour de nombreux corps parmi lesquels figurent quelques sels utilisés: IK, BrK, ClK, $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2$, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$, etc. Pour les autres, aucun renseignement n'ayant pu être recueilli à ce sujet, nous les avons maintenus à 20°, dans des atmosphères de degrés hygrométriques connus et croissants, puis pesés à intervalles réguliers de manière à pouvoir fixer les valeurs de h 0/0, entre lesquelles ils commencent à absorber de l'eau en quantité mesurable. Le cas du SeO_2 est un peu particulier, car ce composé augmentant de poids dès qu'il se trouve placé dans l'air contenant de la vapeur d'eau, même sous une faible tension, comme le ferait l'anhydride sulfurique, ne paraît pas avoir de Hc. max. déterminé.

	Hc. max. à 20° compris entre :
$(\text{NO}_2)_3\text{Pb} - \text{Cl}_2\text{Hg} \dots\dots\dots$	98,6 et 100
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{OH}_2 - \text{BrO}_3\text{K} \dots\dots\dots$	—
$(\text{NO}_2)_2\text{Ba} \dots\dots\dots$	92,7 et 96,9
$\text{NO}_2\text{Ag} \dots\dots\dots$	83,8 et 92,7
$\text{CrO}_4\text{K}_2 \dots\dots\dots$	64,1 et 74,1
CNSK $\dots\dots\dots$	45,8 et 80,7

Un procédé analogue nous a permis de situer la limite de l'efflorescence du $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{OH}_2$ entre 42,8 et 45,8.

Connaissant ces limites, il nous a été possible de choisir pour chaque système étudié, une ou plusieurs atmosphères de degré hygrométrique connu, dans lesquelles les mélanges ont été exposés

à 20°; la température se trouvant maintenue fixe à l'aide d'un thermostat. La constance de h 0/0 a pu être assurée grâce à l'emploi de solutions aqueuses saturées convenablement choisies et dont les avantages ont été signalés par Diesnis (4). Les essais ont porté sur des mélanges préparés dans les conditions décrites antérieurement (1) puis maintenus en contact prolongé en milieu anhydre. Dès l'ouverture des tubes scellés, les mélanges secs ont été rapidement introduits dans des récipients clos, contenant les solutions saturées étalées sur une grande surface, de manière à atteindre en peu de temps l'état d'équilibre avec l'air situé au-dessus. Lorsqu'une réaction s'est produite, elle a été décelée par le changement de couleur de la masse traitée et les résultats obtenus ont été groupés dans le tableau I.

Bien que les mélanges : $\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{IK}$, $\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Cu}$ et $\text{SeO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ aient présenté un début de réaction en milieu sec (1) leurs transformations ont été nettement activées par l'air humide et en particulier celui renfermant de l'anhydride sélénieux est passé en peu de temps du rose clair au rouge vif, par suite de la quantité importante de sélénium libéré. En résumé, dans tous les cas, il y a eu combinaison pour une valeur de h 0/0 souvent très inférieure au Hc. max. du sel le plus hygroscopique. Le même fait ayant été signalé par Uhara et Nakamura (3) pour les systèmes : acide tartrique + carbonate de calcium et hydrate de calcium + sulfate d'ammonium, les résultats obtenus confirment ceux de ces auteurs et par suite les réactions entre solides peuvent se produire dans la zone de stabilité des sels.

TABLEAU I.

Mélanges étudiés	Hc. max. à 20° du corps le plus hygroscopique	Valeurs de h 0/0 à 20° pour lesquelles une réaction a été observée
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{IK}$	IK - 67,9	60,6 - 55
— + CNSK	CNSK - 45,8 à 50,7	42,8
— + $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$ - 84,11	83,5 - 75,8 - 60,6 - 42,8
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{IK}$	IK - 67,9	60,6
— + $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$ - 84,11	83,5 - 75,8 - 60,6 - 42,8
— + Cuivre	Cl_2Hg - 98,6 à 100	60,6
— + Laiton	—	—
— + Maillechort	—	—
$\text{NO}_3\text{Ag} + \text{CrO}_4\text{K}_2$	CrO_4K_2 - 64,1 à 74,1	60,6 - 42,8
— + SZn	NO_3Ag - 83,5 à 92,7	83,5 - 75,8 - 60,6 - 42,8
$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{OH}_2 + \text{ClK}$	ClK - 83,5	75,3
— + BrK	BrK - 75,3	60,6 - 42,8
— + IK	IK - 67,9	—
— + CNSK	CNSK - 45,8 à 50,7	43,4
— + $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$	$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2$ - 96,9	02,7 - 89,8 - 75,8 - 60,6
— + $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$ - 84,11	75,8 - 60,6
$(\text{NO}_3)_2\text{Pb} + \text{IK}$	IK - 67,9	60,6
$\text{BrO}_3\text{K} + \text{Se}$	BrO_3K - 98,6 à 100	78,1 - 60,6 - 45,8 - 18,5
$\text{SeO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	SeO_2 - ?	42,8

Pour un mélange donné, la vitesse au début de la réaction augmente avec la valeur de h 0/0, c'est-à-dire avec l'épaisseur des couches adsorbées. En effet, en exposant à 20° des fractions d'un même mélange sec, dans des atmosphères renfermant des quantités croissantes de vapeur d'eau, nous avons constaté que les durées d'exposition nécessaires pour pouvoir observer un début

de réaction colorée, variaient en sens inverse de h . Enfin, pour des valeurs suffisamment basses et inférieures à 20 0/0 environ aucune transformation n'a pu être observée dans quelques mélanges, même en prolongeant la durée du contact avec l'air humide.

Rôle de l'eau dans les réactions entre solides.

Celles-ci étant provoquées par la vapeur d'eau, nous avons cherché à préciser son rôle et dans ce but déterminé les variations de poids en fonction du temps, de mélanges renfermant soit des sels solubles, anhydres ou hydratés, soit des corps insolubles, maintenus à 20° dans des atmosphères de degré hygrométrique tel, que ni les corps mis en présence, ni ceux formés ne se trouvent placés hors de leur zone de stabilité. Les mélanges susceptibles d'émettre des produits volatils (brome, iode, anhydride sulfureux, etc.) n'ont pu être examinés dans ces conditions.

En plus de ceux donnant des réactions colorées et figurant au tableau I, les essais contenus dans le tableau II ont porté sur d'autres mélanges n'ayant fait l'objet d'aucun examen antérieur, mais donnant soit un changement de couleur (VII et XII) soit à la formation de produits incolores, mais visibles cependant par examen microscopique (IX et XIII). En présence de sels hydratés, les valeurs de h 0/0 ont été choisies de façon à ce qu'ils se trouvent placés dans leur zone de stabilité, c'est-à-dire entre leur Hc. max. et leur Hc. min. (2).

Les sels à étudier ont été maintenus d'abord séparément dans l'atmosphère humide choisie, puis pesés à intervalles réguliers pour s'assurer de cette stabilité. Lorsque les tares successives ne différaient que de quantités correspondantes aux erreurs de pesées, ils ont été mélangés et la masse ainsi obtenue, maintenue dans la même atmosphère humide a été pesée à intervalles réguliers de 23 heures. Dans ces conditions tous les systèmes étudiés ont varié de poids par suite d'absorptions ou de pertes d'eau.

Les pourcentages d'eau calculés pour divers mélanges de mêmes corps dépendant des conditions expérimentales : grosseur des grains, épaisseur de la couche traitée, homogénéité, etc., les valeurs figurant dans les deux dernières colonnes du tableau II ne

TABLEAU II.

Mélanges étudiés	Hc. max. à 20° du sel le plus hygroscopique	h 0/0	Quantité 0/0 d'eau	
			absorbée	cédée
I. $\text{Cl}_2\text{Hg}_3 + \text{IK}$	IK - 67,9	60,6 69	4,58	—
II. — + CNSK	CNSK - 45,8 à 50,7	42,8 345	1,55	—
III. $\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{IK}$	IK - 67,9	60,6 161	0,96	—
IV. — + Cu	$\text{Cl}_2\text{Hg} - 98,6$ à 100	— 23	0,09	—
V. $\text{NO}_3\text{Ag} + \text{CrO}_4\text{K}_2$	$\text{CrO}_4\text{K}_2 - 64,1$ à 74,1	— —	0,02	—
VI. —	—	64,1 —	0,04	—
VII. $\text{NO}_3\text{Ag} + \text{I}_2\text{Pb}$	$\text{NO}_3\text{Ag} - 83,5$ à 92,7	83,5 —	0,02	—
VIII. $(\text{NO}_3)_2\text{Pb} + \text{IK}$	IK - 67,9	60,6 322	0,48	—
IX. $(\text{NO}_3)_2\text{Ba} + \text{SO}_4\text{K}_2$	$(\text{NO}_3)_2\text{Ba} - 92,7$ à 90,9	89,8 276	0,20	—
X. $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2 + \text{ClK}$	ClK - 83,5	60,6 161	—	11,92
XI. — + $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{OH}_2$	$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2 - 96,0$	92,7 345	—	2,20
XII. $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{OH}_2 + \text{CNSK}$	CNSK - 45,8 à 50,7	45,8 322	—	7,31
XIII. $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{OH}_2 + \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{OH}_2$	$\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{OH}_2 - 86,7$	78,1 253	—	17,90

0 : durées d'exposition en heures.

constituent que des indications de leur ordre de grandeur. L'allure générale des courbes représentatives du phénomène restant la même pour un mélange donné, lorsque h 0/0 est maintenu constant, celles des figures 1 et 2 ont été établies à l'aide de valeurs moyennes résultant de plusieurs essais.

Il y a eu absorption d'eau par tous les mélanges formés de corps anhydres solubles ou insolubles et perte d'eau en présence de sels hydratés. Les courbes montrent qu'en général les variations de poids sont rapides pendant les premières heures de contact avec l'air humide ; la quantité d'eau absorbée ou cédée, tendant ensuite à varier plus lentement ou à demeurer constante. Ce fait a été particulièrement net avec les mélanges IV, V, VI et VII, lesquels n'ont pu être représentés sur la figure 1, par suite du peu d'eau absorbée ; pour ceux-ci un maximum a été atteint en moins de 23 heures, puis leur poids n'a plus varié, même en prolongeant leur séjour dans l'humidificateur.

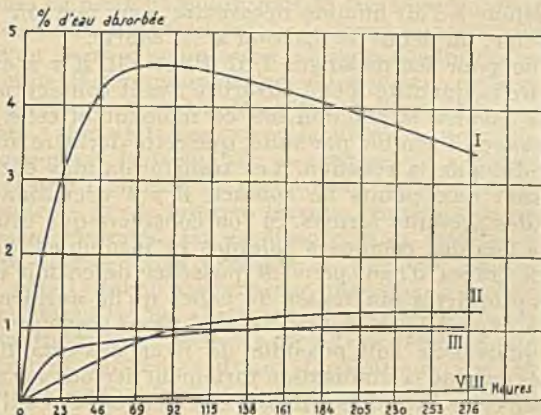


Fig. 1

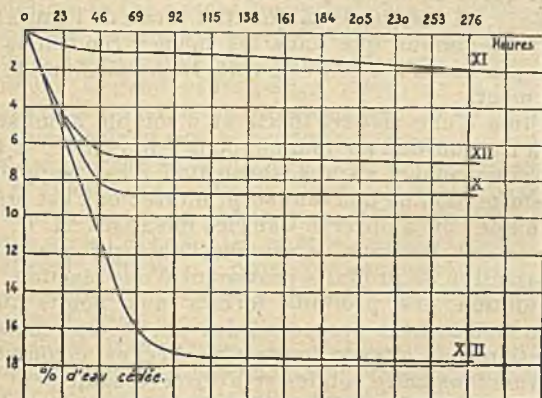


Fig. 2

La quantité d'eau absorbée a été minime et sauf en présence des sels de mercure, n'a pas dépassé 0,2 0/0. Avec le mélange I renfermant du chlorure mercurieux, l'absorption a été importante et a présenté un maximum après 69 heures (*fig. 1*). En dehors de ces résultats, les essais ont permis de constater qu'une très faible quantité d'eau adsorbée suffisait pour produire une réaction rapide. On a indiqué, en effet, que les corps n'avaient été mélangés qu'après un séjour préalable dans l'air humide, destiné à pouvoir vérifier leur stabilité (23 à 116 heures). A ce moment les sels ayant adsorbé de l'humidité, comme l'ont montré Ubara et Nakamura, se trouvaient en équilibre avec la vapeur d'eau. Bien que dans ces conditions leur augmentation de poids n'ait pas été sensible, du fait qu'elle n'a jamais dépassé l'ordre de grandeur des erreurs de pesée (0,009 0/0), dans les essais I, II, III et VIII il y a eu réaction immédiate dès la mise en contact, c'est-à-dire dès l'origine choisie pour la détermination des variations de poids. Pour les autres la durée de séjour à l'air humide nécessaire pour pouvoir observer, après mélange, un début de réaction a été courte.

En somme pour les mélanges I, II, III et VIII il y a eu disproportion entre la quantité d'eau adsorbée avant contact, mais suffisante pour assurer la réaction dès ce moment et celle absorbée après brassage ; il semble par suite, que cette dernière ait été fixée par les produits de la réaction. Les transformations entre solides se produisant aux points de contact, il y a accumulation dans cette zone des produits formés. Si l'on considère que ceux-ci, contenant à la fois des composés solubles et insolubles, déposés en présence de traces d'eau, peuvent posséder de ce fait une structure et des propriétés différentes de celles qu'ils auraient eu, s'ils avaient été déposés par mélange de solutions aqueuses, on peut admettre qu'ils leur soit possible de fixer des quantités d'eau importantes (eau de cristallisation fortement liée ou eau adsorbée). A l'appui de cette hypothèse, il faut signaler les faits suivants :

1° Par séchage à 20° dans le vide sec, des essais du mélange II ayant réagi après un séjour prolongé dans l'air humide, seule une faible partie (1,7 à 1,9 0/0) de la quantité totale de l'eau absorbée a pu être enlevée, tandis que dans les mêmes conditions celle qui est retenue par les sels ayant séjourné dans l'air humide s'élimine très rapidement.

2° L'addition d'une matière inerte et insoluble à un sel soluble et soumis à l'action de l'air humide pour lequel h 0/0 < Hc. max., n'entraîne pour celui-ci aucune absorption d'eau supplémentaire, nulle transformation ne pouvant se produire ; or c'est précisément le contraire que l'on a observé dans les mélanges : I, II, IV et VII. Il est donc nécessaire dans ce cas que l'absorption constatée soit liée à la formation de produits provenant d'une réaction.

L'accumulation des produits formés aux points de contact entraîne un éloignement progressif des particules réagissantes et une diminution de la vitesse de réaction. Ceci est commun à toutes les transformations entre solides et s'observe également sur celles résultant d'une diffusion à haute température. Si l'on admet que l'eau absorbée se trouve fixée par les produits de la réaction, les

courbes de la figure 1 doivent représenter sensiblement la marche du phénomène ; l'absorption de l'eau cessant lorsque la transformation chimique est terminée. L'impossibilité dans laquelle on se trouve de pouvoir séparer les produits ayant pris naissance de ceux présents initialement dans les mélanges, ne permet pas l'étude de la vitesse de ces réactions en fonction de la quantité d'eau absorbée.

Les traces d'humidité fixées à la surface des sels s'étant montrées suffisantes pour produire la réaction, il est probable que celle qui se trouve captée, par les mélanges en cours d'évolution, doit faciliter la transformation, la quantité absorbée dépassant de beaucoup celle qui est nécessaire.

Réactions en présence de sels hydratés.

Comme le montre le tableau II, dans le cas des sels hydratés il y a toujours eu perte de poids, parfois très importante (mélanges X et XIII, par exemple) résultant de la formation de produits anhydres ou d'un degré d'hydratation inférieur à celui des sels utilisés ; l'eau devenue libre ne pouvant être retenue par un réseau cristallin, s'élimine à l'état de vapeur. Mais avant d'être cédée par la masse réagissante, elle doit également faciliter la réaction, cet excès d'eau provoquant la formation passagère de solutions aqueuses saturées et ne s'éliminant qu'après combinaison des ions. Cela se trouve confirmé par le fait que lorsque les corps en présence sont suffisamment hydratés, ils se dissolvent en totalité ou en partie dans l'eau libérée ; par exemple, le mélange de NO_3Ag et de $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 12\text{OH}_2$ donne par brassage une pâte épaisse contenant du phosphate PO_4Ag_3 et un abaissement sensible de température. De même, Flavitsky (5) a cité le cas du nitrate ferrique cristallisé contenant dix-huit molécules d'eau, donnant par mélange avec du carbonate de soude cristallisé renfermant dix molécules d'eau, une solution rouge brun et un abaissement de température atteignant -20° .

L'élimination de l'eau étant une conséquence directe de la réaction la perte de poids cesse lorsque celle-ci s'arrête ; par suite, les courbes de la figure 2 doivent représenter sensiblement la marche du phénomène. Cependant les pertes observées ne permettent pas le calcul du taux de matières transformées, car on ignore la quantité d'eau restant fixée sur les produits ayant pris naissance.

Tout ce qui précède se rapporte à l'eau de cristallisation faiblement liée et capable de s'éliminer dans l'air sec, à basse température. Il n'en est pas de même pour l'eau de semi-constitution comme celle du sel $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{OH}_2$ dont le départ est plus difficile ; on a vu, en effet (1), qu'elle n'a provoqué aucune réaction par contact prolongé en milieu sec, entre le sulfate monohydraté et les sels ClK , BrK , IK , CNSK , etc.

Au cours de la transformation à l'air humide de mélanges renfermant des sels déshydratés en totalité ou en partie, il est probable que toute combinaison doit être précédée d'une réhydratation superficielle de ceux-ci.

Mobilité des ions dans les couches adsorbées.

D'après ce qui précède, deux sels placés en atmosphère humide et au-dessous de leur Hc. max. adsorbent une quantité d'eau inférieure à environ 0,01 0/0 mais suffisante pour leur permettre d'entrer en réaction ; ceci paraissant en accord avec l'hypothèse de Balarew d'après laquelle ces réactions seraient dues à la formation préalable de solutions saturées à la surface des solides (6). Uhara et Nakamura sont arrivés à des conclusions analogues et ont admis la formation d'une sorte de solution renfermant des ions mobiles, mais se trouvant retenus sur les cristaux par des forces de cohésion (3).

L'existence d'ions mobiles dans la couche adsorbée a été prouvée par des mesures de conductibilité. Au cours d'une étude sur le passage du courant à travers divers solides : spath, chlorure de sodium, galène et pyrite, soumis à de faibles variations de température, Vaillant (7) a pu constater le rôle de l'état hygrométrique de l'air entourant les échantillons examinés ; la conductibilité diminuant en atmosphère sèche, puis augmentant ensuite par action de l'air humide sur les corps desséchés. Le fait que le passage du courant se trouvait en relation avec la quantité d'eau contenue dans l'air, a conduit cet auteur à faire l'hypothèse que la conductibilité était en grande partie superficielle et due à un état particulier de la surface, attribuable à la présence d'une couche d'humidité adhérente à celle-ci (couche périphérique tonisée). Par la suite Uhara et Nakamura (3) ont déterminé les variations de conductibilité d'un cristal de bromure de potassium en fonction du degré hygrométrique de l'air et réalisé l'électrolyse du sel solide, pour une valeur de h 0/0 inférieure à celle de son Hc. max. Le déplacement des ions dans le champ électrique, à la surface des cristaux exposés à l'air humide, constitue par suite un fait nettement établi et lié à l'adsorption de la vapeur d'eau.

Pour rechercher la présence d'ions libres dans les couches adsorbées à la surface des cristaux, nous avons essayé de les faire passer sur d'autres solides et en particulier sur des cristaux inertes. Dans ce but, des disques d'environ 25 mm. de diamètre ont été préparés par compression de Cl_2Hg , IK ou $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2$, puis ces comprimés placés horizontalement, ont été maintenus à 20° dans des atmosphères humides, voisines, mais toujours inférieures à leur Hc. max. Nous avons ensuite déposé à leur surface des cristaux d'autres sels, inactifs vis-à-vis des précédents : SO_4K_2 , NO_3K ou BrO_3K et au bout de 320 heures, au maximum, nous les avons séparés des comprimés, puis analysés pour rechercher les ions Hg^{++} , I^- ou Cu^{++} , ayant diffusé.

Dans ces conditions, s'il a été possible de déceler rapidement le passage de l'ion Hg^{++} par suite de la volatilité du chlorure mercurique, par contre nous n'avons jamais pu, malgré l'emploi de réactifs les plus sensibles, observer la migration des ions I^- ou Cu^{++} .

Les ions contenus dans la couche adsorbée se trouvant retenus

la surface du cristal, ne peuvent diffuser sans l'intervention d'une force étrangère; celle-ci pouvant par exemple se trouver exercée par le champ électrique appliqué au cristal, comme dans les mesures de conductibilité. Les ions présents dans la couche adsorbée ne possédant pas la même liberté que s'ils se trouvaient en solution, on ne peut admettre comme l'a fait Balarew, la présence de solutions saturées à la surface des cristaux de sels solubles, au-dessous de leur Hc. max.

L'accumulation des produits de réaction aux points de contact entre sels présentant une affinité suffisante, nécessite le déplacement des ions antérieurement à leur combinaison, ce qui n'a pas lieu entre corps dépourvus d'affinité. Par suite, pour toute réaction entre solides à l'air humide, le mouvement des ions, dans les couches adsorbées doit s'effectuer sous l'effet d'une force supérieure à celle résultant de l'attraction exercée par la masse du cristal.

Au cours de ses essais Vaillant (7) a constaté la formation rapide de la couche adsorbée; nous avons pu le vérifier également mais par voie chimique sur de nombreux mélanges: $\text{Cl}_2\text{Hg}_2 + \text{IK}$, $\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{laiton}$, $\text{NO}_3\text{Ag} + \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, etc., lesquels ont réagi immédiatement en présence de l'humidité.

Caractères particuliers des réactions entre solides.

Les produits de la réaction s'accumulant aux points de contact, il s'y forme un magma, visible même si la transformation n'entraîne aucun changement de couleur, comme dans le cas des systèmes $\text{NO}_3\text{Ag} + \text{ClK}$ ou $\text{SO}_4\text{K}_2 + (\text{NO}_3)_2\text{Ba}$. En plaçant en contact dans l'air humide, des cristaux isolés, de dimensions suffisantes pour pouvoir être manipulés avec une pince et présentant des formes géométriques nettes, on peut observer au microscope, la formation de ce magma, au bout d'une durée suffisante. Dans quelques essais, nous avons pu séparer la masse ayant pris naissance, l'analyser par voie microchimique et constater la présence de tous les ions contenus dans les corps en présence, prouvant ainsi leur diffusion simultanée; lorsque cette masse était assez importante, les cristaux se trouvaient soudés. De plus, ces essais nous ont permis de faire la remarque suivante: pour une même valeur de h 0/0, la réaction a toujours été plus rapide entre les solides broyés qu'entre les sels pris sous forme de cristaux isolés. C'est ainsi, qu'à 20° et pour $h = 89,8$ 0/0, le mélange $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2 + \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{OH}_2$ n'a rien donné après 24 heures de contact entre deux cristaux de 4 à 6 mm., tandis que dans le même temps, le mélange des mêmes sels pulvérisés présentait une coloration rouge brun, par suite de la formation de ferrocyanure cuivrique. En dehors de l'augmentation du nombre des points de contact, il semble que dans le deuxième essai, la division ait facilité la réaction par suite des ruptures produites dans la masse des cristaux broyés.

La formation du magma réactionnel éloignant peu à peu les matières en présence, la vitesse de ces transformations diminue progressivement et finit par s'annuler, comme le montrent les courbes

des figures 1 et 2. Les ions en mouvement rencontrant sur leur passage des couches de plus en plus épaisses de produits formés, diffusent moins facilement qu'au début et lorsque la réaction s'arrête on aurait pu supposer qu'un nouveau brassage en renouvelant les points de contact, aurait permis à celle-ci de se poursuivre. Mais il n'en est rien, car comme nous avons pu le vérifier sur les mélanges I, II et VIII, il ne s'est produit aucune variation de poids après un deuxième brassage, par suite de l'enrobage des grains de matières par les produits formés. Les réactions entre solides se trouvant limitées aux points de contact des corps en présence et leur vitesse diminuant avec le temps, sont incomplètes. Contrairement à celles intervenant à haute température et dans lesquelles la diffusion des ions se produit à l'intérieur des cristaux, dans les réactions à basse température, leur déplacement a lieu à la surface des solides.

Pour être observables dans un temps relativement court, elles nécessitent la présence d'au moins un corps soluble dans l'eau ; avec les sels peu solubles, la réaction devient très lente comme, par exemple, dans le cas de la décomposition du fulminate de mercure par le cuivre, le zinc et le fer, sous l'influence de l'humidité (8).

Toutes les réactions examinées étant dues aux ions, nous avons indiqué qu'elles pouvaient s'expliquer facilement lorsque le degré hygrométrique de l'air dépassant le Hc. max. du sel le plus hygroscopique, il y avait formation sur celui-ci d'une vraie solution aqueuse saturée. D'après Uhara et Nakamura (3) il y a continuité dans le phénomène de l'adsorption de la vapeur d'eau par les cristaux solubles, au-dessus et au-dessous du Hc. max. Par suite, on peut admettre quelle que soit la valeur de h 0/0, un processus identique pour toutes les réactions se produisant par mise en contact de corps différents. Dans tous les cas, il y aurait diffusion des ions devenus mobiles et réaction au sein de l'eau liquide ou adsorbée, leur servant de véhicule ; la seule différence résidant dans le mode de diffusion de ces ions et dans les vitesses de réaction. Au-dessus du Hc. max. la diffusion de la solution aqueuse saturée se produisant rapidement par capillarité et au-dessous du Hc. max. la réaction se trouvant liée à l'existence d'une force susceptible d'assurer le mouvement des ions. Il est possible qu'au contact entre solides exposés à l'air humide il se développe une force électromotrice entre surfaces hétérogènes, par suite de l'interpénétration des couches adsorbées. On peut admettre aussi que le déplacement des ions résulte d'une attraction électrostatique entre ceux possédant des charges de signes contraires, cette attraction cessant après combinaison et dépôt des produits formés. De plus, comme nous l'avons vu, au-dessous du Hc. max. la combinaison doit se trouver facilitée par l'eau adsorbée ou cédée.

Les réactions entre solides à la température ordinaire présentent de nombreuses analogies avec celles se produisant à haute température : nécessité de points de contact nombreux entre corps finement divisés, accumulation en ces points des produits de la réaction, diminution progressive de la vitesse avec le temps, etc. ;

cependant à basse température le déplacement des ions n'est possible que grâce à une adsorption de vapeur d'eau, tandis qu'à chaud, c'est le relâchement du réseau cristallin qui conduit au même résultat. Dans les deux cas, on retrouve sous des formes légèrement différentes une manifestation de la tendance à la combinaison entre corps présentant une affinité chimique suffisante et aboutissant à la formation des systèmes plus stables.

Tout ce qui précède se rapporte à des réactions réalisées par mélange de matières pulvérulentes, mais on sait que la trituration ou la compression des corps solides à l'air humide facilitent leur réaction comme l'ont montré Spring (9), Flavitsky (5), M^{me} Mathieu, Mathieu et Paic (10). Les résultats obtenus permettent d'expliquer en partie le mécanisme de réactions dont la vitesse est parfois considérablement augmentée par un traitement mécanique, en présence de la vapeur d'eau. Le broyage des mélanges développant la surface libre des particules, accélère l'adsorption de cette vapeur, augmente le nombre des points de contact et les renouvelle sans cesse; favorisant la formation des couches adsorbées, formation qui est comme nous l'avons vu très rapide, le broyage ne peut qu'activer les transformations entre corps solides.

Ainsi que nous l'avons indiqué antérieurement (11) la compression provoque un broyage des solides; leur résistance à l'écrasement se trouvant dépassée, les particules sont désagrégées et viennent combler les vides existant dans la masse primitive. Ce fait a été vérifié expérimentalement par Jager (12) au cours d'une étude de l'influence exercée par une forte compression sur des matières pulvérulentes (liants hydrauliques). A mesure que la pression augmente il se produit une division de la matière jusqu'à un maximum, au delà duquel il se produit une nouvelle agglomération. Par suite, la compression agit comme la trituration pour faciliter la formation des couches adsorbées, mais en plus, elle doit provoquer une augmentation encore plus importante du nombre des points de contact.

Conclusions.

1° Des réactions entre solides à basse température peuvent se produire dans des atmosphères présentant des tensions de vapeur d'eau nettement inférieures à celles correspondant à l'état hygrométrique critique maximum des corps en présence.

2° Suivant l'état d'hydratation de ceux-ci, elles s'accompagnent d'absorptions ou de pertes d'eau parfois très importantes et dont les vitesses diminuent avec le temps; ces déplacements de l'eau se trouvant liés à l'existence d'une réaction et paraissant la faciliter, surtout dans le cas des sels hydratés.

3° Ces réactions sont provoquées par la présence d'une minime quantité d'eau adsorbée à la surface des solides et la couche ainsi formée ne renfermant pas d'ions libres, ne sauraient être considérée comme un film de solution aqueuse saturée. Les ions présents dans cette couche ne sont pas mobiles, mais peuvent le devenir sous l'action de forces leur permettant de vaincre l'attrac-

tion due au solide. Ils sont alors capables de se déplacer et d'entrer en combinaison aux points où les corps se touchent, en formant un amas des produits de la réaction. Cette formation progressive, entraînant la séparation des particules en contact, diminue peu à peu la vitesse de la réaction, laquelle finit par s'annuler avant que la transformation ne soit devenue totale.

4° Le mécanisme des réactions se produisant à l'air humide par trituration ou compression, paraît analogue à celui des réactions par mélange de matières pulvérulentes; le traitement mécanique provoquant la formation de nouvelles couches adsorbées et multipliant les points de contact, ce qui ne peut qu'activer les transformations chimiques entre solides.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 866 et 1249.
- (2) A. DAMIENS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 1893.
- (3) I. UHARA et N. NAKAMURA, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 1937, 12, 227.
- (4) M. DIRSNIS, *Ann. Chim.*, 1937 (11), 7, 5.
- (5) M. FLAVITSKY, *J. Soc. Physico-Chim. Russe* (3), 1909, 41, 205.
- (6) D. BALAREW, *Z. anorg. Chem.*, 1924, 134, 117.
- (7) P. VAILLANT, *C. R.*, 1923, 177, 637 et *J. de Phys.* (VI), 1924, 5, 84.
- (8) L. GODY, *Traité des Matières explosives*, 1907, Wesmael-Charlier, Namur, p. 278.
- (9) W. SPRING, *Bull. Soc. Chim.*, 1885, 44, 166 et 1886, 46, 299.
- (10) M^{me} MATHIEU, MATHIEU et PAIC, *C. R.*, 1931, 192, 416.
- (11) F. TARADOIRE, *Rev. Chim. Indust.*, 1938, p. 130 et 169.
- (12) JAGER, XVIII^e Congrès de Chim. Indust., Nancy 1938.

N° 76. — Sur l'adsorption de quelques alcaloïdes par le charbon actif. I. Etude de l'adsorption en solution chloroformique; par B. DREVON.

(20.11.1939.)

La fixation de la strychnine par le charbon de sang a été utilisée depuis de longues années pour extraire et purifier cet alcaloïde en toxicologie. L'un des soucis essentiels de l'expert étant toujours, quel que soit le problème particulier à résoudre, l'obtention d'un résidu d'extraction aussi pur que possible, condition nécessaire pour l'application correcte des réactions d'identité spécifiques, il n'était pas illogique de rechercher si les propriétés adsorbantes et décolorantes des charbons activés actuellement répandus dans le commerce pouvaient être mises à profit en toxicologie.

Ce rajeuinement et cette généralisation d'un procédé limité à la strychnine, pouvait d'ailleurs se concevoir de deux façons, soit qu'une absorption totale permit de soustraire d'une façon pratiquement quantitative l'alcaloïde de ses solutions très diluées et de le recueillir ensuite par élution, soit au contraire qu'une adsorption très faible ou nulle rendit possible la purification par

fixation élective des pigments et impuretés diverses à l'exclusion de l'alcaloïde.

Ces considérations m'ont amené, à l'occasion d'une recherche de portée beaucoup plus restreinte, à préciser dans quelle mesure certains charbons activés retenaient les alcaloïdes courants et si leur fixation pouvait devenir quantitative ou pratiquement telle. En dépit d'une apparente longueur d'exécution, l'étude systématique du phénomène d'absorption — lorsqu'il a lieu — m'est apparue comme la méthode la plus sûre. Le présent travail donne le résultat de ces recherches.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les alcaloïdes ont été choisis parmi les plus courants et l'adsorption a été étudiée en solutions chloroformiques. La solubilité généralement élevée des alcaloïdes dans ce solvant a permis d'opérer en solutions suffisamment concentrées et de ne pas être gêné par des solubilités trop faibles qui eussent rendu délicates les mesures d'adsorption et probablement dévié le sens du phénomène. Le tableau ci-dessous donne toutes indications utiles à ce sujet :

Alcaloïdes	Poids moléculaire	Sol. dans CHCl_3
Véronal	184,11	—
Caféine.....	212,13	} 9 p. (Pharmac. fr.) 7,6 p. (Winkler)
Santonine	246,14	
Escérine.....	275,19	4,3 p. « à froid »
Cocaïne	303,17	1,1 p. à + 25°
Codéine	317,19	1 p.
Strychnine	334,19	6 p. à + 15°
Vératrine.....	607	2 p.
Aconitine.....	645,38	—

Le charbon activé utilisé ici est un charbon activé physiquement (vapeur d'eau) fourni par la firme « Prolabo » et présentant les caractéristiques suivantes :

Humidité.....	20 0/0.
Cendres.....	1,7 6/0.
Analyse des cendres	Présence de Fe, Mn, P.

Nous nous sommes assuré à différentes occasions que les divers charbons activés vendus dans le commerce donnaient lieu à des phénomènes identiques à l'ordre de grandeur près. L'échantillon utilisé a été le même pour toute la série des expériences. Il a subi préalablement une pulvérisation et un tamisage et l'on a utilisé seulement la fraction passant le tamis n° 80 et refusée par le tamis n° 100. Sous réserve de cette précaution et toutes les conditions expérimentales restant identiques, les expériences sont facilement reproductibles.

Toutes les expériences ont été faites à la température de 19° C \pm 2° en ajoutant dans tous les cas deux grammes d'adsorbant (pesés au mg.) à 50 cm³ de solution chloroformique d'alcaloïde de titre connu. Ces solutions étaient faites au moment du besoin par dilution d'une solution mère exacte, faite par pesée. Solutions et

adsorbant, renfermés dans des fioles à fermeture émeri étaient agités mécaniquement pendant deux heures et laissés en contact pendant encore 24 heures, à la température choisie. L'étude de la cinétique de l'adsorption faite pour l'ésérine et la strychnine et non mentionnée ici a montré que dans ces conditions, l'équilibre était sûrement atteint.

Chaque expérience a été faite avec cinq concentrations différentes le plus souvent échelonnées entre une à trente millimolécules par litre environ. Les solutions étaient ensuite filtrées sur papier, directement au-dessus d'éprouvettes graduées, les entonnoirs étant couverts d'une plaque de verre pour éviter toute évaporation. Il a été vérifié à plusieurs reprises que le papier filtre ne retenait pratiquement pas d'alcaloïde et qu'il n'y avait pas concentration des solutions par départ du solvant. Cette technique est nettement préférable à la centrifugation, également pratiquée et vite abandonnée; elle a de plus l'avantage d'une grande simplicité. Il suffit, après avoir noté le volume exact du filtrat, de le transvaser quantitativement dans un cristalliseur taré et d'évaporer à douce température d'abord, puis quelques instants à l'étuve à 100°. Du poids d'alcaloïde obtenu, on déduit facilement la concentration finale C. La concentration initiale C_0 étant connue, on en déduit la quantité S fixée par gramme d'adsorbant et l'on exprime finalement le pourcentage d'alcaloïde fixée dans les conditions de l'expérience en fonction de la quantité initiale.

Les tableaux I à VI donnent les résultats expérimentaux relatifs aux alcaloïdes suivants :

Caféine, ésérine, cocaïne, codéine, strychnine, vératrine. Aucune adsorption mesurable ne s'est manifestée avec la santonine et l'aconitine (1).

Représentation graphique et interprétation des résultats.

On sait que le phénomène d'adsorption est représenté avec une exactitude suffisante par la relation empirique :

$$\text{Log } S = k \log C \quad (\text{Freundlich})$$

dans laquelle S est la quantité de corps dissous fixée par unité de masse de l'absorbant (ici le gramme) C la concentration moléculaire finale (exprimée ici en millimolécules par litre) et k une constante. Il s'ensuit que la variation de log S en fonction de log C est représentée par une droite (isotherme logarithmique d'adsorp-

(*) Toute cette étude portant sur des solutions chloroformiques, nous nous contenterons de mentionner une seule expérience d'adsorption tentée sur la diéthylmalonylurée (véronal), considérée en tant que toxique de l'« éther acide ». Cette substance, en solution dans l'oxyde d'éthyle, n'est pas adsorbée par le charbon. Cette expérience confirme, dans le cas particulier du véronal, les résultats publiés par H. GRIFFON et R. Le BRÉTON (*J. Pharm. Chim.*, 1938, 28, 49), selon lesquels les dérivés barbituriques en solution dans l'oxyde d'éthyle ne sont pas retenus par le charbon.

tion) caractérisée par un certain coefficient angulaire k et une certaine valeur de l'ordonnée à l'origine.

Dans le cas qui nous occupe, et dans les limites de concentrations expérimentalement réalisées, les points représentatifs se placent avec une approximation satisfaisante sur une droite. Il s'agit donc bien d'un phénomène d'adsorption. La figure 1 reproduit l'ensemble des isothermes obtenues pour les six alcaloïdes étudiés.

Telles quelles, ces isothermes caractérisent complètement le phénomène d'adsorption, mais leur interprétation est malaisée, aussi est-il préférable de se reporter au graphique de la figure II,

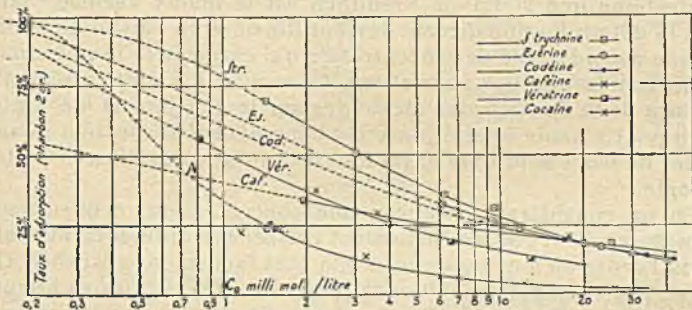


Fig. 1.

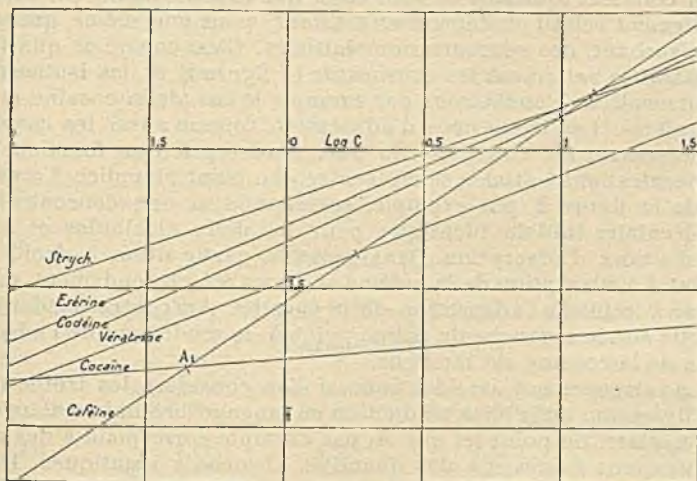


Fig. 2.

donnant les variations du taux d'adsorption en fonction des concentrations *initiales* (alors que les isothermes d'adsorption s'établissent en fonction des concentrations finales réalisées lorsque l'équilibre est atteint). On sait — et c'est une des caractéristiques

du phénomène d'adsorption — que la proportion du corps dissous retenue par l'adsorbant varie en sens inverse de la concentration initiale, mais de façon irrationnelle, le taux d'adsorption étant d'autant plus élevé que la concentration *initiale* est plus faible, sans qu'il y ait de relation simple entre ces deux grandeurs. Les courbes de la figure II (dans lesquelles les concentrations initiales ont été portées sur échelle logarithmique pour la commodité du dessin) ont été dessinées en traits pleins dans la partie déterminée expérimentalement. Les parties pointillées ont été obtenues en extrapolant, à partir des isothermes d'adsorption; cette pratique est licite puisque c'est précisément dans la zone des faibles concentrations que la loi de Freundlich est le mieux vérifiée, tandis que la détermination directe devient illusoire en raison de la diminution considérable de concentration qui caractérise le phénomène.

Ces représentations permettent de se rendre compte aisément de l'allure de la fixation des alcaloïdes sur le charbon et de l'intérêt qu'il peut y avoir à faire jouer le phénomène d'adsorption pour les isoler de leurs solutions organiques, toujours très diluées en toxicologie.

En ne considérant qu'une même concentration, arbitrairement choisie, on peut encore facilement classer les différents alcaloïdes dans l'ordre où leur molécule est le plus facilement adsorbée. C'est ainsi, par exemple, que dans la zone des concentrations allant de 1 à 2 millimolécules par litre, la strychnine se trouve plus aisément fixée que l'ésérine, laquelle l'est davantage que la codéine, etc...

Il convient toutefois de bien noter que ce classement est essentiellement relatif et dépend avant tout, pour une même quantité d'adsorbant, des concentrations initiales. C'est encore ce que font apparaître nettement les courbes de la figure II et les isothermes d'adsorption. Considérons par exemple le cas de la cocaïne et de la caféine. Les isothermes d'adsorption comme aussi les courbes représentant les variations du taux d'adsorption en fonction des concentrations initiales se croisent en un point singulier. Le point A de la figure 2, par exemple, correspond à une concentration moléculaire initiale identique pour les deux alcaloïdes et à un même taux d'adsorption. Dans toute la partie située à droite du point A l'adsorption de la caféine se fera avec un rendement supérieur à celui de l'adsorption de la cocaïne. Au contraire, dans la partie située à gauche du même point A, le rendement de l'adsorption de la cocaïne est meilleur.

Le raisonnement est identique si l'on considère les isothermes d'adsorption mais ici la traduction en langage ordinaire est moins immédiate, un point tel que A_1 par exemple correspond à des concentrations *finales* et à des quantités absorbées identiques. Dans la zone située à droite du point A_1 le rendement de l'absorption est d'autant meilleur que k est plus grand; dans la zone située à gauche du point commun c'est l'inverse qui a lieu.

De toutes façons, la nature du phénomène est inconciliable avec une fixation quantitative, c'est ce que traduit l'allure asymptotique des courbes de la figure 2. Mais cette constatation ne s'oppose pas à l'utilisation du phénomène dans le sens défini au début

TABLEAU I.

Caféine $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot OH_2 = 212,13$ Chloroforme 50 cm³
Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
0,458	2,164 log = 0,334	1,44 0,158	0,362 1,550	37,8
0,759	3,58 log = 0,554	2,52 0,401	0,53 1,724	29,6
1,590	7,494 log = 0,875	5,610 0,747	0,932 1,974	25,2
3,762	17,730 log = 1,249	14,05 1,148	1,84 0,265	20,8
8,503	40,120 log = 1,603	34,70 1,540	2,71 0,433	13,5

TABLEAU II.

Cocaïne $C_{17}H_{21}O_4N = 303,17$ $CHCl_3$ 50 cm³ Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
0,459	1,516 log = 0,064	1,16 0,250	0,178 1,362	23
0,988	3,262 log = 0,513	2,890 0,461	0,186 1,270	14
1,910	6,306 log = 0,780	5,910 0,771	0,198 1,297	6,3
3,745	12,362 log = 1,092	11,90 1,076	0,231 1,364	3,7
7,807	26,062 log = 1,415	25,00 1,408	,231 (?) 1,364	1,8

TABLEAU III.

Codéine $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot OH_2$ P.M. = 317,19 $CHCl_3$ 50 cm³
Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
2,737	8,64 log = 0,936	6,56 0,817	1,04 0,017	25,6
2,737	8,64 log = 0,936	6,34 0,803	1,15 0,061	25,6
5,475	17,28 log = 1,237	14,00 1,146	1,64 0,215	18,8
10,780	34,00 log = 1,531	29,54 1,470	2,23 0,350	13,1
13,688	43,20 log = 1,635	38,20 1,582	2,50 0,398	11,9

TABLEAU IV.

Esérine $C_{15}H_{21}O_2N_2 = 275,19$ Chloroforme 50 cm³ Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
1,698	6,176 log = 0,791	4,20 0,623	0,988 1,995	32,4
2,552	9,28 log = 0,968	6,84 0,835	1,22 0,086	26,2
3,204	11,870 log = 1,074	9,050 0,957	1,410 0,140	23,7
6,38	23,20 log = 1,365	19,40 1,288	1,90 0,279	16,4
8,200	29,85 log = 1,475	25,6 1,408	2,125 0,327	14,2

TABLEAU V.

Strychnine $C_{21}H_{22}O_2N_2 = 334,19$ $CHCl_3 = 50$ cm³ Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
0,470	1,406 log = 0,094	0,416 1,619	0,495 1,695	70,5
1,705	5,40 log = 0,708	3,24 0,510	0,93 1,968	36,4
2,590	7,75 log = 0,890	5,31 0,725	1,22 0,086	31,4
6,822	20,40 log = 1,310	16,68 1,220	1,86 0,260	18,2
8,528	25,50 log = 1,406	22,13 1,344	1,685 0,227	13,2

TABLEAU VI.

Vératrine P.M. moyen = 607 Chloroforme 50 cm³ Charbon 2 g.

Co en g./l.	Co en millimol. par litre	C en millimol. par litre	S en millimol. par g. de charbon	O/O fixé dans les cond. de l'exp.
0,50	0,823 log = 1,015	0,350 1,555	0,232 1,365	50,4
1,18	1,042 log = 0,288	1,282 0,108	0,33 1,518	34
2,44	4,017 log = 0,604	2,98 0,474	0,518 1,714	25,6
4,00	6,585 log = 0,819	5,34 0,727	0,623 1,795	19
7,84	12,90 log = 1,111	11,22 1,050	0,84 1,924	13

de ce travail; on peut en effet concevoir, si la concentration initiale est suffisamment basse, que le rendement de l'absorption, particulièrement élevé dans ce cas, laisse place à des applications analytiques intéressantes. On calcule aisément, par exemple, que

si le taux d'absorption n'est que de 90 0/0 dans une première opération. ce taux s'élève à la seconde, en admettant le même rendement, ce qui est un minimum, à 99 0/0, ce que tous les analystes considéreront comme très suffisant, dans un domaine où les erreurs sont généralement beaucoup plus élevées.

Ces considérations ont été soumises à une première vérification expérimentale. Si l'on agite, pendant un temps suffisant, des solutions très diluées (0,005 g. 0/0 environ) de strychnine, ésérine, codéine, etc... en solution chloroformique, avec 4 à 5 0/0 de leur poids de charbon actif, et cela à deux reprises seulement, la solution chloroformique ne renferme plus d'alcaloïde en quantité suffisante pour donner, après évaporation de 50 cm³ du solvant, aucune des réactions les plus sensibles de l'alcaloïde. En particulier, une gouttelette de réactif iodo-ioduré de Bouchardat ne donne plus, ni macroscopiquement, ni microscopiquement, de précipité.

Quelques applications pratiques de ces données seront décrites ultérieurement.

Conclusions.

1. Lorsqu'on agite des solutions chloroformiques de différents alcaloïdes à des concentrations variant de quelques unités à quelques dizaines de millimolécules par litre, avec un adsorbant tel que le charbon actif, certains alcaloïdes sont retenus (caféine, cocaïne, codéine, ésérine, strychnine, vératrine ..), d'autres ne subissent qu'une fixation infime ou nulle dans les conditions de l'expérience.

2. L'étude quantitative de la fixation en fonction des concentrations montre que le phénomène est une absorption obéissant à la loi de Freundlich.

3. Les isothermes logarithmiques d'adsorption, et mieux encore les courbes représentant la variation du taux d'adsorption en fonction des concentrations, permettent une interprétation facile du phénomène et une *comparaison* des différents alcaloïdes entre eux.

4. Cette comparaison fait ressortir que les taux d'adsorption des différents alcaloïdes ne varient pas dans le même sens pour toute la gamme des concentrations réalisées.

5. Le rendement élevé de l'adsorption de certains alcaloïdes rend possible certaines applications analytiques, particulièrement en toxicologie. Quelques-unes de ces applications seront envisagées dans un travail ultérieur.

(Laboratoire de Chimie
de l'École du Service de Santé militaire, Lyon.)
Publié avec l'autorisation de l'Autorité Militaire.

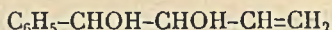
N° 77. — Séparation du vinyl-phényl-glycol brut en deux constituants isomères; par
MM. E. URION et E. BAUM

(1.12.1939).

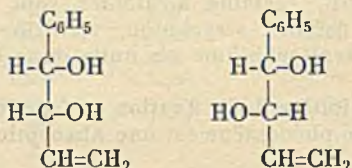
A partir des vinylphénylglycols isomères, dont l'ensemble se prépare par réduction du mélange d'acroléine et de benzaldéhyde, nous avons pu préparer deux phényluréthanes différentes: l'une solide, F. 170°, l'autre sous forme d'une huile qui s'est refusée à cristalliser; mais toutes deux sont des bisphényluréthanes.

En régénérant les glycols à partir de ces deux bisphényluréthanes, nous avons extrait deux isomères constituants du glycol brut de départ. Quelques remarques, faites au cours de cette régénération, nous ont permis d'en préciser le mécanisme.

La réduction du mélange d'acroléine et de benzaldéhyde en milieu hydro-alcoolique conduit aux glycols :



formule plane qui représente l'ensemble des deux racémiques :



Nous nous sommes proposé d'isoler chacun de ces racémiques suivant une méthode connue; en traitant l'ensemble par l'isocyanate de phényle on peut espérer une différence de solubilité entre les deux phényluréthanes dérivant des deux constituants isomères.

Dans une première série d'expériences nous avons mis à réagir 6 g. de glycol avec 10 g. d'isocyanate de phényle, dissous dans 100 cm³ de toluène sec. Le mélange réactionnel, contenu dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, est maintenu à douce ébullition pendant 6 heures.

Afin d'éviter que l'humidité de l'air ne vienne transformer une partie de l'isocyanate de phényle en diphénylurée, nous avons adapté sur le réfrigérant un tube chargé en chlorure de calcium fondu.

La réaction terminée, nous avons chassé le solvant sous vide et il reste dans le ballon un liquide huileux qui est repris par le benzène anhydre. Celui-ci est chassé lui-même et, par cette opération, on entraîne l'isocyanate de phényle en excès, qui ne manquerait pas de se transformer en diphénylurée au cours des manipulations suivantes.

Par refroidissement le liquide abandonne des cristaux blancs

que nous avons extraits et purifiés par cristallisation dans l'alcool éthylique. Ils fondent alors à 170° au bloc Maquenne.

Dosage d'azote par la méthode de Dumas :	Substance	0,5390,
	37 cm ³ d'azote mesurés à 14° sous 740,5 mm. de mercure.	
	d'où teneur en azote.....	7,00 0/0
	théorie pour la monophényluréthane.	4,94 —
	— — bisphényluréthane....	6,98 —

Nous nous trouvons donc en présence du dérivé bis.

Il reste un produit incristallisable, azoté, soluble dans les solvants organiques et insoluble dans l'eau.

Devant l'impossibilité de faire cristalliser ce produit nous avons entrepris une deuxième série d'expériences en vue d'isoler la phényluréthane que nous supposons dérivée du second racémique.

Sans changer les proportions respectives de glycol et d'isocyanate, nous avons opéré dans des conditions plus douces, en choisissant l'éther absolu comme milieu réactionnel.

10 g. de glycol et 16 g. d'isocyanate en solution dans 100 cm³ d'éther absolu sont maintenus pendant 36 heures à la température de 60°. Une bouteille en verre Pyrex, à fortes parois, supporte aisément la tension de vapeur de l'éther à cette température.

La marche des opérations est ensuite la même et nous recueillons 8 g. de bisphényluréthane fondant, après purification, à 170°. Il reste 16 g. d'une huile visqueuse qui va en s'épaississant de jour en jour et que nous avons abandonnée à elle-même. Au bout de six mois cette huile s'était prise en masse. L'examen microscopique d'une parcelle nous a cependant montré qu'il n'y avait pas seulement des cristaux, mais que ceux-ci, en quantité assez faible, étaient dispersés dans une masse huileuse.

Nous avons alors lessivé le tout avec du cyclohexane qui ne dissolvait pas ces cristaux. Ceux-ci ont été recueillis par essorage et identifiés comme étant de la diphénylurée. En effet ils fondent à 235°. Le mélange avec un échantillon de diphénylurée, préparé par ailleurs, ne présentait pas d'abaissement de point de fusion. La quantité de diphénylurée recueillie était de 0,2 g.

Par évaporation douce du cyclohexane, nous avons retiré 4 g. de phényluréthane F. 170° de la partie huileuse, ce qui porte à 12 g. le poids de ce corps. C'est-à-dire à 50 0/0 environ du glycol total engagé dans cette expérience.

Il nous restait alors 12,5 g. de cette huile claire, résistante, insoluble dans l'eau, dans l'éther de pétrole, mais soluble dans la plupart des autres solvants organiques.

Un dosage d'azote (par la méthode de Kjeldahl, catalyseur sulfate de cuivre) effectué sur cette substance montrait que nous n'étions pas en présence de bisphényluréthane pure. Effectivement, en triturant la masse avec l'éther de pétrole, celui-ci se chargeait en vinylphénylglycol [1 0/0 environ, $n_D^{22} = 1,551$; Wiemann (1)] avait obtenu : $n_D^{24} = 1,5508$. Après ce traitement la teneur en azote était normale.

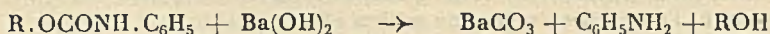
Dosage d'azote (au Kjeldahl)	Substance :	0,3480,	acide sulfurique :	17,3 cm ³
	(titre de l'acide :	1 cm ³ correspondant à 0,00139 g. N	Log =	$\bar{3},14290$)
	d'où teneur en azote :	0,91 0/0.		

C'est donc bien une bisphényluréthane du vinylphénylglycol.

En résumé donc, le vinylphénylglycol préparé par nous, fournit deux phényluréthanes ; l'une fondant à 170° et l'autre, incristallisable jusqu'à présent, est une huile visqueuse que nous avons décrite plus haut. Le rendement en ester de l'acide phénylcarbanilique est voisin de la théorie.

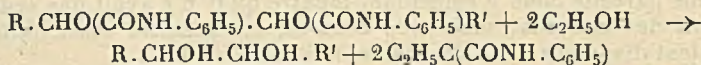
Régénération des glycols.

La méthode générale de régénération d'un alcool à partir de sa phényluréthane est due à Hoffmann (2). Cet auteur traite les esters par la baryte et il opère en tube scellé à des températures voisines de 150°. La réaction s'écrit alors :



Mais le rendement devient mauvais lorsque l'alcool est fragile. Il est plus intéressant d'opérer suivant la méthode mise au point et décrite par Wiemann (3).

Après avoir dissous les phényluréthanes dans l'alcool absolu, on les traite par la baryte cristallisée, à la température d'ébullition de l'alcool. Le mécanisme de régénération, différent du précédent, est basé sur la plus forte acidité des alcools primaires par rapport aux alcools secondaires. Et la réaction s'écrit :



Nous avons opéré suivant la technique de Wiemann. Toutefois nous avons remplacé l'alcool éthylique par l'alcool méthylique absolu. Car la phényluréthane de l'alcool éthylique bout à 150° sous 12 mm. de mercure et nous attendions les vinylphénylglycols vers 155° sous la même pression. C'est donc pour augmenter l'écart entre les points d'ébullition que nous avons préféré l'alcool méthylique.

Les phényluréthanes sont dissoutes dans 10 cm³ d'alcool méthylique absolu et on ajoute la baryte cristallisée, finement pulvérisée. Les proportions sont de une partie de phényluréthane pour deux parties de baryte. On porte à l'ébullition pendant 36 heures. Il faut avoir soin d'agiter le ballon au début de l'opération, pour empêcher la baryte d'adhérer au fond, ce qui entraînerait une chute du rendement par destruction du glycol libéré.

La réaction terminée on filtre, chasse le solvant en excès ; on reprend par l'eau et on précipite la baryte en solution par un courant de gaz carbonique. Enfin, on filtre à nouveau et on extrait à l'éther. La solution étherée est séchée sur sulfate de sodium et rectifiée. Une distillation soignée permet de recueillir les glycols bouillant à point fixe.

Les deux phényluréthanes nous ont permis d'isoler deux vinylphénylglycols (A) et (B).

Le vinylphénylglycol (A) provient de la bisphényluréthane fondant à 170°. Il bout à 130° sous 2 mm. de mercure. Ses constantes sont les suivantes :

$$D_{47}^1 : 1,1025 \quad n_D^{17} : 1,5471.$$

Le vinylphénylglycol (B) provient de la phényluréthane liquide. Il bout à 131°,5 sous 2 mm. de mercure. Et ses constantes sont :

$$D_{49}^1 : 1,1038 \quad n_D^{19} : 1,5503.$$

Il nous semble utile de faire les remarques suivantes sur les opérations de régénération des glycols.

Dès le début de cette opération, nous avons pu observer la formation d'un précipité abondant et lourd. Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le précipité provoque de violents soubresauts dans l'appareil et nous avons été obligés de séparer ce précipité.

Examiné à part, il s'est révélé être du carbonate de baryum. Comme ultérieurement, nous avons pu isoler avec certitude l'aniline sous forme de chlorhydrate, nous sommes obligés d'admettre que le mécanisme de régénération des glycols ne se fait pas uniquement suivant la réaction de Wiemann, mais également par celle plus classique de Hoffmann.

Nous ignorons, si ce fait est dû au milieu réactionnel que nous avons choisi, c'est-à-dire à l'alcool méthylique, ou si, plus simplement, ce dernier contenait 1 à 2 0/0 d'eau qui auraient orienté la réaction dans le sens indiqué.

Quoi qu'il en soit, le rendement s'est trouvé fortement abaissé et nous n'avons recueilli que 2 g. de glycol (A) et 1,5 g. de glycol (B), soit respectivement 40 et 30 0/0 de la théorie.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. WIRMANN, Thèse Paris, 1935, p. 31.
- (2) HOFFMANN, *Ber.*, 1870, 3, 655.
- (3) J. WIRMANN, Thèse Paris, 1935, p. 11.

(Laboratoire de Chimie organique et biologique de la
Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 78. — Recherches sur la polymérisation du bromure de cyanogène. Préparation du bromure cyanurique pur ; par A. PERRET et R. PERROT.

(7.12.1939.)

Le présent travail constitue une étude comparée de diverses réactions permettant la préparation du bromure cyanurique. La nouveauté essentielle apportée aux modes opératoires déjà connus est le recours à la sublimation pour séparer ce composé de la masse de polymérisation du bromure de cyanogène.

Nous sommes parvenus ainsi à isoler un bromure cyanurique très pur fondant à $264^{\circ},5^{\circ}$ (corr.).

Incidentement, cette étude a mis en évidence l'importance de la catalyse de la polymérisation du bromure de cyanogène. Elle a montré en outre, que cette réaction se fait simultanément suivant deux schémas différents, dont l'un consiste dans la cyclisation trimoléculaire et l'autre dans une association en longue chaîne.

Les premières tentatives de préparation de ce composé semblent remonter à Sérullas (1). Sa méthode consistait à faire agir du brome sur l'acide cyanhydrique anhydre dissous dans de l'éther. La description des propriétés du produit ainsi formé ne permet pas de reconnaître le bromure cyanurique pur, mais correspond, sans doute aucun, à celles d'un mélange, où ce dernier est présent sous une teneur mal définie.

A. Eghis (2) par contre propose de réaliser la synthèse de ce composé en polymérisant le bromure de cyanogène par chauffage en tube scellé vers $130-140^{\circ}$. Le bromure cyanurique obtenu de cette façon est décrit comme étant une poudre amorphe, insoluble dans le benzène et fondant au-dessus de 300° .

Un autre mode opératoire préconisé par Ponomarew (3) consiste à catalyser la polymérisation des solutions de bromure de cyanogène dans l'éther par le brome ou l'acide bromhydrique gazeux. Les produits obtenus par ce mode opératoire n'ont apparemment pas été meilleurs que ceux que donnaient les méthodes précédentes.

Après la découverte de la réaction de Friedel et Crafts, Scholl et Nörr (4) ont utilisé le chlorure d'aluminium anhydre pour la polymérisation du bromure de cyanogène dissous dans le sulfure de carbone. Ici encore, la description des propriétés physiques du produit obtenu, en particulier l'observation d'un P. F. $> 300^{\circ}$ C., montre que ce mode opératoire ne peut fournir du bromure cyanurique pur.

Une méthode de préparation préférable à toutes celles qui ont été préconisées jusqu'ici est celle de F. Naëbe (5) dont le principe consiste à catalyser par le brome, la polymérisation du bromure de cyanogène humide dissous dans le benzène. Au bout d'un jour on sépare une masse jaunâtre d'où le benzène anhydre extrait à chaud un produit blanc et cristallisé. Son analyse donne les valeurs requises pour le bromure cyanurique. Cependant le point de fusion ne semble pas être mieux défini que dans le cas des observations des précédents auteurs. En effet, malgré la cristallisation dans le benzène, il est décrit comme fondant au-dessus de 300° .

Récemment MM. Battegay et Engel (6) sont parvenus au bromure cyanurique en polymérisant par chauffage vers $200-220^{\circ}$ des

(1) SÉRULLAS, *Ann. Chim.* (2), t. 38, p. 374.

(2) EGHIS, *Ber.*, 1869, 2, 159.

(3) PONOMAREW, *Ber.*, 1888, 18, 3261-

(4) SCHOLL et NÖRR, *Ber.*, 1900, 33, 1054.

(5) F. NAËBE, *Dissert. tech. Hochschule, Dresde* 1907.

(6) Séance *Soc. Chim. France*, Section Strasbourg-Mullhouse du 3.12.37.

solutions de bromure de cyanogène dans le nitrobenzène. Le rendement peut s'élever à 40-45 0/0 en produit cristallisé, mais le point de fusion est encore anormalement élevé, puisqu'il se trouve au voisinage de 320° C.

Cet historique montre que le bromure cyanurique, est une combinaison dont l'existence est incontestable. Des lacunes importantes existaient cependant dans sa connaissance puisque aucun des échantillons préparé ne pouvait se caractériser par un point de fusion défini avec exactitude.

Nos premières tentatives d'isolement de ce bromure à l'état pur ont consisté à faire des extractions continues du polymère résultant de l'action de l'acide bromhydrique gazeux sur les solutions de bromure de cyanogène dans l'éther. Nous avons constaté ainsi que quel que soit le solvant, le produit de polymérisation est insoluble pour sa plus grande partie. Le dosage de brome cependant montre que cette fraction présente une composition très voisine de celle du produit cristallisé fourni par l'évaporation du solvant.

Sous l'action d'une élévation de température, les deux fractions se différencient très nettement. L'insoluble ne fond pas, mais cède graduellement du brome pour se transformer en une masse brune.

Le produit cristallisé présente un point de fusion d'observation assez difficile et sublime peu au-dessus. L'étude détaillée de la fusion faite au bloc Berl a permis de mettre en évidence le fait que l'observation du point de fusion est faussée par la présence d'une impureté insoluble dans le bromure cyanurique liquide. Par l'emploi de tubes à point de fusion dont la longueur permet plusieurs sublimations successives, on isole un bromure cyanurique tout à fait pur fondant sans aucune altération vers 264°-5° (corrigé). Cette température s'observe en général après deux sublimations et se maintient dès lors constante.

Quant à la nature de l'impureté formant le résidu de sublimation, elle ne consiste pratiquement qu'en produit d'altération provoquée par l'humidité des solvants et de l'air. Le bromure cyanurique est beaucoup plus sensible à l'humidité que le chlorure. Ses cristaux exposés à l'air s'entourent aussitôt d'une pellicule de produit hydrolysé dont la présence confère au moment de la fusion une rigidité telle à l'échantillon, que l'observation précise du passage de l'état solide à l'état liquide est gênée. La sublimation présente l'avantage de permettre la séparation du bromure cyanurique de toute trace de produits d'hydrolyse. Sur un échantillon ainsi purifié, la fusion présente les modalités usuelles du passage de l'état solide à l'état liquide chez les corps purs.

La constitution de ce produit de sublimation a été établie, indépendamment des données de l'analyse élémentaire, par la mesure de la masse moléculaire par cryoscopie. En utilisant le benzène anhydre comme solvant, nous avons obtenu le résultat suivant :

$$\begin{array}{ll} \text{Subst.} = 0,2040 \text{ g.} & \text{Solvant} = 25,250 \text{ g} \\ \Delta t = 0,135^\circ & M \text{ (calc.) } 305 \quad " = 317,7). \end{array}$$

Par ailleurs, nous avons vérifié également sa nature de trimère du bromure de cyanogène en synthétisant la triphényltricyanomé-

lamine par action de ce bromure d'acide sur le sel de potassium de la phénylcyanamide dispersé dans le benzène. Ce dérivé avait précédemment été préparé dans notre laboratoire par J. Biechler (7) à partir du chlorure cyanurique.

Le produit que nous avons obtenu présente le même point de fusion (210°) et fond sans abaissement avec le témoin.

Il n'y a donc aucun doute que le produit isolé par sublimation à partir des masses de polymérisation du bromure de cyanogène soit effectivement le bromure cyanurique pur.

L'efficacité de cette séparation physique nous a conduit à l'utiliser pour le dosage du trimère dans les produits bruts de polymérisation obtenus dans des conditions variées.

Le mode opératoire a consisté à polymériser dans chaque essai 20 g. de bromure de cyanogène purifié par distillation et desséché par passage des vapeurs sur du chlorure de calcium. Sa teneur en eau après ce traitement atteint encore quelques dixièmes pour cent. Elle est suffisante pour assurer une bonne stabilité à la température ordinaire (8).

La sublimation a toujours été précédée d'un chauffage du produit brut de polymérisation, sous vide vers 100°, pour en éliminer les résidus de solvants ou le BrCN inchangé. La séparation se réalisait alors par simple chauffage vers 250-300°, après l'avoir placé dans un tube de 100 à 150 cm³ de volume, scellé sous vide. Le trimère se condense en formant un enchevêtrement d'aiguilles dans la partie émergeant du four.

Le tableau suivant résume les caractéristiques des principaux types de réactions étudiées.

Système initial	Catalyseur	Tempér. moyenne	Durée	Rendement en (CNBr) ₃
Sol. étherée de CNBr	7 0/0 Br ₂	ordinaire	12 jours	24 0/0 (BrCN présent)
— — —	30 — —	—	12 —	45 0/0
— — —	50 — —	—	5 —	43 —
Sol. BrCN dans Br ₂ pur	Br ₂	—	2 mois	16 —
— CHCl ₃	5 0/0 Br ₂	—	2 jours	40 —
— CCl ₄	1 — —	—	1 mois	45 —
— CCl ₄	20 — —	—	1 —	40 —
— CH ₃ COOC ₂ H ₅	5 — —	—	1 —	0 }
— CH ₃ COOH anhydre... ..	5 — —	—	3 jours	0 } hydrolyse
— C ₂ H ₅ OH abs.	5 — —	—	2 —	0 }
Evolution spontanée de BrCN anhydre (P ₂ O ₅)	—	—	3 mois	4 0/0
BrCN pur chauffé en tube scellé	—	140°	3 jours	30 —
Reprise de la méthode Sérullas	—	ordinaire	1 jour	25 —

(7) J. BIECHLER, *C. R.*, 1936, 203, 568.

(8) Chaque fois qu'on soumet BrCN à une dessiccation intensive, par exemple à l'action de P₂O₅, on constate qu'il s'altère assez rapidement. Au bout de quelques jours les cristaux se tachent de jaune orangé par polymérisation. Bien que cette transformation se produise spontanément à la température ordinaire, elle ne progresse que très lentement. Elle semble d'ailleurs s'arrêter spontanément, quand le produit se rapproche d'un état de dessiccation parfait.

Des échantillons conservés pendant deux ans en tubes scellés en présence de P₂O₅ n'étaient pas complètement transformés, bien que le jaunissement eut commencé au bout du 5^e jour.

Ces valeurs mettent en évidence l'importance de l'action catalytique du brome, qui est efficace aussi bien sous sa forme moléculaire que par l'acide bromhydrique accompagnant son action sur l'éther.

Par chauffage en absence de solvant, la polymérisation du bromure de cyanogène exige une action très prolongée; il est même nécessaire d'opérer à des températures notablement supérieures à celle du point de fusion. Cependant malgré la simplicité du système chimique ainsi constitué, le rendement en trimère est relativement faible.

Le produit de réaction présente l'aspect d'une masse résineuse jaune brune, traversée par quelques aiguilles de bromure cyanurique. Comme d'autre part, l'extraction au benzène du produit de polymérisation en solution étherée, à température ordinaire, fournit également du bromure cyanurique, il est certain que la trimérisation n'est pas un effet de la température à laquelle le produit brut de polymérisation est exposé pendant la sublimation.

Les résultats obtenus par chauffage de solutions de bromure de cyanogène n'ont pas été supérieurs à ceux que nous avons résumés. Avec les hydrocarbures à point d'ébullition élevé, employés comme solvants, la bromuration et la formation de nitriles compromettent le rendement en bromure cyanurique. Le seul résultat intéressant dans cette voie est constitué par celui de MM. Battegay et Engel (9). Il est dû à la grande inertie du cycle nitrobenzénique qui permet d'éviter les réactions parasites.

Nous avons également repris l'étude de la catalyse de cette polymérisation par les halogénures d'aluminium anhydres. Dans leurs recherches, Scholl et Noerr (10) opéraient avec du chlorure d'aluminium (1 mol.) sur une solution de bromure de cyanogène (1 mol.) dans du sulfure de carbone. Ils parvenaient ainsi à un produit fondant au-dessus de 300° avec un rendement n'atteignant que 15 0/0. Plus récemment Oberhauser (11) mentionne avoir obtenu par cette voie, mais en remplaçant le chlorure par le bromure d'aluminium, un produit blanc, insoluble dans les solvants usuels, fondant au-dessus de 300°, avec un rendement de 30 0/0.

Le mode opératoire que nous avons choisi a consisté à dissoudre l'halogénure d'aluminium dans le bromure de cyanogène fondu. On opère en tube scellé. La polymérisation débute peu après la dispersion du catalyseur. En maintenant la masse vers 70-80°, la transformation est totale au bout de 2 heures déjà. L'addition de 2 à 3 0/0 de sel d'aluminium suffit. Le rendement en bromure cyanurique sublimé atteint 45 0/0.

Les résultats ne sont pas sensiblement modifiés quand on remplace le chlorure d'aluminium par le bromure (12).

(9) BATTEGAY et ENGEL, *Loc. cit.*

(10) SCHOLL et NOERR, *Loc. cit.*

(11) OBERHAUSER, *Ber.*, 1927, 60, 1437.

(12) Nous avons examiné également l'action de ces catalyseurs sur la polymérisation du chlorure de cyanogène pur. La réaction se déclenche à la température ordinaire déjà. Le rendement au trimère est relativement faible. Il atteint environ 50 0/0. Sous leur action, la polymérisa-

Ce mode opératoire nous paraît être le plus rapide et le plus simple de préparation du bromure cyanurique.

L'ensemble de nos résultats nous fait admettre que le taux limite de la trimérisation du bromure de cyanogène se trouve au voisinage de 45 à 50 0/0.

Nos essais ayant tous été exécutés en tubes scellés, l'imperfection du rendement ne peut pas être expliquée par des pertes de matière au cours des manipulations. En fait, chaque sublimation s'accompagne de libération de brome et d'un abondant résidu brun foncé. En outre on isole toujours de petites quantités de tétrabromure de carbone.

Pour dresser un bilan de l'évolution du bromure de cyanogène au cours de sa polymérisation, nous avons effectué la sublimation dans un tube ouvert et parcouru par un courant de gaz carbonique. Le brome libéré est recueilli dans une solution alcaline et dosé argentométriquement après réduction.

Par pesée des produits séparés par la sublimation et dosage du brome cédé, on parvient aux valeurs suivantes : donnant une image assez complète de la réaction :

Bromure cyanurique.....	40-45 0/0
Brome libéré.....	10-11 —
Résidu non volatil.....	45-40 —
Tétrabromure de carbone.....	2-3 —
Non identifiable (matière collante)...	5-1 —

Le résidu non volatil présente encore une forte teneur en brome ; elle est inférieure à celle du trimère alors que celle en azote est plus élevée. Si on poursuit le chauffage vers 350 et 400°, il n'apparaît plus du tout de bromure cyanurique, mais bien une abondante libération de brome. Après soutirage de ces vapeurs, le résidu non volatil consiste en paracyanogène.

Ces observations démontrent que la polymérisation du bromure de cyanogène se fait inévitablement suivant deux schémas très différents qui sont : la cyclisation trimoléculaire et la formation de chaînes probablement fortement associées comme tend à le prouver l'insolubilité de cette dernière forme.

L'apparition du tétrabromure de carbone révèle l'existence de points fragiles dans ce polymère en chaîne. Sous l'action du brome libéré au cours de la sublimation il se produit une perbromuration de leurs atomes de carbone, accompagnée de dégagement d'azote moléculaire.

L'ensemble de ces résultats tend à démontrer que la polymérisation du chlorure de cyanogène se fait suivant un mécanisme plus simple que celui du bromure. La symétrie des formules attribuées à ces deux composés ne saurait le faire prévoir. Déjà dans l'apti-

tion est moins élégante que celle qui est catalysée par l'HCl gazeux agissant sur une solution étherée de CNCl où le rendement atteint sans difficulté 90 0/0. Par contre l'influence de la température est moins efficace que dans le cas du bromure de cyanogène. En tube scellé, la vapeur de ce composé ne présente pas de signes de polymérisation même après chauffage à 170° pendant 3 jours.

tude réactionnelle de leur halogène, il y a des anomalies dont l'interprétation ne deviendra possible qu'à partir du moment où la liaison du carbone à l'azote sera mieux connue du point de vue énergétique. Comme exemple, il n'est pas sans intérêt de comparer le comportement des halogéno-cyanures à l'égard du mercure.

Le chlorure présente une inertie complète même après plusieurs jours de chauffage à 170°. Le bromure par contre réagit en donnant du bromure mercurieux et du cyanure de mercure à la température de son point de fusion. L'iodure réagit à la température ordinaire déjà.

Après trimérisation, par suite de la diminution de l'énergie interne de la molécule, l'halogène du bromure est complètement inerte même par chauffage jusqu'à 300°.

Il en est de même avec les solutions d'iodure de sodium dans l'acétone où les chlorures et bromures cyanuriques ne libèrent pas d'iode, contrairement à ce que font les chlorures et bromure de cyanogène. Ils donnent lieu cependant à une réaction d'échange d'halogène les transformant peu à peu en iodure cyanurique.

Depuis les recherches classiques de A. Gautier et de Nef, on a souvent tenté d'interpréter l'aptitude réactionnelle des composés contenant la fonction nitrile en les considérant comme des mélanges de molécules à structure nitrilique et isonitrilique.

Aucune méthode physique n'a jusqu'à maintenant prouvé sérieusement l'existence de formes tautomères chez les halogéno-cyanures. Des preuves chimiques déduites de la structure de leurs dérivés ont été déjà proposées. Une des plus récentes est celle de M. Mandala et Izzara (13). Ils ont montré que par action des trois halogéno-cyanures sur l'acide azothydrique, l'obtention d'halogéno-tétrazol n'est possible qu'avec les iodure et bromure de cyanogène. Ces auteurs en déduisent que ces deux composés doivent avoir une structure nitrilique, alors que celle du chlorure devrait être différente. Ce résultat contredirait l'hypothèse de l'existence d'un mélange de formes tautomères ou tout au moins ne permettrait que d'assigner une très petite teneur à la forme nitrilique chez le chlorure de cyanogène.

Si l'on se propose d'esquisser le mécanisme de la polymérisation de ces composés, nous pensons pouvoir nous guider par les considérations suivantes :

Le chlorure de cyanogène qui se transforme en trimère avec un rendement très élevé (Catalyseur HCl + éther) n'entre en réaction qu'en ne mettant en jeu des molécules de même structure.

D'autre part, si l'on tient compte du fait que la fonction nitrile tend à former des cycles trimoléculaires par l'ouverture de sa triple liaison, l'action du catalyseur pourrait consister dans une modification de la symétrie des molécules de ce chlorure favorisant la structure nitrilique. Cette hypothèse permettrait de ramener la cause de la diminution du rendement sous l'action du chlorure

(13) MANDELA et IZZARA, *Atti. Congresso. Naz. Chim. pura et applicata*, 1938, 5, 2, 423.

d'aluminium à une action catalytique plus favorable à la structure iso-nitrilique.

Dans le cas du bromure de cyanogène, la symétrie moléculaire moyenne serait telle que des chances à peu près égales seraient offertes à la réalisation des deux types de polymérisation. Si l'on admet, pour la raison indiquée plus haut, que la trimérisation est en dépendance directe de la structure nitrilique, l'association en chaîne peut être envisagée comme étant une manifestation de la forme iso-nitrilique ou même de sa conjugaison avec des formes nitriliques.

Le dégagement de brome s'observant toujours au cours des manipulations aboutissant à l'isolement du bromure cyanurique pourrait s'expliquer par la faible stabilité de la liaison du brome à l'azote dans les molécules de structure isonitrilique engagées dans la chaîne.

Déjà dans la polymérisation par chauffage à 130°, il y a cession de brome. Nous avons également constaté sa présence dans les produits volatils émis à la température ordinaire lors de la décomposition spontanée d'un échantillon de bromure de cyanogène humide.

Malgré son caractère hypothétique, cette représentation rend assez bien compte des faits observés au cours de ces polymérisations. Mais, compte tenu de la règle expérimentale disant que la structure du produit dominant fourni par une réaction ne renseigne qu'imparfaitement sur celle des molécules génératrices, il est encore prématuré de tirer des conclusions quant à la disposition vraie des atomes chez les halogénocyanures.

(École Supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 79. — Sur les iridium-pyridino-trichloro-oxalates ; par M. Yasuo INAMURA.

(8.12.1939.)

Etude des sels des types $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{PyCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{M}_2$ et $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{PyCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{M}$.
Ont été préparés les sels d'Ag, Rb, Cs, Tl et Ba du premier type et celui de K pour le second. L'ion $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{PyCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{\ominus}$ est très robuste.
On a aussi préparé $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Cs}$.

Dans le but de préciser les configurations des isomères rouges et orangés des Iridium-III-dipyridino-tétrachlorures $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_4]\text{M}$, Delépine (1) fit agir la pyridine sur l'iridium-III-tétrachloro-oxalate de potassium $[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{K}_3$; il obtint l'iridium-III-pyridino-trichloro-oxalate de potassium $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{K}_2, 1,5 \text{ OH}_2$ et non pas un iridium-III-dipyridino-tétrachlorure $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_4]\text{K}$, comme il le dési-

(1) DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1917, 21, 158 ; *Ann. Chim.*, 1923, 19, 145.

rait. Il ne poussa pas plus avant l'étude du pyridino-trichloro-oxalate formé.

Nous sommes revenu sur ce composé et nous avons préparé les sels de Ag, Rb, Cs, Tl et Ba par des doubles décompositions appropriées. En oxydant les sels d'Ir-III, nous avons pu isoler quelques représentants d'iridium quadrivalent $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{PyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{M}$.

Nous aurions désiré préciser les cas d'isomérisie que la théorie laisse prévoir pour ce genre de complexes et les corps avoisinants, mais les événements actuels ne nous ont pas permis de pousser plus loin notre travail et nous nous bornons à donner les résultats acquis.

Iridium-III-pyridino-trichloro-oxalates $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{M}_2$.

Le point de départ a été pour la plupart d'entre eux le sel de potassium préparé selon les indications de Delépine : action à 100° de la pyridine sur l'iridium-III-tétrachloro oxalate de potassium de Duffour (2). On peut transformer l'iridium pyridino-trichloro-oxalate de potassium en sel d'argent qui sert à préparer les sels de rubidium et de césium par double décomposition ; le sel de potassium sert directement à préparer le sel de thallium et celui de baryum.

Le sel de Cs a été aussi préparé à partir de l'iridium-III-tétrachloro-oxalate de césium et de la pyridine, mais la réaction est moins rapide que dans le cas du sel de potassium ; après 3/4 d'heure au bain-marie on récupère encore la moitié de sel non transformé.

Propriétés générales. — Les iridium-III-pyridino-tétrachlorures de K, Rb, Cs sont très solubles dans l'eau, avec une couleur rouge orangé, si les solutions sont concentrées ; jaune orangé, si la solution est diluée. Ils cristallisent très bien, les sels de K et Rb ayant une même couleur de bichromate, le sel de Cs ayant une teinte plus rouge. Le sel de baryum est en cristaux orangés brillants, nettement moins solubles que les sels alcalins. Les sels d'argent et de thallium sont jaunes, peu solubles dans l'eau froide, mais se dissolvent dans beaucoup d'eau chaude et cristallisent par refroidissement.

Nous avons tenté diverses réactions dans le but d'introduire une nouvelle molécule de pyridine ; alors qu'à 100° le chloro-iridite IrCl_6K_3 et l'iridium-III-pyridino-penta-chlorure de potassium se transforment en dipyridino-tétra-chlorures $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_4]\text{K}$, il faut chauffer bien plus avec l'iridium-III-pyridino-trichloro-oxalate. En 4 heures au bain-marie avec un excès de pyridine, il n'y a pas de changement visible ; on a donc opéré à 130° (autoclave) ; après 3/4 d'heure la solution est devenue plus jaune et a fourni un sel de la composition attendue $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{K}$ (sel déjà mentionné par Delépine). A côté, se forment des dérivés accessoires. Si on chauffe plus longtemps, on passe à une poudre jaune soufre soluble dans l'alcool.

(2) A. DUFFOUR, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1913, 30, 190.

L'oxalate de potassium ne réagit pas à la température de 100°, si ce n'est pour donner un sel double qui semble $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{K}_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$. Mais en employant l'autoclave on arrive à des poudres jaunes cristallisables dans l'eau alcoolisée que, malheureusement, nous n'avons pas pu étudier. Il semble y avoir deux isomères.

Le nitrite de potassium à 130° donne également une poudre jaune.

L'ammoniaque à 100°, pendant 8 heures, n'a pas semblé avoir réagi; les cristaux séparés étaient encore orangés, alors qu'un produit ammonio-pyridiné eût été probablement jaune. La potasse semble produire une attaque (on a obtenu des aiguilles jaunes).

Tous ces faits montrent que l'ion $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ jouit d'une robustesse remarquable. La présence des radicaux organiques, pyridine et ion oxalique, semble en être la cause. Toutefois, si on traite l'iridium-III-pyridino-trichloro-oxalate de potassium par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, on passe assez facilement à l'iridium-pyridino-pentachlorure $[\text{IrPyCl}_5]\text{K}_2$, par suite du remplacement de C_2O_4 par Cl_2 . On s'en assure aisément par la coloration violette que donne le chlore, coloration qui passe dans l'alcool amylique lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, ainsi que l'a indiqué Delépine. Cela signifie, en somme, que l'acide $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{H}_2$ est moins stable que les sels et perd aisément de l'acide oxalique.

Enfin, l'eau de chlore a permis le passage aux iridium-IV-pyridino-trichloro-oxalates (voir plus loin).

Sels d'argent $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{AgK} + 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Ag}_2$. — Duffour a préparé des iridium-III-tétrachloro-oxalates par double décomposition du sel d'argent avec des chlorures alcalins, le sel d'argent étant obtenu lui-même avec le sel de potassium et le nitrate d'argent. On pouvait penser obtenir ici un résultat analogue. En réalité, l'iridium-III-pyridino-trichloro-oxalate de potassium agissant sans précautions spéciales, en milieu trop concentré, donne un sel potassico-argentique $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{AgK}, 2\text{H}_2\text{O}$.

Il n'est pas rare que l'argent présente un certain isomorphisme avec le potassium. Delépine l'a remarqué avec le rhodium et l'iridium trioxalate de potassium (3) et Kranig avec le cobalt-III-trioxalate de potassium (4); mais en ajoutant davantage de nitrate d'argent, Delépine a observé un enrichissement du complexe en argent. Dans notre cas, on peut arriver au sel diargentique. Les deux sels se distinguent d'ailleurs par leur couleur, le sel argento-potassique étant orangé, le sel diargentique étant jaune. Le sel argento-potassique est hydraté; l'autre, anhydre.

Sel potassico-argentique. — On dissout 3 g. de sel potassique dans 60 cm³ d'eau et on ajoute 18 cm³ de nitrate d'argent décinormal. On obtient 1 g. de lamelles jaune orangé, solubles dans beaucoup d'eau bouillante.

Trouvé	Ir 20,4	Ag 16,3
Calculé	20,7	16,6 pour $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{AgK} + 2\text{H}_2\text{O}$.

(3) M. DELÉPINE, *Annales de Soc. esp.*, 1927, 27, 485.

(4) J. KRANIG, *Ann. Chim.* (10), 1929, 11, 44.

Sel diargentique $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Ag}_2$. — On prend 1 g. du sel précédent qu'on délaye dans 500 cm³ d'eau chaude et on y ajoute 30 cm³ de nitrate d'argent décimormal; on obtient des cristaux jaunes qu'on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Récolte 0,95 g.

Ou bien à 0,3 g. de sel potassique dissous en 60 cm³ d'eau, on ajoute 12 cm³ de nitrate d'argent décimormal. Le lendemain, on a essoré le précipité jaune, on l'a délayé avec un litre d'eau et on y a ajouté encore 10 cm³ de nitrate d'argent décimormal. On a obtenu 0,23 g. de cristaux jaunes.

Trouvé	Ir 27,8	Cl 16,2	Ag 30,3
Calculé	28,3	15,6	31,6 pour $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Ag}_2$

Sel de rubidium $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Rb}_2, 2 \text{OH}_2$. — Un g. de sel diargentique et 0,36 g. de chlorure de rubidium ont été mélangés avec 5 cm³ d'eau et chauffés au bain-marie. Il se forme du chlorure d'argent, tandis que l'eau se colore en orangé. Après filtration et concentration jusqu'à 2 cm³, on récolte des aiguilles brillantes orangées; on les essore, lave à l'alcool à 50°, à l'alcool et à l'éther. Obtenu 0,45 g. Les eaux-mères peuvent encore en fournir 0,15 g.

Trouvé	Ir 20,3	Cl vol. 5,95	Rb 24,9	OH, 3,8 (1)
Calculé	28,7	5,27	25,4	3,7 pour sel hydraté

Sel de césium $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Cs}_2, 2 \text{OH}_2$. — Dans la solution aqueuse de 0,5 g. de chlorure de césium, on a broyé 1 g. de sel diargentique et chauffé au bain-marie. Après séparation du chlorure d'argent, la solution filtrée a donné des cristaux orangés, un peu rouges.

Trouvé	Ir 23,2	Cl vol. 5,5	Cs 34,2
Calculé	25,1	4,6	34,6 pour sel hydraté.

Sel de thallium $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Tl}_2$. — Dans la solution de 1,5 g. du sel de potassium en 5 cm³ d'eau, on verse 1,4 g. de nitrate de thallium dissous dans 5 cm³ d'eau chaude. Il se forme aussitôt des petits cristaux jaunes rectangulaires qu'on essore, lave à l'eau chaude, à l'alcool, puis à l'éther. L'eau-mère est pratiquement incolore.

Trouvé : Ir, 22,0; calculé : 22,05 pour sel anhydre.

Ce sel anhydre chauffé dégage des fumées blanches de chlorure thalleux qui colore la flamme en vert.

Sel de baryum $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Ba}, 2 \text{OH}_2$. — Si on verse une solution de chlorure de baryum tiède dans une solution aqueuse du sel

(*) On a suivi la méthode d'analyse indiquée par DELÉPINE, *Ann. de Chim.* (9), 1917, 7, 288. Par Cl volatil, il faut entendre le chlore entraîné par l'hydrogène lorsqu'on chauffe la substance dans un courant de ce gaz; s'il y a un métal alcalin ou alcalino-terreux, une quantité correspondante de chlore reste fixée sur le métal. Par exemple, dans $[\text{IrPyCl}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Rb}_2$, il n'y a qu'un atome de chlore sur trois qui est volatilisé, les deux autres restant sous forme de chlorure de rubidium; dans $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Cs}_2$, il y aura deux atomes de Cl volatils et 2 de fixés sous forme de ClCs , etc.

d'iridium potassique, il se forme un sel qui, bien que nettement cristallisé, contient notablement de potassium; ici, l'isomorphisme ne saurait être invoqué.

Pour obtenir un sel exempt de potassium, il faut opérer en sens inverse. Dans la solution de 1 g. de chlorure de baryum en 10 cm³ d'eau, on ajoute une solution aqueuse du sel potassique. Il se dépose des cristaux de sel de baryum. Après 5 minutes, on essore, lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther.

Trouvé	Ir 31,0	Cl vol. 6,07	Ba 20,5
Calculé	30,1	5,50	21,5

Iridium-IV-pyridino-trichloro-oxalates.

Sel de potassium [IrPyCl₃(C₂O₄)]K. — L'action du chlore qui permet de passer si aisément des iridium-III-hexachlorures [IrCl₆]M₃, des iridium-III-pyridino-pentachlorures [IrPyCl₅]M₂ et des dipyridino-pentachlorures, [IrPy₂Cl₄]M, aux dérivés de l'iridium quadrivalent [Ir^{IV}Cl₆]M₂, [Ir^VPyCl₅]M, Ir^{IV}Py₂Cl₄ devait, *a priori*, permettre de passer des iridium-III-pyridino-trichloro-oxalates aux iridium-IV-pyridino-trichloro-oxalates [IrPyCl₃(C₂O₄)]M.

En réalité, la préparation des dérivés de l'iridium quadrivalent présente ici une grande difficulté. Lorsqu'on ajoute de l'eau de chlore dans la solution orangée du sel d'iridium-III la couleur vire au rouge bordeaux intense, mais cette coloration est instable; si on chauffe au bain-marie, elle devient à nouveau orangée par auto-réduction. Si, pour ne pas chauffer, on concentre sur le vide sulfurique, on obtient bien des cristaux foncés, mais impurs. On ne réussit à obtenir le sel d'iridium-IV, en aiguilles violettes, presque noires, d'éclat métallique, qu'en faisant barboter le chlore gazeux dans une solution concentrée du sel trivalent. On essore, lave très rapidement avec peu d'eau, puis d'alcool et d'éther et on sèche dans le vide.

Trouvé	Ir 33,6	Cl vol. 12,1	K 6,91
Calculé	35,6	13,1	7,20

Même solides, ces cristaux se décomposent si on les chauffe à l'étuve, en devenant jaunes. Si on opère en solution, en présence de chlorure de potassium, on récupère l'iridium-III-pyridino-trichloro-oxalate, ainsi que cela a été vérifié par l'analyse.

Pour les sels de rubidium et de césium, on s'est contenté de vérifier sous le microscope que l'addition d'eau de chlore transforme les cristaux orangés en cristaux rouge violet foncé presque opaques, même sous une faible épaisseur. On voit ainsi les prismes des sels d'Ir^{III} se changer en aiguilles beaucoup plus étroites et plus longues. Avec le sel de Cs, on peut aussi employer l'acide nitrique concentré.

Les sels de thallium et d'argent ne semblent pas pouvoir se changer en dérivés de l'iridium quadrivalent; ces dérivés seraient encore plus instables que l'iridium-IV-hexachlorure d'argent.

Addition : Iridium-IV-tétrachloro-oxalates $[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{M}_2$.

Le travail précédent montre que si le passage des iridium-III-pyridino-trichloro-oxalates aux dérivés d'iridium-IV est difficile, on le réussit néanmoins; nous nous sommes demandé si le passage correspondant d'un iridium-III-tétrachloro-oxalate au dérivé d'iridium quadrivalent serait possible. Dans son travail, Duffour n'y fait pas allusion.

En réalité, nous n'avons bien réussi qu'avec le sel de césium parce qu'il est moins soluble et qu'on peut le faire cristalliser avant qu'il ne retourne à l'état irideux. Avec le chlore et le sel de potassium, on a bien un corps brun violet, très soluble dans l'eau: sa solution vire assez rapidement au jaune à froid et même très rapidement au bain-marie. Il serait donc difficile de l'isoler.

Pour obtenir le sel de césium d'Ir^{IV}, nous avons d'abord préparé celui d'Ir^{III}, non pas en passant par le sel d'argent et le chlorure de césium comme Duffour, mais en ajoutant un excès notable de chlorure de césium au produit de la réaction de l'oxalate de sodium (1,5 m.) sur le chloro-iridate de sodium $[\text{IrCl}_6]\text{Na}_3 + 6 \text{OH}_2$ (1 mol.), privé préalablement de la majeure partie du chlorure de sodium formé. A partir de 5,6 g. de chloro-iridate, on récolte, 7 g. d'iridium-III-tétrachloro-oxalate de césium. Même si comme le redoutait Duffour, il contenait un peu de sodium, celui-ci s'éliminerait lors de la transformation en dérivé iridi-césique peu soluble, le sel de sodium étant certainement très soluble.

Pour passer au sel d'Ir^{IV}, on dissout 1 g. d'iridium-III-tétrachloro-oxalate dans 25 cm³ d'eau et on ajoute 10 cm³ d'eau de chlore. La couleur fonce énormément; en concentrant la solution dans le vide sulfurique à froid, des cristaux de couleur rouge bordeaux se séparent. On les essore, lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Trouvé	Ir 28,3	Cl vol.	11,5	Cs 38,2
Calculé	38,1		10,3	38,6 pour $[\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Cs}_2$.

Ce sel repasse aussi très aisément à l'état irideux; dès que l'on chauffe sa solution rouge, la couleur vire au jaune.

(Laboratoire de Chimie organique du Collège de France.)

N° 80. — Contribution à l'étude des solutions de glucine dans le sulfate de glucinium; par M. François PUCHE et M^{lle} M. L. JOSIEN.

(12. 12. 1939.)

La solubilité de la glucine dans le sulfate de glucinium et la cinétique de la dissolution conduisent à admettre l'existence d'un sulfate basique $\text{SO}_3, 2\text{GIO}$.

Historique.

Les solutions de glucine dans le sulfate de glucinium ont fait l'objet de nombreux travaux, aux résultats souvent contradictoires.

Atterberg (1), en 1873 admet l'existence de deux sulfates basiques, l'un soluble SO_4Gl , $\text{Gl}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, l'autre insoluble SO_4Gl , $5\text{Gl}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, précipité amorphe obtenu par ébullition de solutions concentrées de glucine; les formules proposées sont le résultat d'analyses faites soit sur la masse gommeuse obtenue en séchant à 100° les solutions d'hydrate dans le sulfate neutre, soit sur le précipité desséché également à 100° . L'année suivante, il croit pouvoir signaler les sulfates SO_3 , 2GlO , $3\text{H}_2\text{O}$; SO_3 , 3GlO , $4\text{H}_2\text{O}$; SO_3 , 8GlO , $9\text{H}_2\text{O}$; les sels basiques insolubles donnant d'ailleurs, par lavage prolongé à l'eau, un résidu d'hydrate glucique.

Des résultats analogues avaient été trouvés par Berzelius (2) en 1815 et 1816.

En 1904, Parsons (3) rejette les conclusions de Berzelius et Atterberg. La méthode utilisée consiste à dissoudre du carbonate de glucinium dans des solutions de sulfate neutre de concentration variable. Par dilution de solutions suffisamment basiques, Parsons obtient ultérieurement des précipités de sulfate basique. L'analyse donne des résultats très variables : dans les solutions, les rapports $\frac{\text{GlO}}{\text{SO}_3}$ en grammes varient entre 0,39 et 0,62 et l'auteur en conclut que « les soi-disants sulfates basiques de glucinium n'existent pas comme composés chimiques définis et distincts mais sont en réalité des solutions solides du sulfate dans l'hydroxyde » ou des solutions plus ou moins saturées de glucine dans le sulfate neutre.

Britton (4), en 1925, au cours d'une étude électrométrique de la précipitation par la soude d'une solution de sulfate de glucinium, observe l'apparition du précipité pour une addition de 1,04 équivalent de soude. Au début de la précipitation, la solution correspond donc sensiblement à la formule SO_4Gl , $\text{Gl}(\text{OH})_2$. A ce moment la courbe électrométrique présente une inflexion marquée. L'auteur admet toutefois que « les solutions concentrées de sulfate de glucinium peuvent être rendues plus basiques, jusqu'à la valeur de deux molécules de $\text{Gl}(\text{OH})_2$ pour une molécule de SO_4Gl ». Il semble que cette dernière phrase, prise dans son sens littéral, conduit à admettre l'existence du sulfate basique SO_3 , 3GlO , bien que l'étude expérimentale n'y fasse aucune allusion.

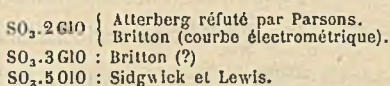
D'autre part, l'auteur ajoute : « que le sulfate basique existe ou non dans la solution comme composé chimique défini, il est probable que la solution est, en réalité, fortement colloïdale en dépit du fait que la solution soit claire et ne soit pas coagulée par les électrolytes ».

La même année, G. Marchal (5) étudie la décomposition thermique du sulfate de glucinium. La perte de poids du sulfate à 700° se fait en deux stades, de vitesses différentes. Le second stade, de vitesse environ deux fois moindre que le premier, commence pour une perte de poids de 60,9 0/0, ce qui correspond à un sulfate basique de composition SO_3 , 5GlO .

L'année suivante, en 1926, Sidgwick et Lewis (6) croient pouvoir conclure à l'existence en solution d'un sulfate basique de même composition. Ces auteurs étudient, à 25° , l'augmentation de solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine. Dans leurs

expériences, le glucinium est dosé soit à l'état de SO_4Gl , soit à l'état de GlO ; le sulfate étant obtenu par addition d'un excès d'acide sulfurique, suivie d'une évaporation à sec et la glucine pesée étant le résidu de la calcination du sulfate, dans un moufle. (Le mémoire n'indique ni la température, ni la durée de la calcination.) Les auteurs calculent ensuite le rapport moléculaire $\frac{\text{GlO}}{\text{SO}_4\text{Gl}}$ supplémentaire. Ce rapport varie entre 3,75 et 4,62, la valeur moyenne de 7 résultats étant 4,14. Sidgwick et Lewis en déduisent l'existence d'un sulfate basique $\text{SO}_3,5\text{GlO}$, sel de l'ion complexe $(\text{Gl}, 4\text{GlO})^{++}$.

En résumé, si l'on s'en tient aux résultats fondés sur des données analytiques précises et consignées dans les mémoires, l'on se trouve en présence de trois sulfates basiques solubles :



Ces résultats nous ont incités à reprendre l'étude systématique des solutions de glucine dans le sulfate de glucinium; l'étude de la solubilité de la glucine, en fonction de la concentration du sulfate, nous a amenés à compléter les résultats ainsi obtenus par une étude cinétique.

PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES DE DOSAGES.

Le sulfate de glucinium a été préparé à partir de glucine qui contenait quelques traces de fer; quatre cristallisations successives nous fournirent un produit pur, ne donnant aucune coloration au sulfocyanure.

La glucine hydratée était précipitée à chaud de la solution de sulfate par un grand excès d'ammoniaque; le précipité d'abord lavé à l'eau bouillante chargé d'ammoniaque, était repris ensuite par de grandes quantités d'eau bouillante et soigneusement essoré. Dix à quinze lavages étaient nécessaires pour obtenir la disparition des réactions avec le chlorure de baryum et le réactif de Nessler. La glucine était enfin séchée à 140° et finement pulvérisée au mortier.

Les dosages de l'ion SO_4^{--} étaient faits sous forme de sulfate de baryum et les dosages de glucinium sous forme de GlO . La détermination analytique de GlO , outre la faible masse moléculaire du composé, est très délicate: la glucine précipitée par l'ammoniaque n'est pas pure et contient un excès d'ion SO_4^{--} , peut-être sous forme de sulfate basique. En effet, certains essais, cependant calcinés au moufle, nous ont donné, après dissolution dans l'acide nitrique, un louche au chlorure de baryum. La technique suivante nous a fourni des résultats satisfaisants: les solutions de sulfate basique sont additionnées d'acide nitrique et précipitées à l'ébullition par un grand excès d'ammoniaque. Les précipités sont lavés abondamment à l'eau bouillante, même après cessation de

précipité au chlorure de baryum dans les eaux de lavage. Après calcination au moufle, les résultats analytiques obtenus, dans ces conditions, sur des essais parallèles, se sont montrés d'une très bonne concordance : différence relative atteignant rarement 1/0/0.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

1^o *Influence de la concentration.* — A la température du laboratoire (23°), des solutions de sulfate de glucinium de diverses concentrations sont additionnées d'un excès de glucine; après agitation, on dose dans le filtrat l'ion SO_4^{--} et la glucine. Le tableau suivant contient les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Numéro de l'essai	Durée		Concentration moléculaire en (SO_4)	Rapport moléculaire (GIO) (SO_3)
	d'agitation	de contact		
1	12	78	0,942	2,17
2	12	78	0,485	2,18
3	12	92	0,320	2,11
4	12	92	0,247	2,08
5	12	116	0,195	2,04
6	12	116	0,165	2,01
7	30	200	0,141	2,01
8	30	200	0,122	2,01
9	30	200	0,099	1,99 (7)

Remarque I. — Les résultats du tableau précédent semblent permettre déjà d'entrevoir l'existence en solution d'un sulfate basique $\text{SO}_3, 3 \text{GIO}$. En effet, pour toutes les concentrations, nous trouvons pour le rapport $\frac{[\text{GIO}]}{[\text{SO}_3]}$ une valeur très voisine de 2.

Pour des concentrations en SO_4^{--} inférieures à 1/5 de molécule (essais 6 à 9), les solutions obtenues ne contiennent pas d'excès de glucine par rapport à $\text{SO}_3, 2 \text{GIO}$. Pour des concentrations supérieures (essai 1 à 5), le rapport $\frac{[\text{GIO}]}{[\text{SO}_3]}$ est un peu plus grand que 2.

Notons d'ailleurs qu'un essai parallèle à l'essai n° 2 nous a donné une valeur de 2,13 au lieu de 2,18, légère différence que l'étude cinétique explique. Il semble que dans ces derniers cas, on a affaire à une dissolution supplémentaire de glucine dans le sulfate basique déjà formé, dissolution colloïdale ou non.

Remarque II. — Nos résultats diffèrent assez nettement de ceux de Parsons. En transformant en rapport moléculaire $\frac{[\text{GIO}]}{[\text{SO}_3]}$, les résultats consignés dans le mémoire de l'auteur, on trouve en effet sur 24 essais, 10 valeurs comprises entre 1,92 et 1,88, 8 entre 1,72 et 1,85, la plus petite valeur étant 1,24.

Parsons a utilisé du carbonate de glucinium au lieu de glucine, mais surtout il ne semble pas avoir atteint les limites de saturation.

Remarquons en effet, que les valeurs du rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$ pour les essais n° 7, 8, 9 n'ont été atteintes que lentement. Nous consignons dans le tableau suivant les différentes valeurs trouvées qui nous ont conduits à entreprendre l'étude cinétique de la réaction.

TABLEAU II.

Durée du contact.....	72 h.	99 h.	135 h.	200 h.
Essai n° 7.....	1,80	1,875	1,99	2,01
— 8.....	1,86	1,88	1,98	2,01
— 9.....	1,65	1,82	1,94	1,99

2° *Etude cinétique de la dissolution.* — Cette étude a été faite à la température moyenne du laboratoire (23°) et à 97° au bain-marie pour deux concentrations environ $\frac{M}{2}$ et $\frac{M}{8}$ (Essai 10 : 0,491 M — Essai 11 : 0,125 M — Essai 12 : 0,509 M — Essai 13 : 0,13 M). Les essais 10 et 12 ont été constitués par 100 cm³ d'une solution de sulfate de glucinium sensiblement moléculaire, 100 cm³ d'eau et 10 g. de glucine; les essais 11 et 13 par 50 cm³ de solution moléculaire, 350 cm³ d'eau et 5 g. de glucine. Pour les essais 10 et 11 faits à température ordinaire, l'agitation n'a été interrompue que pour permettre les prises d'essai. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III.

Numéro de l'essai	Durée d'agitation.....	Durée de contact.....						
		1 h.	2 h.	3 h. 30	6 h. 30	10 h. 30	25 h.	34 h.
10	Rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$	1,32	1,46	1,64	1,84	1,93	2,01	2,13
	Rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$	1,31	1,34	1,54	1,70	1,86	2,00	2,02

Concentration du n° 10 $\sim M/2$; du n° 11 $\sim M/8$. Température moyenne 23°

TABLEAU IV.

Numéro de l'essai	Durée de contact.....	Durée de contact.....							
		0 h. 30	1 h. 30	2 h. 30	5 h. 30	9 h. 30	26 h.	34 h.	40 h.
12	Rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$	1,99	2,18	2,25	2,23	2,20	2,25	2,18	2,11
	Rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$		1,91	2,11	2,12	1,99	2,06	1,99	

Concentration du n° 12 $\sim M/2$; du n° 13 $\sim M/8$ Température 97°

A la température ordinaire, les essais 10 et 11 montrent que la dissolution de la glucine présente un palier au moment où le rapport $\frac{[G1O]}{[SO_3]}$ atteint la valeur 2. Ces résultats confirment l'existence d'un sulfate basique soluble qui peut dissoudre ensuite lentement un excès de glucine. La fixité de la concentration moléculaire en SO_4^{--} est d'ailleurs remarquable; les différences maxima n'atteignent pas 1 0/0. Dans la solution

$\frac{M}{2}$: la vitesse de dissolution de la glucine est nettement plus grande et la longueur du palier plus petite.

A 97°, la forme des courbes correspondant aux essais 12 et 13 est particulière. La vitesse initiale de dissolution est très grande, on n'observe plus de palier; les quantités maxima dissoutes à température ordinaire sont dépassées, puis on assiste à une diminution régulière du rapport $\frac{[GIO]}{[SO_3]}$ qui semble tendre vers une valeur sensiblement égale à celle obtenue à 23°. L'excès de glucine dissoute semble donc se précipiter ensuite soit à l'état de glucine pure, soit à l'état de glucine adsorbant un peu de sulfate. En effet les résultats du tableau IV correspondant à 9 h. 30 de contact ont été obtenus par un dosage fait après une deuxième filtration de la prise d'essai, filtration opérée après 24 heures de repos à froid, et ils montrent une diminution du rapport $\frac{[GIO]}{[SO_3]}$ par rapport aux essais dosés immédiatement.

L'examen comparatif des résultats des essais 10 et 11, consignés dans le tableau III, montre d'autre part l'influence de la concentration sur la vitesse et la limite de dissolution. Pour la mettre davantage en évidence, nous avons entrepris une étude cinétique de la dissolution à la concentration de 2 M à la température moyenne de 23°. L'essai 14 a été constitué par 100 cm³ de solution à peu près bimoléculaire de sulfate de glucinium et 20 g. de glucine, soit un très grand excès.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau V.

TABEAU V.

Durée de contact.....	1 h.	2 h.	15 G h.	9 h.	24 h.	33 h.	48 h.30	57 h.	74 h.	98 h.	104 h.
Rapport $\frac{[GIO]}{[SO_3]}$	1,52	1,60	1,75	1,88	2,06	2,18	2,21	2,32	2,27	2,25	2,18
Concentration : 2,08						Température moyenne : 23°					

A concentration très élevée, le tableau précédent montre que la vitesse de dissolution est beaucoup plus grande qu'en solutions diluées mais, ici encore, quand le rapport $\frac{[SO_3]}{[GIO]}$ tend vers 2, la vitesse diminue. De plus, on observe le phénomène observé à 97° : après avoir atteint un maximum, le rapport $\frac{[GIO]}{[SO_3]}$ décroît régulièrement et semble tendre vers 2.

Conclusions. — L'ensemble de notre étude permet d'affirmer que le rapport $\frac{[GIO]}{[SO_3]}$ des solutions de glucine dans le sulfate de glucinium tend habituellement vers la valeur 2. Cette valeur n'est atteinte qu'au bout de plusieurs jours si les solutions de sulfate sont diluées ou laissées en repos.

D'autre part, pour des solutions concentrées ou à température

élevée, cette valeur peut être légèrement dépassée. Il semble qu'on assiste alors à une dissolution supplémentaire de glucine dans le sulfate basique $\text{SO}_3, 2\text{GIO}$, excès de glucine susceptible d'ailleurs de se précipiter de nouveau ensuite.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ATTERBERG, *Bull. Soc. Chim.*, 1873, 19, 497; 1874, 21, 157.
- (2) BRZELIUS, *J. Chem. Ph. Schweig.*, 1815, 15, 296. — *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, 1826, 8, 187.
- (3) PARSONS, *J. Am. Chem. Soc.* 1904, 26, 1433.
- (4) BRITTON, *Journ. of the Chem. Society*, 1925, 127, 2120.
- (5) MARCHAL, *J. Chim. Phys.* 1925, 22, 502.
- (6) SIDGWICK et LEWIS, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1926, 128, 1287.

Facultés Libres de Lille.

N° 81. — Etude sur la pyrogénéation des schistes bitumeux calcaires; par J. BARLOT.

(14.12.1939.)

La pyrogénéation des schistes bitumeux calcaires donne des résultats très différents selon les conditions expérimentales dans lesquelles on se place.

L'élimination préalable du carbonate de chaux diminue la quantité d'huile recueillie et augmente la proportion des phénols; un courant d'hydrogène produit les effets inverses. Les rendements en huile brute peuvent ainsi varier de 1,72 à 3,56 0/0.

Entre 550° et 850°, on observe un abondant dégagement de gaz renfermant un pourcentage élevé d'oxyde de carbone et d'hydrogène et facilement transformable en hydrocarbures liquides.

Introduction.

On sait que les roches dites bitumineuses, soumises à la pyrogénéation, donnent naissance à un mélange de gaz et de goudrons plus ou moins facilement condensables, et abandonnent un résidu minéral contenant une certaine quantité de carbone libre.

Les rendements sont très variables, selon les conditions expérimentales et il nous a paru intéressant de publier quelques résultats numériques particulièrement caractéristiques, en précisant exactement les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus.

Les observations faites permettent de comprendre pourquoi les résultats d'analyses de différents laboratoires peuvent ne pas concorder, et mettent en garde contre le rejet *a priori* de chiffres paraissant trop élevés ou trop faibles.

Composition chimique des roches examinées.

Les expériences décrites ci-après ont été faites avec des schistes bitumeux liasiques, appartenant à l'étage toarcien, et connus

aussi sous les noms de schistes à Possydomies et de schistes carton. Ces formations sont très développées dans l'Est et le Centre de la France, où elles constituent des bancs puissants, affleurant parfois sur des centaines d'hectares (1).

Nous avons décrit les particularités de leur structure dans différents mémoires (2); leur composition chimique n'est pas absolument constante, mais elle est en général comprise entre les limites suivantes :

Carbonate de chaux	35 à 45 0/0
Carbonate de magnésie	1 à 3
Silice totale.....	25 à 40
Oxyde de fer et alumine.....	13 à 18
Phosphate de chaux.....	0,5 à 1
Sulfate de chaux.....	0,5 à 2
Pyrite de fer.....	1,5 à 3
Éléments alcalins.....	traces à 0,5
Matière organique.....	13 à 27

La matière organique est très complexe; elle renferme de petites quantités de porphyrines (3).

Isolée à l'état de pureté, en appliquant les méthodes de séparation que nous avons décrites (4), et qui ont été depuis employées avec succès par différents auteurs (5), elle se présente sous la forme d'une poudre légère, dont la couleur varie du brun clair au brun très foncé. Cette poudre est pratiquement insoluble dans les dissolvants organiques usuels; chauffée, elle se décompose à partir de 225°-250° et laisse finalement, après combustion, un squelette carboné, en dégageant une odeur spéciale rappelant celle du caoutchouc brûlé.

L'analyse élémentaire ne permet pas de fixer une formule; il s'agit certainement d'un mélange de composés divers et non d'une substance définie. En général, les résultats numériques des analyses sont compris dans les limites suivantes :

Carbone.....	de 75 à 85 0/0
Hydrogène.....	de 7 à 9
Azote.....	de 0,5 à 3
Soufre.....	de 0,5 à 6
Oxygène.....	de 8 à 12

Méthodes de traitement et appareils employés.

La pyrogénéation a été réalisée à des températures différentes dans un four à tube horizontal chauffé électriquement, que nous avons construit pour traiter des charges d'environ 1.000 grammes et dont nous avons déjà donné la description (6). Ce dispositif nous paraît être celui qui permet le plus facilement de faire varier systématiquement les conditions expérimentales, tout en assurant une évacuation très rapide des produits dégagés.

Dans le circuit de condensation, on dispose un gros flacon à soude caustique, après les laveurs à tétraline, pour absorber l'hydrogène sulfuré et le gaz carbonique; les autres gaz sont recueillis dans un gazomètre à eau, avec les précautions habituelles.

Au cours des premières expériences, nous avons utilisé un petit tube axial en fer régulièrement perforé pour collecter les produits

de distillation, mais ce dispositif ne nous ayant pas paru constituer une amélioration a été supprimé par la suite. Il importe d'ailleurs de remarquer que les schistes liasiques n'ont aucune tendance à devenir plastiques aux températures auxquelles nous avons opéré; il n'en est pas de même avec certains autres échantillons.

Dans un premier groupe d'expériences nous avons étudié surtout les rendements en huile, sans dépasser 550°, température à laquelle le dégagement devient pratiquement nul.

Au delà de 550° et jusqu'à 350° environ, des quantités de gaz parfois considérables prennent naissance : cette réaction a fait l'objet d'une seconde série de déterminations.

Pyrogénéation à 550°. — Résultats numériques.

Les essais effectués sont groupés en trois catégories, A, B, C, conformément aux indications ci-après :

A. Schiste brut, concassé en fragments de 5 à 10 millimètres, sans séchage préalable, et pyrogéné sans courant de gaz étranger.

B. Même matière première, mais la pyrogénéation est faite dans un courant de gaz hydrogène ordinaire, réglé à la vitesse d'environ 15 litres à l'heure.

C. Le schiste employé a été préalablement débarassé complètement des substances solubles dans l'acide chlorhydrique à 40 0/0, par contact prolongé, à une température comprise entre 50 et 60°, puis lavé à fond, jusqu'à disparition de la réaction avec le nitrate d'argent et enfin séché à 105°.

Dans les trois cas, la température maxima dans l'intérieur du tube n'a pas dépassé 550°.

Le schiste utilisé a été prélevé dans une couche de faible teneur contenant 13,5 0/0 de matière organique.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	A	B	C
Poids des échantillons.....	1.000 g.	1.000 g.	1.000 g.
Humidité à 105°	30,0 g.	30,0 g.	0,8 g.
Huile directement condensée....	24,5 cm ³	31,9 cm ³	13,0 cm ³
Huile des laveurs.....: ..	3,5 cm ³	3,7 cm ³	4,2 cm ³
Huile brute totale.....	28,0 cm ³	35,6 cm ³	17,2 cm ³
Gaz non condensés	36,0 g.	28,0 g.	46,0 g.
Soufre récupéré (H ₂ S).....	6,76 g.	8,57 g.	6,79 g.
Eau de constitution.....	30,0 g.	20,6 g.	28,0 g.

L'examen des chiffres trouvés montre que si la quantité totale des produits engendrés par la pyrogénéation, huile, gaz et eau, est à peu près constante, le pourcentage d'huile peut varier du simple au double, avec les conditions de traitement.

De plus, les huiles brutes recueillies sont nettement différentes dans les trois cas, ainsi qu'il ressort de la comparaison des caractéristiques suivantes :

	A	B	C
Densité à 15°.....	0,861	0,903	0,865
Phénols (solubles NaOH 20 0/0).	1,20 0/0	0,33 0/0	7,1 0/0

Le plus faible rendement en huile est donné par le schiste débarrassé des carbonates de calcium et de magnésium; il est compensé par un dégagement de gaz considérable.

En plus de l'influence nettement favorable des carbonates sur la quantité d'huile obtenue, on voit que l'utilisation d'un courant d'hydrogène améliore à la fois le rendement global et la qualité de l'huile.

Pyrogénéation à 850°. — Résultats numériques.

Le résidu du traitement à 550° est constitué par des fragments noirs, ayant conservé leur forme primitive. C'est un mélange intime de matière minérale et de carbone, celui-ci étant présent à dose variable, mais en général voisine de 3 0/0. On pouvait se demander si une telle matière, renfermant une quantité notable de carbonate de chaux était épuisée et si la formation d'oxyde de carbone ne pouvait être envisagée par réaction du carbone sur le carbonate. On sait en effet que par chauffage d'un mélange intime de carbonate de chaux et de charbon, on obtient, dès 650°, une décomposition complète du carbonate avec dégagement d'un mélange gazeux renfermant 78 0/0 d'oxyde de carbone.

Le carbonate de chaux n'étant pas ici à l'état pur, mais allié à une forte proportion de silicates, la température nécessaire à la réduction doit être un peu plus élevée, tout en restant inférieure au seuil normal de décomposition.

L'expérience montre qu'au-dessous de 850° le carbonate de chaux est complètement détruit, en même temps qu'il se dégage de grandes quantités d'oxyde de carbone.

De nouveaux essais ont donc été faits, en conservant le même dispositif, mais en élevant la température à 850°. Les gaz formés ont été soigneusement recueillis et analysés. Ils sont constitués par un mélange renfermant de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'hydrogène, des hydrocarbures, de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac.

Les nombres trouvés sont groupés dans le tableau ci-dessous; les dénominations A et C se rapportent aux mêmes échantillons que pour les essais à 550°; les volumes sont indiqués pour une pression de 760 mm., à la température de 15°.

	A	C
Poids des échantillons.....	1,000 g.	1,000 g.
Volume total de gaz (NH ₃ , déduit)	134,14 litres	41,60 litres
Poids du litre de gaz.....	1,15 g.	1,23 g.
Volume d'oxyde de carbone.....	46,62 litres	5,43 litres
Volume d'hydrogène.....	38,47 —	5,14 —
Volume de gaz carbonique.....	39,14 —	2,52 —
Volume d'hydrogène sulfuré....	4,63 —	4,73 —
Volume d'hydrocarbures.....	5,26 —	25,70 —

Après épuration et fixation du gaz carbonique et de l'hydrogène sulfuré, il reste, dans chacun des deux cas, un volume gazeux ayant les caractéristiques suivantes :

	A	C
Volume total.....	90,35 litres	34,35 litres
Oxyde de carbone.....	51,6 0/0	10,0 0/0
Hydrogène.....	42,6	14,0 0/0
Hydrocarbures.....	5,8	75,1 0/0

Le gaz obtenu à partir de l'échantillon A a presque la composition théorique du gaz à l'eau ; il se prête facilement à la fabrication d'hydrocarbures liquides avec un bon rendement ; on peut aussi l'utiliser pour d'autres synthèses, ou directement, ou comme source d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Le gaz produit par le schiste débarrassé de son calcaire est pauvre en oxyde de carbone et en hydrogène, mais remarquablement riche en hydrocarbures, ce qui est normal étant donné le faible rendement en huile. Actuellement ceci ne paraît pas présenter d'intérêt au point de vue industriel.

Conclusions.

Le rendement d'une pyrogénéation à 850° s'établit donc comme suit, à partir d'un schiste pauvre, renfermant 13,5 0/0 de matière organique, pour une tonne on obtient :

28 litres d'huile brute (d : 0,861) 90 m³ de gaz à 51,6 0/0 de CO 6,76 kg. de soufre.

La densité de ce schiste étant d'environ 2,2, les résultats rapportés au mètre cube sont les suivants :

61,6 litres d'huile brute (d : 0,861) 198 m³ de gaz à 51,6 0/0 de CO 14,8 kg. de soufre.

La pyrogénéation en présence d'un courant de gaz hydrogène jusqu'à 550°, puis sans gaz étranger jusqu'à 850°, permet de recueillir, pour une tonne :

35,6 litres d'huile brute (d : 0,903) 70 m³ de gaz à 50 0/0 env. de CO 8,57 kg. de soufre.

pour un mètre cube :

78,3 litres d'huile brute (d : 0,933) 131 m³ de gaz à 59 0/0 env. de CO 18,8 kg. de soufre.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) BARLOT, Essai sur les roches bitumineuses de la région du Jura. Congrès international des Mines, Paris, 1935.

(2) BARLOT et G. HRADIL, Nouvelles recherches sur la constitution chimique des schistes bitumineux. 14^e Congrès de Chimie Industrielle, Paris, 1934. — BARLOT, Les constituants chimiques des schistes bitumineux. 67^e Congrès des Sociétés Savantes, Paris, 1934.

(3) A. TREIBS, *Lieb. Ann. Chem.*, 1934, 42, 510; *Z. angew. Chem.*, 1936, 38, 682.

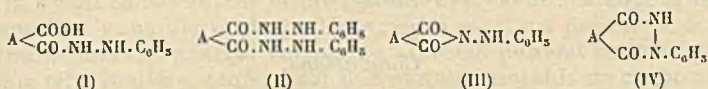
(4 et 6) BARLOT, Essai sur une méthode standard et un nouvel appareil pour l'analyse des pyroschistes et des lignites. 2^e Congrès mondial du Pétrole, Paris, 1937.

(5) DOWN A. L., L'analyse du kérogène des schistes à huile. — *J. Inst. Petroleum*, 1939, 25, N^o 186, 230-237.

N° 82. — Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen des phénylhydrazides de quelques diacides; par M^{llo} D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS.

(18.12.1939.)

L'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen des phénylhydrazides des diacides qui peuvent présenter les différents types de structure :

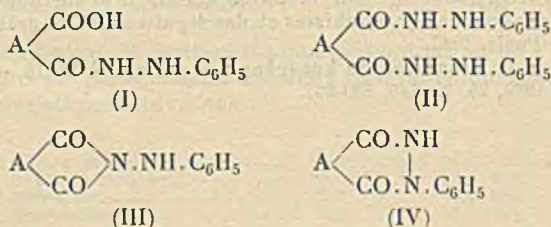


a permis d'étendre aux cas des diacides les observations qui avaient été faites lors de l'étude spectrale des phénylhydrazides des monoacides, à savoir que : les composés de structure I, II, et III possèdent des courbes d'absorption analogues à celle de l'aniline, le composé de structure IV ayant une courbe d'absorption semblable à celle d'une anilide (forme de la courbe). Dans tous ces cas, il faut tenir compte de la nature du diacide considéré et pour III et IV de l'influence de la cyclisation.

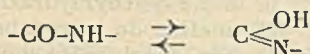
Au cours de nos recherches sur les phénylhydrazides des monoacides (1), nous avons constaté que les β -acydylphénylhydrazines possédaient des spectres d'absorption ultra-violet presque identiques présentant une grande analogie avec celui de l'aniline tandis que les spectres d'absorption des phénylhydrazines α et α - β acydylées étaient semblables (forme des bandes) à ceux des anilides (voir *fig. 1*), au moins dans le cas où l'acydyle ne possédait pas d'absorption propre dans le domaine d'absorption de la phénylhydrazine.

Nous avons étendu ces recherches aux phénylhydrazides des diacides. Cette étude était d'autant plus intéressante que ces diacides forment avec la phénylhydrazine des combinaisons de types différents dont il n'est pas aisé de déterminer la structure à l'aide de moyens chimiques.

Par exemple, un diacide de la forme $\text{A} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$ (A étant un radical gras ou C_6H_4 \langle) peut donner, par condensation avec la phénylhydrazine, des composés des types suivants :



Aux formules I, II et IV contenant le groupe CO.NH il faut ajouter celles qui proviennent des précédentes par déplacement des doubles liaisons suivant le schéma :



Remarque. — Les produits d'addition des diacides avec la phénylhydrazine, qui sont, comme dans le cas des monoacides, difficiles à obtenir à l'état optiquement pur, feront l'objet d'une étude ultérieure.

D'après ce qui précède, il devait être possible de déterminer la structure des phénylhydrazides des diacides d'après leurs spectres d'absorption ultra-violet. Ainsi l'absorption des phénylhydrazides du type II doit correspondre à celle d'une β -acidylphénylhydrazine (analogue à celle de l'aniline) étudiée en concentration double; de même, un composé de structure III doit avoir une courbe d'absorption analogue à celle d'une β -acidylphénylhydrazine et un composé de formule IV doit posséder un spectre d'absorption semblable à une α,β -diacidylphénylhydrazine (*). Dans ces deux derniers cas il faut tenir compte, d'une part, de l'influence de la cyclisation qui peut provoquer dans certains cas un déplacement de la courbe d'absorption et, d'autre part, de la nature du radical A.

Enfin, les substances possédant une structure du type I ne se différenciant d'une β -phénylhydrazide que par la présence, dans la molécule, du groupe COOH rentrent dans les catégories étudiées précédemment (1) et possèdent par suite le spectre d'absorption d'une β -acidylphénylhydrazine.

L'étude spectrale qui fait l'objet de ce travail nous a permis de constater que toutes ces prévisions se vérifiaient expérimentalement.

L'identité des spectres d'absorption des phénylhydrazides des acides crotonique et benzoïque (1) nous ayant montré que la liaison éthylénique de l'acide crotonique et l'une des doubles liaisons du noyau du groupe benzoyle avaient sensiblement la même influence sur l'absorption de ces substances dans l'ultra-violet moyen, nous avons recherché si le même phénomène existait dans le cas des phénylhydrazides de même type des acides maléique et phtalique. Mais les phénylhydrazides de l'anhydride phtalique présentant des particularités intéressantes, cette étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

Dans le cas de la di- β,β' -phénylhydrazide de l'acide malonique on peut remarquer un élargissement important de la deuxième bande d'absorption dont le maximum se trouve vers 2350 Å. Ceci peut être attribué à l'influence mutuelle qui s'exerce entre les deux groupes phénylhydrazides qui dans cette molécule ne sont séparés que par un CH₂.

Nous avons préparé la di- β,β' -phénylhydrazide de l'acide oxa-

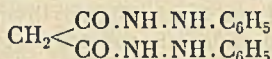
(*) Bien entendu ceci suppose que le radical A ne possède pas dans l'ultra-violet moyen une absorption propre située dans la région spectrale d'absorption de la phénylhydrazine.

lique, substance dans laquelle les deux groupes phénylhydrazides sont liés directement; dans ce cas l'influence mutuelle s'exerçant entre ces deux chromophores complexes aurait dû être beaucoup plus grande que pour la di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide malonique et par suite la déformation de la courbe d'absorption plus accentuée. Mais, étant donnée l'insolubilité complète de ce produit dans l'alcool, nous n'avons pu mesurer son spectre d'absorption.

Pour la β . β -maléinylphénylhydrazine, nous avons constaté que le spectre d'absorption de cette substance était constitué, comme celui des β -acidylphénylhydrazines, de deux bandes principales, mais celles-ci sont plus larges et se trouvent situées plus près du visible (*fig.* III).

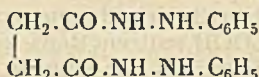
Au cours de ce travail nous avons étudié les spectres d'absorption des composés suivants :

di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide malonique



β . β -malonylphénylhydrazine $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CO} \\ \text{CO} \end{cases} \text{N.NH.C}_6\text{H}_5$

di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide succinique



α . β -succinylphénylhydrazine $\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{CO.NH} \\ | \qquad | \\ \text{CH}_2.\text{CO.N.C}_6\text{H}_5 \end{array}$

β . β -maléinylphénylhydrazine $\begin{array}{c} \text{CH.CO} \\ || \qquad \diagdown \\ \text{CH.CO} \end{array} \text{N.NH.C}_6\text{H}_5$

L'étude spectrale de ces composés nous a permis de vérifier les prévisions que nous avons faites en nous basant sur les résultats obtenus antérieurement lors de recherches sur l'absorption des phénylhydrazides des monoacides. Ainsi nous avons constaté que les di- β . β' -phénylhydrazides présentent une absorption analogue à celle d'une β -acidylphénylhydrazine en concentration double, en tenant compte toutefois de l'influence mutuelle qui peut s'exercer entre les deux chromophores complexes phénylhydrazides lorsque ceux-ci sont très proches.

Les β . β -phénylhydrazides possèdent une courbe d'absorption semblable à celle d'une β -acidylphénylhydrazine et les α . β -phénylhydrazides une courbe d'absorption analogue à celle d'une α . β -diacidylphénylhydrazine, compte tenu, d'une part, de l'influence de la cyclisation qui peut provoquer dans certains cas un déplacement de la courbe d'absorption et, d'autre part, de la nature du diacide considéré.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Mesures d'absorption.

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques des substances étudiées aux concentrations de N/100, N/1.000, N/10.000.

Dans certains cas, par suite de la faible solubilité des produits, seules les plus grandes dilutions ont pu être réalisées. Enfin dans le cas de la di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide oxalique, l'insolubilité de ce produit dans l'alcool (insoluble à N/10.000 à l'ébullition) ne nous a pas permis de déterminer son spectre d'absorption ultraviolet.

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption et, en abscisses,

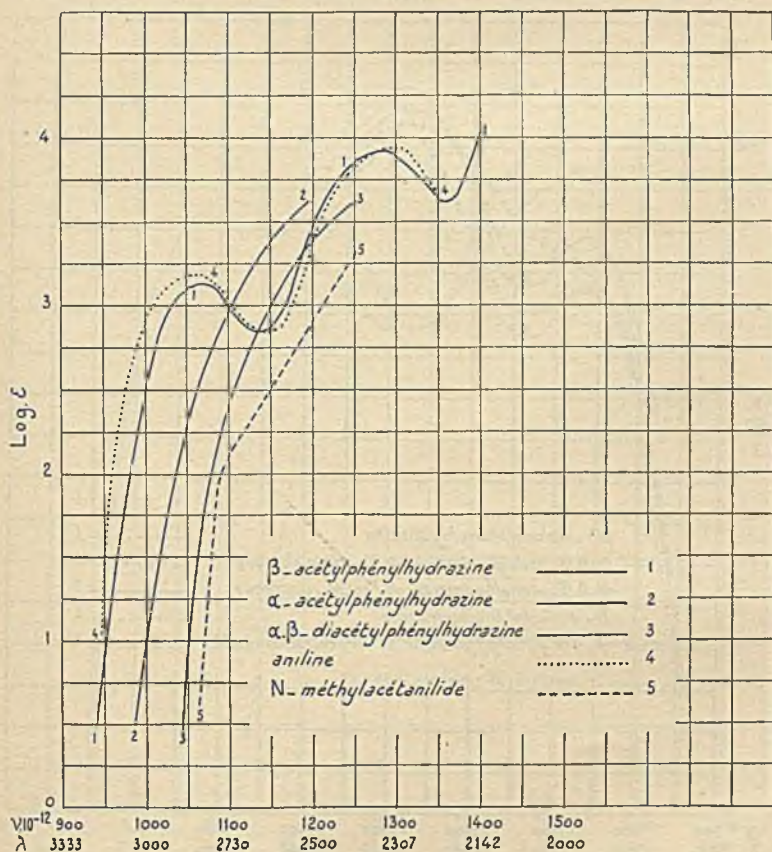


Fig. 1

les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

β . β -Acidylphénylhydrazines et di- β . β' -phénylhydrazides. — Sur la figure II nous avons tracé les courbes d'absorption de la β . β -malonylphénylhydrazine (courbe 1) de la di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide malonique (courbe 2) et de la di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide succinique (courbe 3). Sur cette même figure nous avons également représenté la courbe de la β -acétylphénylhydrazine en concentration simple (courbe 4) et en concentration double (courbe 5).

Nous pouvons constater que toutes ces substances possèdent des courbes d'absorption semblables à celle de l'aniline (fig. I, courbe 4) sauf la di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide malonique où, par suite de la proximité des deux chromophores complexes phénylhydrazides, on observe une déformation de la courbe d'absorption : élargissement important de la 2^o bande dont le maximum se

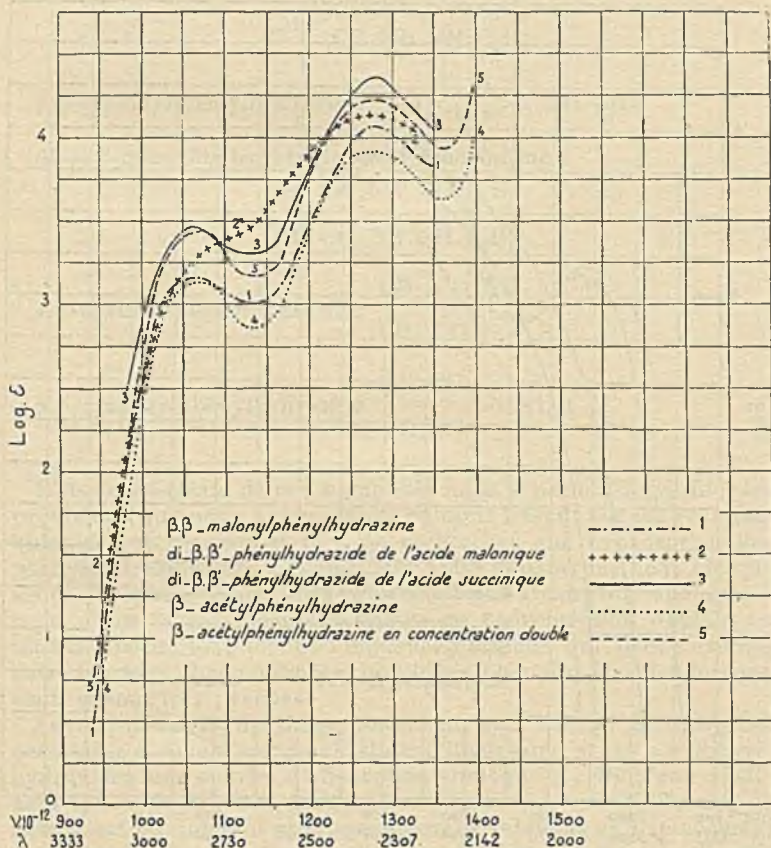


Fig. 2

trouve vers 2350 Å. De plus, il y a presque identité entre la courbe d'absorption de la di- β - β' -phénylhydrazide de l'acide succinique (*fig. II*, courbe 3) et celle de la β -acétylphénylhydrazine en concentration double (*fig. II*, courbe 5) du fait que le premier produit possède deux fois le groupe β -acétylphénylhydrazine.

D'autre part la courbe de la β - β -maléonylphénylhydrazine (courbe 1) est sensiblement identique à celle de la β -acétylphénylhydrazine (courbe 4).

Sur la figure III nous avons tracé la courbe de la β - β -maléinylphénylhydrazine (courbe 1) et celle de la β -acétylphénylhydrazine (courbe 2).

On constate que ces courbes possèdent chacune deux bandes principales, mais dans le cas de la β - β -maléinylphénylhydrazine on note un élargissement considérable des bandes d'absorption avec un déplacement très important de la courbe vers le visible; ceci peut se comprendre par l'analogie de structure existant entre

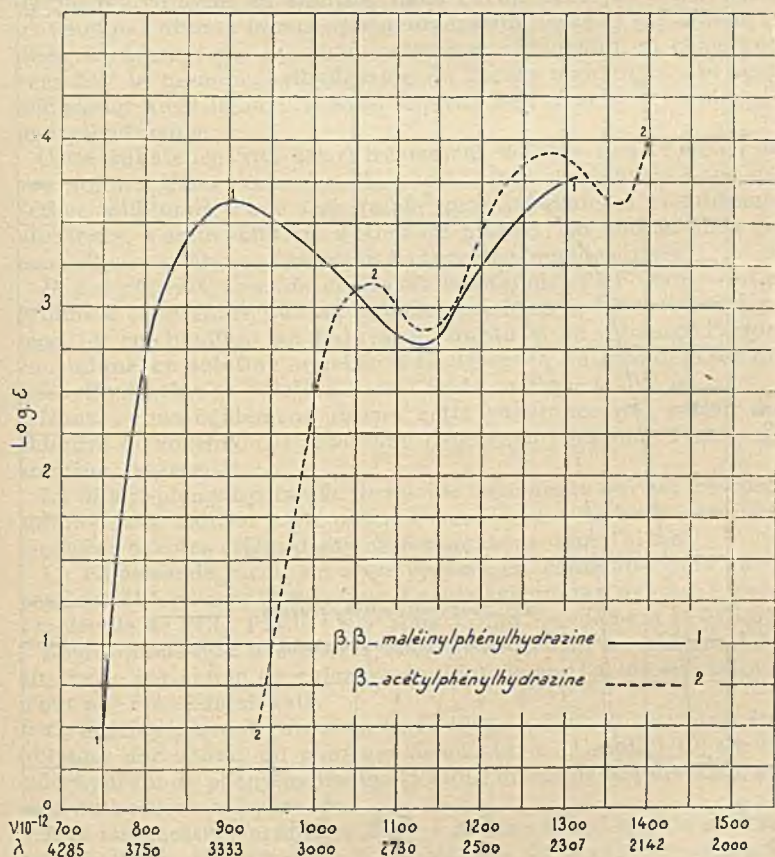


Fig. 3

la β . β -malcénylphénylhydrazine et la β -crotonoylphénylhydrazine, ces deux composés possédant une double liaison en conjugaison avec le groupe phénylhydrazide ce qui entraîne une augmentation importante de l'absorption (élargissement des bandes d'absorption et déplacement de la courbe vers le visible).

α . β -Acidylphénylhydrazines. — Sur la figure IV est tracée la courbe de la α . β -succinylphénylhydrazine (courbe 1). Nous avons également représenté sur cette figure la courbe de la α . β -diacétylphénylhydrazine.

Nous pouvons remarquer que la α . β -succinylphénylhydrazine possède une courbe d'absorption de forme identique à celle de la α . β -diacétylphénylhydrazine, mais la première se trouve placée beaucoup plus près du visible. Ce déplacement correspond au fait que dans le cas de la α . β -succinylphénylhydrazine, les deux restes acidyles sont soudés entre eux avec formation d'un cycle; dans

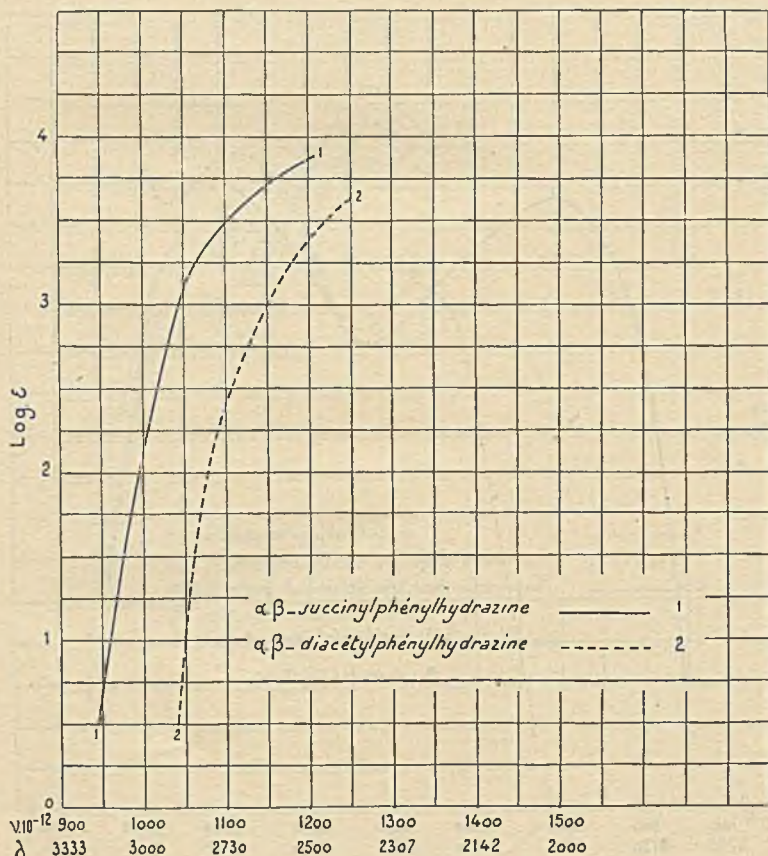


Fig. 4

cet exemple on voit nettement l'influence de la cyclisation sur le spectre d'absorption.

II. — Préparation et purification des substances.

Di-β.β'-phénylhydrazide de l'acide malonique P. F. instantané 202°. — Nous avons obtenu cette substance suivant Asher (2) en introduisant goutte à goutte 2 g. de chlorure de malonyle dans 4,6 g. de phénylhydrazine en solution dans l'éther.

Ce composé qui est à peu près insoluble dans l'éther a été purifié par des cristallisations dans une solution hydroalcoolique à 50 0/0.

β.β-Malonylphénylhydrazine. P. F. 128°. — En essayant de préparer la monophénylhydrazide de l'acide malonique par la méthode classique de Fischer et Passmore (3) (chauffage pendant 2 heures au bain-marie d'une partie d'acide malonique avec trois parties de phénylhydrazine en solution dans l'acide acétique dilué) nous n'avons pas obtenu la monophénylhydrazide mais la β.β-malonylphénylhydrazine que ces mêmes auteurs obtenaient en chauffant vers 200° la monophénylhydrazide de l'acide malonique. On peut remarquer ainsi la facilité avec laquelle se forme la β.β-malonylphénylhydrazine.

Cette substance, qui est extrêmement soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther, a été purifiée par dissolution dans de l'éther additoné d'une très faible quantité d'alcool et addition ultérieure, à cette solution, d'éther de pétrole; on obtient ainsi de merveilleux cristaux présentant l'aspect de lamelles irisées.

Di-β.β-phénylhydrazide de l'acide succinique. P. F. 217°. — Ce produit a été préparé par la méthode classique de Fischer et Passmore (3) en chauffant au bain-marie durant 3 ou 4 heures l'acide succinique en solution aqueuse à 10 0/0 avec un grand excès de phénylhydrazine en solution dans l'acide acétique à 50 0/0.

Nous avons également obtenu cette substance par action du chlorure de succinyle (1 mol.) sur la phénylhydrazine (2 mol.) en solution étherée (4).

La di-β.β'-phénylhydrazide de l'acide succinique qui est très peu soluble dans l'alcool a été obtenue sous forme de belles écailles incolores par des cristallisations fractionnées dans l'alcool.

Le chlorure de succinyle a été préparé en chauffant, vers 130°, pendant 24 heures, 1/2 molécule d'acide succinique desséché avec 1 molécule de PCl₅. P. Eb. : 103° sous 35 mm. (rendement 55 0/0) (5).

Remarquons que des essais faits pour obtenir ce chlorure de succinyle par action du chlorure de thionyle sur l'acide succinique n'ont pas été satisfaisants.

α.β-Succinylphénylhydrazine. P. F. 196°. — Cette substance a été obtenue par action du chlorure de succinyle (1 mol. 1/10) sur le chlorhydrate de phénylhydrazine (1 mol.) desséché et pulvérisé, au sein du benzène anhydre (6).

A la température ordinaire il n'y a aucune réaction; on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de gaz chlorhydrique.

La substance qui cristallise au sein du mélange est essorée et purifiée par des cristallisations dans l'alcool puis dans l'eau. Un traitement de sa solution aqueuse par du noir animal a permis de l'obtenir tout à fait incolore.

β,β -Maléinylphénylhydrazine. P. F. instantané 258°. — Ce produit a été préparé avec un très bon rendement par action d'une molécule de phénylhydrazine sur une molécule d'anhydride maléique. Après avoir ajouté un mélange de xylène et de benzène anhydres on chauffe environ 1/2 heure au bain-marie. Le solvant est ensuite décanté et le produit qui se prend en une masse visqueuse est lavé avec du chloroforme puis il est traité par de l'éther à l'ébullition, solvant dans lequel il est insoluble.

Après dissolution dans l'alcool, la phénylhydrazide de l'anhydride maléique est obtenue sous forme de cristaux que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans de l'alcool suivies de lavages à l'éther.

Contrairement à ce qui a été dit dans la littérature, ce produit a été obtenu facilement cristallisé et très pur.

Remarquons que cette même substance a été obtenue par Hötte (7) avec un très mauvais rendement, en chauffant vers 140-150° des quantités équimoléculaires d'anhydride maléique et de phénylhydrazine. De plus, cet auteur signale des difficultés pour la purification de ce composé.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1599.
- (2) ASHER, *Ber.*, 1897, 30, 1024.
- (3) FISCHER et PASSMORE, *Ber.*, 1889, 22, 2724.
- (4) FREUND et GOLDSMITH, *Ber.*, 1888, 21, 2462.
- (5) VORLANDER, *Lieb. Ann.*, 1894, 280, 183.
- (6) MICHAELIS et HERMENS, *Ber.*, 1893, 26, 675.
- (7) HÖTTE, *J. prakt. Chem.*, 1887, 35, 295.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

N° 83. — Note de laboratoire.

**Sur un modèle de pile étalon Weston « transportable » ;
par Georges CARPÉNI.**

(28.12.1939.)

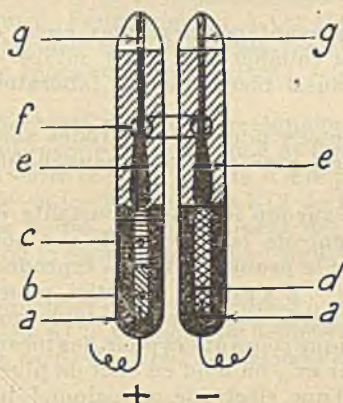
Les qualités remarquables de reproductibilité et de stabilité des étalons Weston ont rendu l'emploi de cette pile tout à fait général.

Comme pour les électrodes auxiliaires au calomel, la stabilité est pour un Weston, de plus grande importance que sa reproductibilité, à condition toutefois que la valeur de la force électromotrice soit très voisine des valeurs des tables de constantes et connue avec précision. Pour cela il est nécessaire de comparer soigneusement l'élément en vue à un autre élément Weston, ce

dernier étant préparé dans les conditions très rigoureuses permettant l'adoption, en toute confiance, des valeurs des tables (1).

A l'encontre de ce qui se passe pour une électrode au calomel, la résistance intérieure d'un Weston n'a presque jamais besoin d'être très faible (2). D'autre part, lors des mesures, l'élément Weston est, dans un montage bien étudié, toujours à l'abri des erreurs de manipulation l'exposant à un débit notable (3). Pour ces raisons les surfaces sensibles ($\text{Hg} \cdot \text{SO}_4\text{Hg}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Cd}$ et amalgame $\text{Cd} \cdot \text{SO}_4\text{Cd}$) n'ont pas besoin d'être très larges. La construction d'un élément Weston « transportable » peut ainsi s'inspirer des mêmes directives que celles précédemment exposées pour l'électrode au calomel type « saturé-transportable, à grande résistance intérieure » (4).

Le schéma ci-joint se suffit presque à lui-même. Un modèle du type « normal », c'est-à-dire « saturé à toutes températures », réalisé (5) d'après un schéma semblable à celui de la figure, a supporté de très brusques secousses sans aucun inconvénient. Sa force électromotrice suivie en fonction du temps, par des comparaisons fréquentes avec un autre étalon très précis ($E = 1,0183 \text{ v. à } 20^\circ$),



- a. Capillaires avec fils de Pt soudés.
- b. Mercure.
- c. SO_4Hg_2 .
- d. Amalgame Cd.
- e. Solution et cristaux de $\text{SO}_4\text{Cd} \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$.
- f. Tube de communication.
- g. Tiges de verre fermant les capillaires.

(Echelle : environ $3/4$ grandeur naturelle).

(1) Pour plus de sûreté on en fabrique et compare, en général, plusieurs éléments à la fois.

(2) Une grande résistance intérieure préserve d'ailleurs contre les risques de polarisation.

(3) Bien qu'au repos la polarisation, résultant d'un court-circuit éventuel, disparaisse en général plus ou moins vite, cette cause d'erreur doit cependant être évitée.

(4) Ce *Bulletin*, p.

(5) Constructeur : Ch. Amate, Paris (5°).

montre une stabilité remarquable, malgré les agitations subies périodiquement ($E' = 1,0186$ v. à 20°). La construction, d'après le même schéma, d'un élément du type « saturé à 4° » est naturellement aussi aisée.

A noter enfin que jusqu'à présent pour rendre un élément Weston transportable, on a toujours utilisé des matériaux étrangers tels que gaze, bouchons en liège, tampons en coton, fibre, etc. La construction de l'élément présenté ne nécessite aucun de ces auxiliaires : en dehors des produits chimiques qui rentrent dans sa formule, la pile Weston préconisée est entièrement en verre, d'où une sécurité de fonctionnement accrue.

N° 84. — Note de Laboratoire. Sur deux formes nouvelles d'électrodes au calomel du type « saturé et transportable » : à grande et à faible résistance intérieure; par Georges CARPÉNI.

(28.12.1939.)

Par suite de ses avantages pratiques réels, l'emploi de l'électrode auxiliaire au calomel du type « saturé » est actuellement presque général, aussi bien dans les laboratoires de recherches qu'industriels.

Les formes adoptées pour les électrodes sont très diverses et répondent en général plus ou moins convenablement aux conditions d'emploi.

La qualité de beaucoup la plus importante d'une électrode au calomel est sans conteste la stabilité de son potentiel en fonction du temps. Bien que le problème de la « reproductibilité » soit loin d'être négligeable (*), il n'est pas essentiel, pourvu que l'électrode, une fois préparée, garde son potentiel stable au cours des opérations. Dans la pratique courante et pour des mesures d'assez grande précision, de p_{H} par ex., on tend en effet de plus en plus à prendre pour le potentiel d'une électrode au calomel, non plus la valeur des tables de constantes, mais celle résultant, pour chaque électrode en particulier, d'une mesure faite à l'aide d'une électrode à hydrogène et d'un tampon, sûr et facile à préparer, de p_{H} connu. La valeur obtenue, E volts, peut être en général différente de celle consignée dans les tables, mais n'en diffère cependant jamais beaucoup si l'électrode est vraiment bonne, c'est-à-dire stable en fonction du temps.

La stabilité étant ainsi la qualité essentielle d'une électrode, examinons brièvement :

- a) Les différentes causes qui peuvent le plus contribuer à l'altérer d'une façon temporaire ou permanente ;
- b) Les moyens de la préserver.

(*) Ce problème est assez délicat. En partant de substances Hg, Hg_2Cl_2 , KCl parfaitement pures et en opérant très soigneusement, on peut arriver à obtenir des électrodes du type « saturé » reproductibles à ± 0.1 mv.

Parmi les causes d'erreur et par ordre d'importance, on peut signaler :

1° *La diffusion, pendant les mesures, des sels étrangers.* En effet, surtout pour les mesures de longue durée (recherches ou contrôle industriel continu, par ex.) cette diffusion est toujours à craindre et souvent réelle. Pour l'éviter ou du moins la rendre négligeable, on a envisagé de multiples moyens, dont les plus courants sont :

a) Siphon de jonction liquide rempli avec une solution d'agar-agar-KCl ;

b) Siphon, rempli d'une solution saturée de KCl, à robinet fermé pendant les mesures (inconvénients : résistance électrique élevée et coinçage facile du robinet) ;

c) Contacts liquides « coulants » ;

d) Interposition de plaques poreuses (verre, grès, etc.) ;

e) Trajet, — entre le point de contact liquide étranger et la surface sensible $\text{Hg.Hg}_2\text{Cl}_2.\text{KCl}$, — aussi long que possible (limites : encombrement et augmentation de résistance intérieure), etc.

2° *Equilibre ionique perturbé par suite d'une polarisation de l'électrode, consécutive à un passage de courant de trop forte intensité ou trop prolongé.* Pour remédier à cet inconvénient on augmente d'abord la surface des contacts $\text{Hg.Hg}_2\text{Cl}_2.\text{KCl}$, puis on agite l'électrode afin de renouveler les surfaces sensibles et aider les diffusions.

3° *Potentiels aberrants* observés quelquefois à la suite d'une manipulation trop brusque de l'électrode et dus probablement au contact accidentel entre le fil de platine d'une part et le calomel et la solution saturée ou les cristaux de KCl de l'autre. Cette cause d'erreur peut être évitée en construisant des éléments du type « transportable » où le contact accidentel signalé est rendu impossible.

4° *Equilibre ionique mal établi* par suite d'une solution non-saturée en calomel ou en KCl. On peut facilement éviter cette erreur en laissant comme corps de dépôt du calomel et du KCl en large excès.

Les deux formes nouvelles d'électrodes au calomel proposées (*) s'inspirent de ces considérations. Elles présentent en outre la particularité d'être « transportables », sans utiliser des matières étrangères telles que gaze, bouchons ou tampons en liège, coton, fibre, etc.

A. *Electrode au calomel à grande résistance intérieure.*

Toutes les fois que l'intensité du courant, pendant les mesures, sera négligeable, cette électrode pourra être employée en toute sécurité. C'est le cas par ex. pour les mesures de p_{H} faites à l'aide d'un appareillage comportant un électromètre à lampe triode (**), car alors le circuit électrique est pratiquement ouvert.

(*) Constructeur : Ch. Amate, 40, rue de la Montagne-Sainte-Genève, Paris.

(**) Ce montage est plus particulièrement utilisé avec les électrodes de verre, mais rien n'empêche de l'employer dans tous les autres cas (électrodes à hydrogène, quinhidrone, antimoine).

Les principaux avantages de ce modèle, représenté schématiquement sur la figure I, sont les suivants :

1° Electrode parfaitement transportable, car quel que soit le sens d'une agitation éventuelle, les surfaces sensibles ne bougent pas. Stabilité parfaite ;

2° Trajet, — entre surfaces sensibles et contact étranger — très allongé par un capillaire latéral convenablement placé pour retarder encore la diffusion. Celle-ci est empêchée également par des « tampons » constitués avec du KCl solide ;

3° Contacts, liquides et métallique, commodes : un siphon (agar-KCl) peut être directement introduit dans l'électrode ; connexions métalliques par vis (placée non-axialement, d'où robustesse accrue) ou par contact liquide (mercure) ;

4° Forme « sur pied » ne nécessitant aucun autre support.

La résistance intérieure d'un tel élément est de l'ordre de 2000 à 4000 ohms.

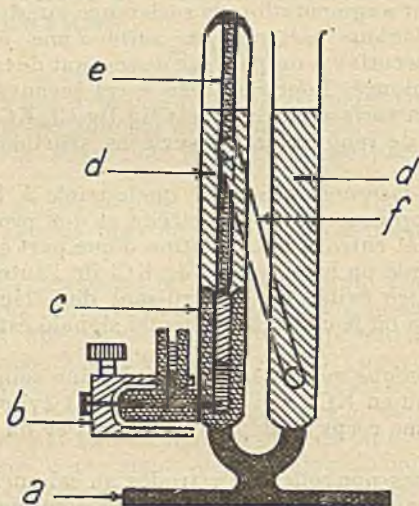


Fig. 1

- a. Pied.
- b. Borne métallique pour connexions par vis de serrage et contact liquide (mercure).
- c. Capillaire avec fil de Pt soudé, mercure et calomel.
- d. Solution et cristaux KCl.
- e. Tige de verre.
- f. Capillaire de liaison.

(Echelle : environ 3/4 grandeur naturelle).

B. Electrode au calomel à faible résistance intérieure:

Deux cas peuvent, en particulier, se présenter, qui nécessitent l'emploi d'une électrode de faible résistance intérieure :

1° L'électrode doit être introduite dans un circuit parcouru pendant l'utilisation par un courant relativement notable, ou très prolongé (contrôle continu par ex.) : risque de polarisation augmenté ;

2° La résistance totale du circuit doit être très faible, pour permettre précisément des courants d'intensité convenable, ou pour toute autre raison (résistance assez élevée du reste du circuit : mesures au polarographe avec cathode à gouttes de mercure, p. ex.).

Le dispositif préconisé et schématisé sur la figure 2 doit permettre l'utilisation d'une électrode au calomel, même dans les conditions précisées, avec toute la sécurité désirable. Ses caractéristiques sont :

1° Résistance intérieure très faible, de l'ordre de quelques dizaines d'ohms ;

2° Risque de polarisation très diminué par une augmentation notable de la surface sensible ;

3° Agitation (accidentelle, ou provoquée pour assurer l'équilibre ionique) possible sans aucun danger, le contact entre la solution ou les solides (KCl-calomel) et le fil de platine, étant exclu.

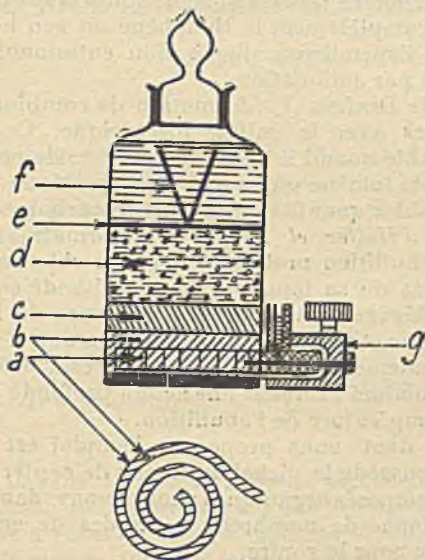


Fig. 2

a. Spirale contenant du mercure.

b. Mercure.

c. Calomel.

d. Solution et cristaux KCl.

e. Tiges de verre de soutien de l'entonnoir (f).

f. Entonnoir qui sert : 1° à supporter le siphon de liaison liquide à agar-agar KCl ;
2° à éviter de contaminer l'électrode par diffusion prolongée de substances étrangères, en permettant le siphonage du liquide (de l'entonnoir) après mesure.

Borne métallique pour connexions par vis de serrage et contact liquide (Hg).

(Echelle : environ 3/4 grandeur naturelle).

N° 85. — Nouvelle méthode pour l'obtention de benzène et de toluène exempts de thiophène et de méthylthiophène; par MM. J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN et P. CHABRIER.

(1.1.1940.)

Emploi du nickel de Raney comme agent de désulfuration.

Bon nombre d'opérations chimiques, en particulier la fabrication de certains produits pharmaceutiques, nécessitent l'emploi de benzène ou de toluène exempts de thiophène et de méthylthiophène, impuretés que les produits commerciaux, même purifiés, renferment en quantités plus ou moins considérables.

Or, les méthodes de désulfuration actuellement utilisées dans les laboratoires sont longues, pénibles et souvent très coûteuses.

1°) *Méthode de V. Meyer* (1) : Transformation en dérivés sulfonés par brassage avec de l'acide sulfurique concentré. L'opération est longue, des traitements répétés à l'acide sulfurique étant nécessaires pour éliminer complètement le thiophène ou son homologue; elle est, en outre, dispendieuse, l'opération entraînant toujours des pertes notables par sulfonation.

2°) *Méthode de Denigès* (2) : formation de combinaisons moléculaires insolubles avec le sulfate mercurique. Ce procédé, fort élégant, applicable quand il s'agit de préparer de petites quantités de benzène ou de toluène purs, n'est plus pratique lorsqu'on veut purifier de notables quantités de ces hydrocarbures.

3°) *Méthode d'Haller et Michel* (3) : formation d'une résine insoluble par ébullition prolongée avec du chlorure d'aluminium anhydre. En plus de sa longueur, cette méthode est très pénible, par suite du dégagement abondant, au cours de l'ébullition, de gaz chlorhydrique et d'hydrogène sulfuré. En outre, dans le cas du toluène, les rendements sont très médiocres (75 0/0 environ), le chlorure d'aluminium exerçant une action profonde sur cet hydrocarbure à la température de l'ébullition.

La méthode dont nous proposons l'emploi est basée sur la propriété que possède le nickel de Raney de capter le soufre dans de nombreux composés organiques : nous avons, dans un précédent mémoire (4), donné de nombreux exemples de cette affinité du nickel de Raney pour le soufre.

Si l'on agite, à la température ordinaire, du benzène ou du toluène non spécialement purifié avec un excès de nickel de Raney, il se produit rapidement une destruction complète du thiophène ou du méthylthiophène. Partant de benzène ou de toluène donnant la réaction bleue avec la solution sulfurique d'isatine (réactif de Baeyer), on constate qu'après une agitation modérée de quelques minutes avec une petite quantité de nickel de Raney (variable avec les proportions d'impuretés), la réaction de l'indophénine devient négative.

Le technique à utiliser est la suivante : après décantation de l'eau sous laquelle il est conservé, le nickel de Raney, préparé

suisant le mode opératoire que nous avons indiqué (5), est agité successivement d'abord avec de l'alcool à 95°, pour le déshydrater, puis avec de l'éther, pour éliminer l'alcool; il est ensuite recouvert de benzène ou de toluène, sous lequel il peut être conservé. Au moment du besoin, le nickel de Raney, mis en suspension dans l'hydrocarbure, est introduit dans le benzène ou le toluène à purifier que l'on soumet ensuite à une vive agitation pendant 10 minutes environ, temps au bout duquel la désulfuration est complète.

Cette méthode est particulièrement avantageuse par sa simplicité et sa rapidité. Elle ne nécessite aucune source de chaleur et les rendements qu'elle fournit sont théoriques.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) *Ber.*, 1888, 16, 1466.
- (2) *C. R.*, 1895, 120, 628 et 781.
- (3) *Bull. Soc. Chim.*, (3), 1896, 15, 1065.
- (4) BOUGAULT (J.), CATTELAINE (E.) et CHABRIER (P.), *Bull. Soc. Chim.*, (5).
- (5) BOUGAULT (J.), CATTELAINE (E.) et CHABRIER (P.), *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1699.

(Faculté de Pharmacie de Paris).

N° 86. — Contribution à l'étude du nickel de Raney (deuxième mémoire (1)) ; Le nickel de Raney, agent de désulfuration; par J. BOUGAULT, E. CATTELAINE et P. CHABRIER.

(1.1.1940.)

Le nickel de Raney, déjà connu comme catalyseur d'hydrogénation, réducteur, oxydant, agent d'isomérisation, est, en outre, un remarquable et très précieux agent de désulfuration susceptible d'être utilisé dans de nombreux cas.

Comme nous l'avons signalé dans deux précédentes communications (2), le nickel de Raney montre une grande affinité pour le soufre qu'il capte à l'état de sulfure dans de nombreux composés minéraux et organiques. Cette réactivité spéciale semble due au fait que le nickel paraît y être contenu à l'état d'hydrures.

Le présent mémoire a pour objet de compléter les premiers résultats de nos recherches, de montrer le caractère très général de cette action désulfurante et de mettre en relief les différents modes d'action de ce curieux agent de désulfuration.

(1) Bougault (J.), CATTELAINE (E.) et CHABRIER (P.), *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1699 (Premier mémoire).

(2) BOUGAULT (J.), CATTELAINE (E.) et CHABRIER (P.), *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 34 et *C. R.*, 1939, 208, 657.

A) *Composés minéraux.*

L'action désulfurante du nickel de Raney sur les composés sulfurés appartenant à la série minérale a déjà été signalée par J. Aubry (3) pour ce qui concerne les sulfites et les hyposulfites; nos résultats s'accordant avec ceux obtenus par ce savant dans ces deux cas spéciaux, nous nous bornerons à y ajouter quelques précisions complémentaires.

Dans tous les cas envisagés, nous avons fait réagir à froid un excès de nickel de Raney, préparé suivant la technique précédemment décrite (4) et à l'état de suspension aqueuse sur une solution aqueuse du composé sulfuré. On observe, dans presque tous les cas, un dégagement immédiat et abondant d'hydrogène. Le soufre est intégralement fixé par le nickel à l'état de sulfure; en effet, par acidulation chlorhydrique, tout le soufre se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré.

Il est avantageux de n'engager le nickel de Raney dans la réaction envisagée que par petites quantités à la fois. Nous avons constaté l'importance de cette observation par des expériences comparatives, les mêmes quantités de nickel de Raney étant introduites, d'une part, en une seule fois, d'autre part, peu à peu et par petites quantités à la fois.

1°) *Monosulfure de sodium.*

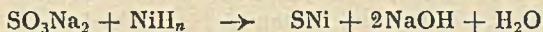
Il y a désulfuration totale et rapide du monosulfure alcalin (le filtrat ne fournit plus de précipité noir de sulfure de plomb par addition d'une solution d'acétate de plomb) en même temps qu'il y a libération quantitative d'alcali :



Le titrage alcalimétrique de l'alcali libéré indique que la réaction est complète et l'on retrouve, par ce dosage, la totalité de l'alcali primitivement combiné au soufre.

2°) *Sulfite neutre de sodium.*

La désulfuration du sulfite neutre de sodium est complète à froid et se poursuit jusqu'au stade alcali :



mais elle s'effectue avec lenteur. Il convient, pour rendre la désulfuration intégrale, de renouveler à plusieurs reprises le nickel de Raney et d'accélérer son action par agitation vive et répétée.

On n'observe, dans ce cas, aucun dégagement d'hydrogène, ce

(3) AUBRY (J.), *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, (5), 1336.

(4) BOUGAULT (J.), CATTELAÏN (E.) et CHABRIER (P.), *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1699.

que l'on peut expliquer en admettant que l'oxygène provenant du sulfite se combine avec l'hydrogène pour former de l'eau.

On peut suivre la marche de la désulfuration en titrant, après filtration, par iodométrie, le sulfite résiduel à des intervalles de temps divers. Une indication qualitative de la variation d'alcalinité est donnée par la mesure du p_H aux divers temps de la réaction, à l'aide des indicateurs colorés suivants utilisés successivement : phénolphthaléine, thymolphthaléine, jaune d'alizarine R et jaune de résorcine.

3°) *Hyposulfite de sodium.*

La désulfuration de l'hyposulfite de sodium conduit rapidement, dans un premier temps, au sulfite neutre de sodium :

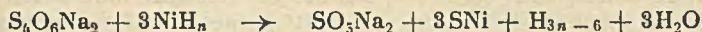


L'addition d'acide chlorhydrique au filtrat donne lieu, en effet, à un abondant dégagement de gaz sulfureux mais ne produit aucun précipité de soufre.

La désulfuration du sulfite neutre de sodium formé se poursuit ensuite avec lenteur, comme précédemment, jusqu'au stade alcali libre.

4°) *Tétrathionate de sodium.*

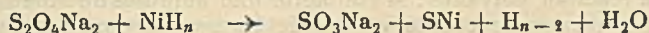
Le tétrathionate de sodium, comme l'hyposulfite de sodium, est d'abord, et assez rapidement, transformé en sulfite neutre de sodium :



Pareillement, le nickel de Raney poursuit lentement son action désulfurante sur le sulfite formé jusqu'à libération totale de l'alcali.

5°) *Hydrosulfite de sodium.*

L'hydrosulfite de sodium, comme l'hyposulfite et le tétrathionate, est transformé en sulfite :



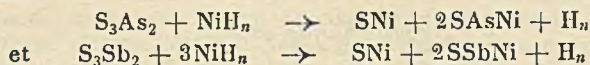
Le filtrat ne décolore plus la solution de bleu de méthylène et fournit, par addition d'acide chlorhydrique, un dégagement de gaz sulfureux sans dépôt de soufre.

Là, encore le nickel de Raney dégrade le sulfite de sodium jusqu'au stade alcali libre.

6°) *Trisulfures d'arsenic et d'antimoine.*

Cette désulfuration présente un caractère particulier dû à l'activité conjointe du soufre et de l'arsenic (ou de l'antimoine) pour le nickel.

Si l'on fait dissoudre du trisulfure d'arsenic (ou d'antimoine) fraîchement préparé dans de la lessive de soude diluée et si l'on agite la solution obtenue avec un excès de nickel de Raney, on observe un dégagement d'hydrogène en même temps que le soufre se fixe intégralement sur le nickel. La liqueur surnageante est constituée par une solution de soude exempte d'arsenic (ou d'antimoine), les deux éléments étant fixés sur le nickel sous forme de sulfoarséniure (ou de sulfoantimoniure) mélangé à du sulfure de nickel :

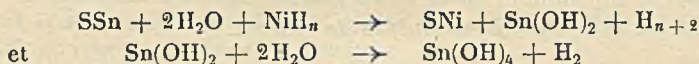


Si l'on traite le nickel résiduel par de l'acide chlorhydrique, on observe un dégagement d'hydrogène arsenié (ou d'hydrogène antimonié) provenant de la décomposition du sulfoarséniure (ou du sulfoantimoniure) de nickel, renfermant de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène.

7°) Sulfure stanneux et sulfure stannique.

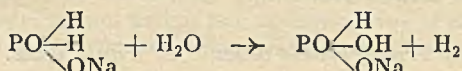
Le mode de désulfuration est différent du précédent, malgré la grande analogie de ces trois métaux du point de vue analytique.

a) *Sulfure stanneux*. — Si l'on fait dissoudre du sulfure stanneux fraîchement préparé dans de la lessive de soude diluée et si l'on agite la solution obtenue avec un excès de nickel de Raney, on observe un dégagement d'hydrogène; le nickel résiduel retient tout le soufre sous forme de sulfure et le filtrat tout l'étain à l'état de stannate de sodium (précipité jaune de sulfure stannique après acidulation chlorhydrique et traitement par un courant d'hydrogène sulfuré). La désulfuration s'effectue vraisemblablement suivant les réactions :



Ce passage de l'état stanneux à l'état stannique est confirmé par la réaction suivante : si l'on agite une solution de stannite de sodium avec un excès de nickel de Raney, on constate que le filtrat renferme la totalité de l'étain à l'état de stannate de sodium.

Ce processus d'oxydation est comparable à celui qui règle la transformation de l'ion hypophosphoreux en ion phosphoreux sous l'action du nickel de Raney, réaction que nous avons signalée précédemment (5) :



(5) BOUGAULT (J.), CATTELAÏN (E.) et CHABRIER (P.), *Journ. Ph. Chim.* (8), 1938, 27, 268 et *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1706.

b) *Sulfure stannique*. — Si l'on applique au sulfure stannique la même technique de désulfuration, on observe, comme précédemment, un dégagement d'hydrogène; le soufre est retenu par le nickel sous forme de sulfure et l'étain reste dissous à l'état de stannate de sodium.

Cette différence d'action du nickel de Raney sur le sulfure d'étain d'une part, les sulfures d'arsenic et d'antimoine d'autre part, semble pouvoir être utilisée pour une séparation quantitative de ces trois métaux.

B. Composés organiques.

Beaucoup de composés organiques sulfurés abandonnent au nickel de Raney leur soufre, même lorsqu'il est enclavé dans une chaîne fermée. Cette désulfuration se produit, dans la plupart des cas, en deux phases : 1° formation d'un composé organique du nickel; 2° destruction de cette combinaison avec formation de sulfure nicleux. Il nous a été possible, dans plusieurs cas, d'isoler ce produit intermédiaire.

Cette désulfuration semble n'être qu'une manifestation d'un mode de réaction très général propre au nickel de Raney. Nous avons observé, en effet, que ce réactif a des aptitudes réactionnelles remarquables, lui permettant de donner des complexes avec des molécules très diverses, comme l'a déjà constaté M. Delépine (6).

C'est ainsi qu'il donne directement, par simple agitation avec la diméthylglyoxime, le même composé que les sels de nickel en solution. Il fournit, de même, avec les cyanures alcalins, des cyanures complexes.

Dans ces composés organo-nickeliques, dont nous n'avons pas encore établi la constitution certaine, le nickel se fixe probablement sur le soufre en donnant une combinaison plus ou moins stable, vraisemblablement de la forme :



Nous avons réalisé la désulfuration des composés organiques suivants : sulfure de carbone, thiourée, benzylthiourée, thioglycolanilide, acides mono- et dithioglycolique, dithioéthylèneglycol, acide sulphydrylcinnamique, acide thioacétique, thiophène et méthylthiophène.

La désulfuration est obtenue à froid, par simple agitation, en milieu aqueux, alcoolique, benzénique ou toluénique, suivant les cas. Le soufre est éliminé à l'état de sulfure nicleux en même temps que l'on observe, dans presque tous les cas, un dégagement d'hydrogène. Le plus souvent, l'action hydrogénante du nickel de Raney s'ajoute à son action désulfurante.

1°) *Sulfure de carbone*.

Le sulfure de carbone CS₂ privé d'hydrogène sulfuré et de composés sulfurés organiques étrangers est agité avec du nickel

(6) *C. R.*, 1938, 206, 865.

de Raney en suspension dans l'alcool absolu; on observe un vif dégagement gazeux constitué par un mélange renfermant (en volume) environ 80 0/0 d'hydrogène et 20 0/0 de méthane.

2°) Thiourée.

Sous l'action du nickel de Raney, la thiourée. $S = C \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ en solution aqueuse fournit un dégagement de gaz ammoniac, de monométhylamine et de méthane.

La technique utilisée a été la suivante : dans un ballon de 250 cm³ muni d'une ampoule à brome et réuni à un appareil de Delattre on a introduit 100 cm³ d'eau distillée et un excès de nickel de Raney, puis, à l'aide de l'ampoule à brome, 0,520 g. de thiourée dissoute dans une petite quantité d'eau; le gaz a été recueilli dans un tube gradué sur la cuve à mercure, après avoir traversé un flacon laveur renfermant 50 cm³ d'acide chlorhydrique normal.

On a recueilli environ 60 cm³ de gaz renfermant 88 à 89 0/0 d'hydrogène et 11 à 12 0/0 de méthane. Or, le calcul montre que la quantité de méthane recueillie ne correspond qu'à environ 5 0/0 de la thiourée (PM = 76) mise en œuvre, 0,520 g. de thiourée devant théoriquement fournir $\frac{22,4 \text{ l.} \times 0,520}{76} = 140 \text{ cm}^3$ de méthane alors

que, pratiquement, il n'en a été recueilli que $\frac{60 \times 12}{100} = 7,2\%$.

Le dégagement gazeux étant terminé, on a introduit dans le ballon 3 cm³ de lessive de soude à 33 0/0 et l'on a porté le liquide à l'ébullition pour chasser le gaz ammoniac et le monométhylamine dans le flacon laveur. L'excès d'acide chlorhydrique normal a été titré à l'aide de soude normale, soit 37,4°; la totalité de l'azote uréique est passé à l'état d'azote ammoniacal (ammoniac + monométhylamine); il a fallu, en effet, 50 — 37,4° = 12,9° d'acide chlorhydrique normal pour neutraliser les bases ammoniacales (chiffre théorique : $\frac{0,520 \times 2000}{76} = 13,4\%$).

La monométhylamine a été caractérisée de la façon suivante : la solution neutralisée renfermant les bases à l'état de chlorhydrates a été évaporée à siccité. Le résidu, qui possède une odeur caractéristique de marée et charbonne sur la lame de platine, a été repris par l'alcool absolu qui dissout le chlorhydrate de monométhylamine et non le chlorure d'ammonium. La solution alcoolique a été évaporée à siccité et le résidu repris par l'alcool absolu afin d'insolubiliser les traces de chlorure d'ammonium passées en dissolution. Finalement, après plusieurs traitements identiques, le chlorhydrate de monométhylamine a été identifié à l'aide du réactif de Nessler : précipité blanc jaunâtre caractéristique.

3°) Benzylthiourée.

La technique précédente appliquée à la benzylthiourée $S = C \begin{matrix} \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ montre que cette dernière fournit, sous l'action

du nickel de Raney, du toluène, du gaz ammoniac et de la mono-méthylaniline.

Le toluène a été entraîné à la vapeur d'eau et le mélange eau-toluène épuisé à l'éther. La solution éthérée a été desséchée avec du sulfate de sodium anhydre; après élimination de l'éther, le liquide résiduel a été identifié comme toluène par son point d'ébullition (111°).

4°) Thioglycolanilide.

Le nickel de Raney transforme quantitativement la thioglycolanilide $C_6H_5NH-CO-CH_2SH$ en acétanilide $C_6H_5NH.CO.CH_3$.

La solution aqueuse de thioglycolanilide (thioglycolanilide : 1 g.; eau : 30 cm³; soude normale : q. s pour neutraliser) est agitée avec un excès de nickel de Raney; en même temps qu'un dégagement d'hydrogène, on observe l'apparition de cristaux à la surface du liquide. On épuise à l'éther; la solution éthérée, après dessiccation avec du sulfate de sodium anhydre et filtration, abandonne, par évaporation, des cristaux rhomboédriques d'acétanilide que l'on caractérise par son point de fusion (114°) et la formation de phénylcarbylamine.

La désulfuration effectuée en milieu alcoolique conduit aux mêmes résultats.

5°) Acide dithioglycolique

L'acide dithioglycolique $COOH-CH_2-S-S-CH_2-COOH$ fournit, par désulfuration, de l'acide acétique en même temps que l'on constate un dégagement d'hydrogène.

Une solution aqueuse de dithioglycolate de sodium a été agitée avec du nickel de Raney. La solution filtrée a laissé, par évaporation, un résidu constitué uniquement par de l'acétate de sodium.

6°) Acide thioglycolique.

Comme l'acide dithioglycolique, et dans les mêmes conditions, l'acide thioglycolique $CH_2SH-COOH$ fournit, par désulfuration, de l'acide acétique.

7°) Dithioéthylèneglycol.

Le nickel de Raney transforme en éthane le dithioéthylèneglycol $HSCH_2-CH_2SH$.

Si l'on agite une solution aqueuse de dithioéthylèneglycol (dithioéthylèneglycol : 0,500 g.; eau : 30 cm³; soude normale : q. s. pour neutraliser) avec un excès de nickel de Raney, on observe un vif dégagement gazeux. Le gaz analysé renferme 72 0/0 d'hydrogène et 28 0/0 d'éthane.

Nous avons fait remarquer plus haut, sans y insister actuellement, que le nickel de Raney fournissait des complexes avec certains composés organiques soufrés. Avec le dithioéthylèneglycol, la combinaison organo-nickelique se forme avec une particulière facilité.

8°) *Acide sulphydrylcinnamique.*

Le nickel de Raney transforme l'acide sulphydrylcinnamique $C_6H_5-CH=C-COOH$ en acide hydrocinnamique $C_6H_5CH_2-CH_2-COOH$.



Une solution aqueuse de sulphydrylcinnamate de sodium a été agitée avec un excès de nickel de Raney; après cessation du dégagement d'hydrogène, la solution filtrée a été acidulée par l'acide chlorhydrique, puis épuisée à l'éther. Par évaporation de la solution étherée desséchée, on a obtenu des cristaux monocliniques d'acide hydrocinnamique (P. F. : 48,5°).

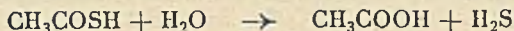
9°) *Acide thioacétique.*

Suivant que l'on fait réagir le nickel de Raney sur l'acide thioacétique CH_3COSH en milieu aqueux (ou hydroalcoolique) ou en milieu alcoolique (alcool absolu) les produits obtenus sont différents :

a) *Milieu aqueux ou hydroalcoolique.* — L'action du nickel de Raney se traduit par la formation d'acide acétique.

Si l'on agite une solution aqueuse ou hydroalcoolique de thioacétate de sodium avec du nickel de Raney, on n'observe *aucun dégagement gazeux*; le filtrat, évaporé à siccité, fournit un résidu d'acétate de sodium exempt de thioacétate.

Il est vraisemblable que la désulfuration s'effectue d'après le le mécanisme suivant : en solution aqueuse, l'acide thioacétique est partiellement hydrolysé avec libération d'acide acétique et d'hydrogène sulfuré :



Le nickel de Raney réagit sur l'hydrogène sulfuré, ce qui permet à l'hydrolyse de se poursuivre et, par suite, au nickel de Raney de désulfurer complètement l'acide acétique suivant le même mécanisme, c'est-à-dire en agissant seulement sur l'hydrogène sulfuré, son produit d'hydrolyse.

b) *Milieu alcoolique.* — En milieu alcoolique l'acide thioacétique n'étant pas hydrolysé, sa désulfuration se poursuit suivant un processus différent, identique par ailleurs à ceux qui ont été décrits précédemment, processus qui conduit uniquement à la formation d'acétaldéhyde.

10°) *Thiophène et méthylthiophène.*

Si l'on agite, à la température ordinaire, du benzène (ou du toluène) renfermant du thiophène (ou du méthylthiophène) avec du nickel de Raney en suspension dans le même liquide (le nickel de Raney imprégné d'eau est traité successivement par l'alcool à 95°, puis par l'éther et enfin par le benzène ou le toluène) on

constate au moyen du réactif de Baeyer (solution sulfurique d'isatine), que la réaction de l'indophénine devient négative.

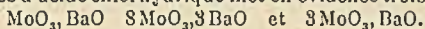
En résumé, le nickel de Raney, déjà connu comme catalyseur d'hydrogénation, réducteur, oxydant, agent d'isomérisation, est, en outre, un remarquable et très précieux agent de désulfuration susceptible d'être utilisé dans de nombreux cas.

(Faculté de Pharmacie de Paris).

N° 87. — Étude systématique de la précipitation des molybdates de baryum à froid; par Jean BYE.

(20.1.1940.)

L'étude systématique de la précipitation à froid, par le chlorure de baryum, d'une solution de molybdate de sodium additionnée de quantités variables d'acide chlorhydrique met en évidence trois molybdates :



Elle laisse en outre entrevoir l'existence d'un tétramolybdate, métastable dans les conditions de l'expérience.

Une étude systématique de la précipitation à l'ébullition a été faite par E. Carrière et M^{lle} R. Lasri (1). Ces auteurs ont étudié la variation de la composition du précipité en fonction du p_{H} de la solution de molybdate. Leur étude met en évidence quatre molybdates différents : MoO_3, BaO $5\text{MoO}_3, 3\text{BaO}$ $8\text{MoO}_3, 3\text{BaO}$ et $8\text{MoO}_3, \text{BaO}$.

Les molybdates suivants ont été signalés par ailleurs : $7\text{MoO}_3, 3\text{BaO}, 22\text{H}_2\text{O}$ (2). $4\text{MoO}_3, \text{BaO}, 9\text{H}_2\text{O}$ (3). $4\text{MoO}_3, \text{BaO}, 5\text{H}_2\text{O}$ (4). $8\text{MoO}_3, \text{BaO}, 18\text{H}_2\text{O}$ (4). A. Travers et L. Malaprade (3) ont en outre signalé des produits plus acides sans cependant spécifier s'ils les considéraient comme des espèces chimiques pures.

Dans mon étude, j'ai préparé une série de mélanges contenant par litre :

0,1 molécule-gramme de MoO_4Na_2 ;

0,1 molécule-gramme de Cl_2Ba

et une quantité variable x d'acide chlorhydrique, qui a varié de 0 à 0,4 molécule-gramme.

Lorsque x varie de 0 à 0,15 le mélange précipite instantanément. Au-dessus de $x = 0,15$ le liquide reste sursaturé. La précipitation peut mettre plusieurs heures à s'amorcer. Ce changement brusque de comportement coïncide avec la fin de la réaction :



Pour atteindre l'équilibre, tous les mélanges étudiés ont été agités pendant trois jours. La température a varié entre 24 et 26°.

Les précipités obtenus sont très fins, fréquemment boueux et difficiles à laver. On peut par ailleurs craindre que le lavage n'hydrolyse les précipités. Pour obtenir leur composition, j'ai pré-

féré analyser la liqueur mère. La composition du précipité s'obtient par différence. L'analyse directe n'a été faite que sur les précipités faciles à laver. Les deux résultats concordent, sauf dans la série des précipités métastables.

L'analyse de la liqueur mère a été effectuée de la manière suivante :

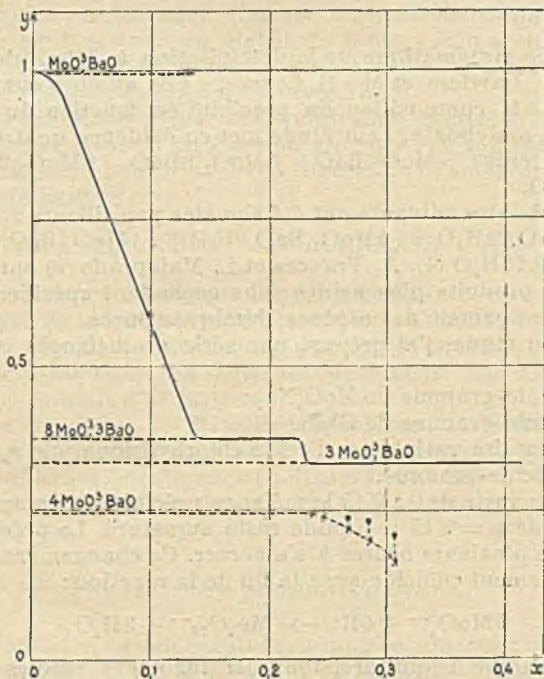
a) *Dosage de Ba* : à l'état de sulfate.

b) *Dosage de Mo* : Quand il y en a peu, par une méthode colorimétrique grossière utilisant la coloration rouge donnée par le sulfocyanure en présence d'un peu de chlorure stanneux.

Quand la méthode précédente indique qu'il reste plus de 1 0/0 du molybdène mis en œuvre, le molybdène est précipité à l'état de molybdate neutre de Baryum : on verse 10 cm³ de la liqueur mère dans un léger excès d'eau de baryte. On neutralise l'excès par ClH en présence de phtaléine. On fait bouillir, puis, à froid on recueille le molybdate de baryum précipité.

L'analyse directe du précipité a été faite par la méthode de Pechard (5). (Élimination du molybdène à l'état de chlorhydrine molybdique.)

Les résultats sont représentés par le graphique ci-dessous :



En abscisses : la concentration x de l'acide chlorhydrique en molécule-gramme pour un litre du mélange. En ordonnées : le rapport du baryum au molybdène dans le précipité.

Le domaine de précipitation du molybdate neutre est très restreint. De $x=0,133$ à $x=0,225$ le précipité a la composition $8\text{MoO}_3,3\text{BaO}$. De $x=0,23$ à $x=0,4$ c'est le trimolybdate qui précipite. Entre $x=0,1$ et $x=0,133$ précipitent des mélanges. Les diagrammes X de ces mélanges pulvérisés montrent les mêmes raies que le molybdate neutre pur. Le composé $8\text{MoO}_3,3\text{BaO}$ n'a pas donné de raies, mais seulement un halo.

J'ai en outre observé, entre $x=0,23$ et $x=0,30$, des précipités plus acides, faisant probablement intervenir un tétramolybdate et un sel encore plus acide que je n'ai pu atteindre. Les équilibres correspondants sont métastables. En effet, en amorçant la précipitation de deux mélanges de ce domaine avec l'ensemble des précipités observés, j'ai obtenu le trimolybdate.

Dans la série métastable, l'analyse directe du précipité (points) et l'analyse indirecte (croix) ne concordent pas. Ce phénomène s'explique si l'on admet que le précipité plus acide, plus soluble que l'autre, s'élimine par lavage ou encore que ce molybdate plus acide est facilement hydrolysé.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CARRIÈRE E. et LASRI R., *C. R.*, 1938, 207, 1048.
- (2) WESPIAL F., *Thèse*, Berlin, 1895.
- (3) TRAVERS A. et MÀLAPRADE L., *Bull. Soc. Chim.*, 1926, p. 1548.
- (4) ROSENHEIM A. et FÉLIX J., *Z. anorg. Chem.*, 1913, 79, 299.
- (5) PECHARD E., *C. R.*, 1892, 114, 173.

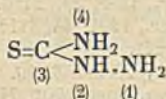
(Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences d'Alger.)

N° 88. — Sur les alcoyl-2-thiosemicarbazides; par M. Eugène CATTELAÏN.

(2.2.1940.)

L'auteur a préparé les alcoyl-2-thiosemicarbazides, composés qui n'avaient pas encore été signalés, par isomérisation des sulfocyanates d'alcoylhydrazine correspondants. Ces composés fournissent, avec les aldéhydes et les cétones, des thiosemicarbazones 2-substituées montrant ainsi que la chaîne hydrazinique conserve un groupe — NH_2 libre.

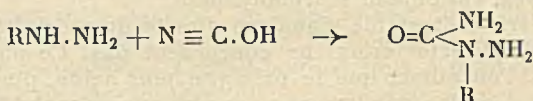
On connaît déjà un certain nombre de thiosemicarbazides substituées obtenues par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes alcoylés.



C'est ainsi que les alcoyl-4-thiosemicarbazides ont été préparés par Pulvermacher (1), Freund et Schwarz (2) par action de l'hydrazine sur les alcoylsénevolts et la méthyl-3-thiosemicarbazide, à l'état d'iodhydrate, par Freund et Paradies (3) en faisant réagir l'iodure de méthyle sur la thiosemicarbazide.

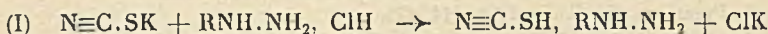
L'objet de ce mémoire est de faire connaître un mode d'obtention des alcoyl-2-thiosemicarbazides, composés qui n'ont pas encore été signalés.

Nous nous sommes inspiré des travaux de Fischer (4), von Brüning (5), Young et Oates (6). Ces auteurs ont montré que le cyanate de potassium est susceptible de réagir sur les sels d'hydrazine monoalcoylés en donnant une alcoyl-2-semicarbazide :

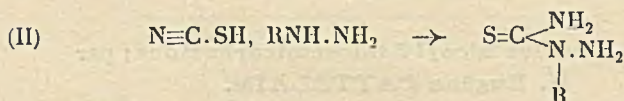


Nous avons constaté que le sulfocyanate de potassium se comporte de façon analogue au cyanate de potassium en fournissant une alcoyl-2-thiosemicarbazide.

Il est à remarquer toutefois que, dans le cas des alcoyl-2-thiosemicarbazides, la réaction se fait en deux temps que nous avons pu séparer. Dans un premier temps, il y a formation de sulfocyanate d'alcoylhydrazine :



qu'il est nécessaire d'isomériser dans une opération indépendante



Cette deuxième phase s'accomplit aisément en chauffant à une température assez élevée, variable avec le sulfocyanate d'alcoylhydrazine.

La purification des alcoyl-2-thiosemicarbazides s'effectue par cristallisation dans l'eau bouillante, ces composés étant beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid.

Comme on pouvait s'y attendre d'après leur constitution, les alcoyl-2-thiosemicarbazides fournissent facilement, avec les aldéhydes et les cétones, des thiosemicarbazones 2-substituées, montrant ainsi que la chaîne hydrazinique conserve un groupe —NH_2 libre.

(1) PULVERMACHER, *Ber.*, 1894, 27, 622.

(2) FREUND et SCHWARZ, *Ber.*, 1898, 29, 2486.

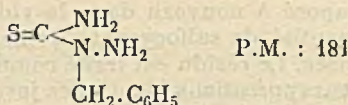
(3) FREUND et PARADIES, *Ber.*, 1901, 34, 3114.

(4) FISCHER, *Ber.*, 1888, 21, 1221.

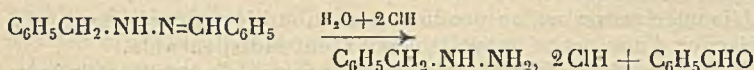
(5) VON BRÜNING, *Lieb. Ann.*, 1889, 253, 10.

(6) YOUNG et OATES, *J. Chem. Soc.*, 1901, 71, 661.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

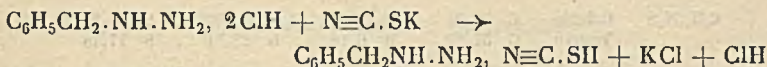
Benzyl-2-thiosemicarbazide.

2 g. (1/100^e de molécule) de dichlorhydrate de benzylhydrazine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2.\text{NH.NH}_2$, 2 ClH (P. M. : 202) préparé suivant la méthode de Curtius et Darapski (7) par hydrolyse, en milieu chlorhydrique, de la benzalbenzylhydrazone :



sont dissous dans 20 cm³ d'alcool absolu.

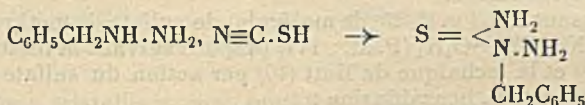
On fait dissoudre, d'autre part, 1 g. (1/100^e de molécule) de sulfocyanate de potassium (P. M. : 97) desséché à 100° dans 20 cm³ du même solvant. On mélange les deux solutions chaudes, ce qui donne lieu à la formation de sulfocyanate de benzylhydrazine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2.\text{NH.NH}_2$, NCSH qui reste dissous, de chlorure de potassium qui précipite et à la saturation de la première molécule d'acide chlorhydrique :



On ajoute alors 1 g. de bicarbonate de potassium dissous dans 5 cm³ d'eau pour saturer la deuxième molécule d'acide chlorhydrique ; dès que le dégagement gazeux a cessé et après chauffage de quelques minutes, on filtre pour séparer le chlorure de potassium.

Le filtrat est reçu dans un ballon de Wurtz et l'alcool distillé sous pression réduite.

On procède alors à l'isomérisation du sulfocyanate de benzylhydrazine :



On chauffe avec précaution en promenant la flamme d'un brûleur Bunsen sur les parois du ballon jusqu'à apparition de fumées blanches. Le produit liquide ne tarde pas à se solidifier sous forme cristalline. Température d'isomérisation : environ 140°.

On reprend la masse solidifiée par 20 cm³ d'eau bouillante et l'on

(7) CURTIUS et DARAPSKI, *J. prakt. Chem.*, 1901, 63, 431.

filtre immédiatement en utilisant un entonnoir préalablement chauffé en raison de la faible solubilité, même à chaud, du composé, d'où la nécessité d'effectuer à plusieurs reprises le même traitement par l'eau bouillante. La benzyl-2-thiosemicarbazide précipite aussitôt.

Le filtrat est évaporé à nouveau dans le vide; il renferme, en effet, une petite quantité de sulfocyanate de benzylhydrazine qui n'a pas été isomérisée. Le résidu est traité comme précédemment. On poursuit plusieurs opérations identiques jusqu'à isomérisation de la totalité du sulfocyanate d'alcoyle.

L'emploi du vide n'est pas indispensable; l'alcool peut être éliminé par chauffage du filtrat dans une capsule au bain-marie bouillant; le liquide résiduel est ensuite chauffé à feu nu à une très douce chaleur en agitant constamment jusqu'à apparition de fumées blanches.

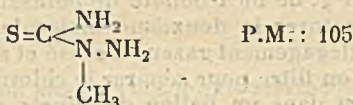
L'isomérisation ne se produit pas en milieu alcool absolu, la présence d'une petite quantité d'eau étant indispensable.

L'addition de bicarbonate de potassium est, d'autre part, nécessaire pour permettre l'isomérisation du sulfocyanate de benzylhydrazine qui doit s'effectuer en milieu sensiblement neutre; en effet, le produit d'hydrolyse chlorhydrique de la benzalbenzylhydrazone est non le monochlorhydrate de benzylhydrazine, comme l'a signalé Leboucq (8), mais le dichlorhydrate.

Cristaux incolores. Point de fusion du produit recristallisé dans l'eau bouillante: 155° (bloc Maquenne). Peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante.

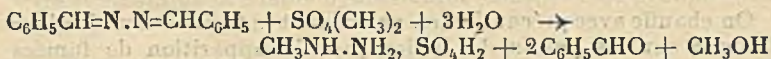
$C_8H_{11}N_2S$	Calculé	C 53,04	H 6,08	N 23,80	S 17,68
	Trouvé	C 52,83	H 6,18	N 23,51	S 17,78

Méthyl-2-thiosemicarbazide.



La méthyl-2-thiosemicarbazide s'obtient suivant une technique analogue à celle qui a été utilisée pour la préparation de la benzyl-2-thiosemicarbazide.

On dissout 7,200 g. (1/20^e de molécule) de sulfate de méthylhydrazine $CH_3NH.NH_2.SO_4H_2$ (P. M. : 144) préparé suivant la méthode de Thiele (9) et la technique de Hatt (10) par action du sulfate neutre de méthyle sur la benzaldazine :



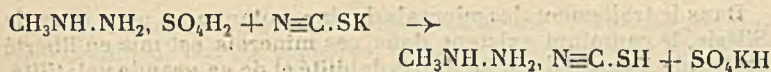
dans 30 cm³ d'alcool à 80°.

(8) LEBOUcq, *J. Pharm. Chim.*, (8), 1930, 11, 203.

(9) THIELE, *Lieb. Ann.*, 1910, 376, 244.

(10) HATT, *Organic Syntheses*, t. 16, p. 51.

On dissout, d'autre part, 4,85 g. (1/20^e de molécule) de sulfocyanate de potassium de potassium desséché à 100° dans 40 cm³ d'alcool absolu. On mélange les deux solutions chaudes, ce qui donne lieu à la formation de sulfocyanate de méthylhydrazine CH₃NH.NH₂, N≡C.SH qui reste dissous et de sulfate acide de potassium qui précipite :



On opère ensuite comme précédemment : saturation par du bicarbonate de potassium, filtration, élimination de l'alcool, puis isomérisation, par chauffage très modéré, du sulfocyanate de méthylhydrazine. Température d'isomérisation ; vers 165°.

La méthyl-2-thiosemicarbazide, comme la benzyl-2-thiosemicarbazide, est séparée du sulfocyanate de méthylhydrazine non isomérisé par cristallisation dans l'eau bouillante.

Comme pour la méthyl-2-thiosemicarbazide, l'addition de bicarbonate de potassium est nécessaire, l'isomérisation devant s'effectuer en milieu sensiblement neutre.

Cristaux incolores. Point de fusion du produit recristallisé dans l'eau bouillante : 183-184° (bloc Maquenne). Peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante.

C ₂ H ₇ N ₃ S	Calculé	C 22,86	H 6,66	N 40	S 30,48
	Trouvé	C 22,70	H 6,78	N 40,51	S 30,56

Thiosemicarbazones 2-substituées.

Le mode d'obtention est identique : dissolution à chaud de l'alcoyl-2-thiosemicarbazide dans l'alcool à 60°, puis addition d'un léger excès du composé aldéhydique dissous dans le même solvant ; la précipitation est immédiate ou se produit par refroidissement.

La thiosemicarbazone 2-substituée est purifiée par lavage à froid avec de l'alcool à 60° qui dissout l'excès d'aldéhyde.

Les thiosemicarbazones 2-substituées suivantes ont été préparées :

	2-benzylées	2-méthylées
	P. F.	P. F.
Ald. benzoïque	215°3	174°
Ald. anisique	175°	192°
Ald. <i>p</i> -méthoxyhydratropique ...	195°	100°

Composés cristallisés, peu solubles à froid dans l'eau et l'alcool dilué.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 89. — Métallurgie du cadmium par voie humide; par
M. P. HULOT.

(5.2 1940.)

Dans le traitement des minerais de zinc, notamment pour ceux de Silésie, le cadmium existant dans ces minerais est mis en liberté et distille à cause de sa facile oxydabilité et de sa grande volatilité. Il vient se condenser à l'état d'oxyde à l'extrémité des appareils de condensation, c'est-à-dire dans les boîtes à gris de zinc.

Ce mélange d'oxyde de zinc et de cadmium ou cadmies contient jusqu'à 10 0/0 d'oxyde de cadmium.

Pour extraire le cadmium, on distille ces cadmies avec du charbon, en renouvelant l'opération plusieurs fois pour éliminer la plus grande partie du zinc. Pour l'obtenir pur, il faut dissoudre le métal obtenu dans l'acide sulfurique, traiter la solution par l'hydrogène sulfuré qui précipite en même temps que du cadmium, du cuivre et un peu de zinc. Le mélange de sulfures est dissous dans l'acide chlorhydrique et repris par carbonate d'ammoniaque en excès. Le précipité CO_3Cd est lavé, séché et réduit par le charbon.

Ce procédé peut être simplifié de la façon suivante : Le mélange d'oxyde de zinc et de cadmium est dissous dans l'acide azotique étendu. On précipite le cadmium par un excès de carbonate d'ammoniaque qui ne précipite que le cadmium et laisse en solution le cuivre et le zinc. On dissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique dilué après l'avoir lavé complètement et on sépare le métal par du zinc. On n'a plus qu'à le sécher et le fondre à l'abri de l'air.

On peut aussi se proposer de transformer le cadmium existant dans les cadmies en chromate double de sodium et de cadmium, lequel constitue une matière colorante jaune. Pour cela on dissout le mélange d'oxydes dans l'acide azotique étendu, on additionne à l'ébullition d'une solution de soude en excès. Le cadmium précipite et le zinc reste en solution. Toujours à l'ébullition et en agitant on ajoute une solution bouillante de bichromate de soude par petites portions pour éviter les débordements. On maintient l'ébullition pendant un quart d'heure après avoir ajouté un excès de bichromate. On lave et on sèche. Le jaune de cadmium obtenu est jaune serin et contient 43 0/0 de métal Cd.

N° 90. — Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon (1^{er} mémoire). Applications analytiques au dosage de petites quantités de zinc, cadmium, cuivre ; par Pierre SOUCHAY.

(5.2.1940.)

Les premiers complexes de sels métalliques et d'antipyrine (ou de pyramidon) ont été préparés vers 1895 (composés de fer, mercure, cadmium). Depuis, les travaux effectués sur un tel sujet furent assez peu nombreux ; ont été surtout étudiés de façon méthodique :

Les composés du fer (1), du mercure (2), de l'étain (3), de l'uranium (4), du chrome (8), les nitrates de terres rares (5), les perchlorates et iodures de terres rares (6), les perchlorates (7), ainsi que quelques sels à anions complexes (8) (fluoborates, fluosulfonates).

Les salicylates ont également été étudiés (9), ainsi qu'un certain nombre de sels alcalino-terreux et de magnésium : halogénures (10), thiocyanates (11), alcoylbarbiturates (12) et un nitrite (13).

Notons, pour terminer, que l'on a préparé quelques complexes avec le cadmium (14, 15), le cyanure de cuivre (16) et le chlorure de cuivre (17) et nous aurons une bibliographie complète (jusqu'à l'année 1940) des travaux ayant eu pour objet la préparation et l'étude de tels complexes.

Au risque de paraître illogique, je commencerai l'étude de cette classe de complexes en exposant les applications analytiques qu'on en peut tirer, car ce sont ces applications qui m'ont incité à aborder l'étude de la composition, puis de la structure de tels composés, et qui feront l'objet de ce mémoire. Les autres mémoires, qui paraîtront très prochainement, auront pour objet la description et l'étude de la constitution de plusieurs complexes : nous verrons que la plupart d'entre eux sont faciles à préparer, que certains sont particulièrement stables (à l'action de la chaleur par exemple), mais que presque tous n'ont aucune existence, même partielle, en solution aqueuse ; on peut donc dire qu'à ce point de vue, ils sont peu stables : l'étude aux rayons X en serait très difficile, car ces composés, tous cristallins pour la plupart, ne peuvent être (à quelques exceptions près) obtenus en cristaux de dimensions notables ; de plus ces cristaux sont fragiles et s'effritent sous l'effet de la moindre pression ; quant à la méthode de Debye, elle donne un trop grand nombre de raies pour permettre une interprétation dénuée de doute ; par contre, l'étude des solutions non aqueuses a donné des résultats intéressants qui seront prochainement exposés.

I. Dosage de petites quantités de zinc.

L'action des thiocyanates alcalins sur les sels de zinc en présence de pyramidon ou d'antipyrine a été mentionnée par Kolthoff-Hamer (18), puis Martini (19). Ces auteurs ont montré qu'on pouvait déceler ainsi de faibles quantités de zinc (< 50 mg./lit.), mais ils n'ont pas déterminé la composition des précipités obtenus, ils n'ont pas cherché si cette composition variait suivant le mode opéra-

toire ; enfin, il m'a surtout paru intéressant de rechercher si de tels composés de zinc pouvaient servir au dosage rapide et précis de petites quantités de ce métal.

La composition des thiocyanates de zinc-antipyrine a été déterminée par Wilke-Dörfurt et Müreck (9) qui ont préparé les composés : $(\text{ZnAnt}_6)(\text{CSN})_2$ (*) en précipitant les solutions de chlorure de zinc et antipyrine par un thiocyanate alcalin et $(\text{ZnAnt}^2)(\text{CSN})_2$ en remplaçant le chlorure de zinc par le sulfate.

En traitant, par une solution de thiocyanate de potassium, une solution saturée de pyramidon renfermant 16 g. de pyramidon, et 3 g. de sulfate de zinc, et agitant lors de l'addition du thiocyanate, j'ai obtenu un précipité volumineux qui, essoré, lavé avec un peu d'eau, et séché sur chlorure de calcium, répond à la formule : $\text{Zn}(\text{CSN})_2 \cdot 2\text{Pym}$.

Analyse	Trouvé	Zn 9,98	CSN 18,00	Pym. 72,02	Zn 10,01	CSN 18,09	Pym. 72,70
	Calculé	Zn 10,07	CSN 17,98	Pym. 71,95.			

Ce corps est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'acétone, insoluble dans l'éther ; il fond à 137°. Si à un tel produit maintenu en suspension dans l'eau, on ajoute un peu d'acide acétique ou chlorhydrique, il se transforme, sans changer d'aspect, en un produit de formule $\text{Zn}(\text{CSN})_2 \cdot 2\text{CSNH}$, 2Pym dont il sera question plus loin.

En traitant des solutions concentrées de thiocyanate de potassium et de sulfate de zinc, par une petite quantité d'une solution aqueuse saturée de pyramidon, j'obtiens des précipités dont la composition se rapproche de $\text{Zn}(\text{CSN})_2 \cdot \text{Pym}$, sans toutefois parvenir à cette composition ; il est cependant fort probable qu'un tel corps existe par analogie avec les produits de modes de formation identiques obtenus avec le cadmium.

Enfin, et c'est là le plus important, en traitant une solution de sel de zinc acidulée par l'acide acétique, par une solution acétique ou chlorhydrique de pyramidon, et ajoutant un thiocyanate alcalin, on obtient un précipité très fin dont l'aspect rappelle, au microscope, celui des feuilles de fougères ; chauffé dans le milieu d'où on l'a obtenu, il se redissout, mais se dépose par refroidissement, en fines aiguilles répondant à la formule $\text{Zn}(\text{CSN})_2 \cdot 2\text{CSNH}$, 2Pym ; un complexe analogue, obtenu avec le cobalt, répond à la formule de constitution $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{Pym H}_2)$, comme nous le verrons dans un prochain mémoire : par analogie avec le précédent, le complexe de zinc se formulera $[\text{Zn}(\text{CSN})_4](\text{Pym H}_2)$, ce qui en fait un zincitétra-thiocyanate de pyramidon ; dans ce type de complexe, le métal fait partie en totalité de l'anion ; comme complexes du même genre on connaît des ferro et ferricyanures (20), les iodobismuthate et iodostibinate (21) ainsi qu'un aurosulfite (22).

Analyse	Calculé	Zn 8,54	CSN 30,48	Pym 60,98
	Trouvé	Zn 8,54	CSN 30,47	Pym 60,99.

(*) Abréviations utilisées : Ant = Antipyrine, Pym = pyramidon.

Ce corps est donc un sel de base faible (constante d'ionisation du pyramidon = $6.9.10^{-10}$) (23), pour cette raison, et aussi à cause de l'équilibre relatif à l'anion complexe: $[Zn(CSN)_4]^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + 4CSN^-$, il est à prévoir qu'il sera décomposé par l'eau pure; cette décomposition sera réduite à cause du faible produit de solubilité d'un tel complexe, ce qui est fort heureux pour les applications analytiques; il se dissout (ou plutôt se décompose) dans l'eau pure à raison de 0,86 g. par 100 cm³ à 15°, mais cette « solubilité » est quasi nulle en présence d'un excès de réactifs précipitants, ce qui explique qu'on puisse précipiter quantitativement le zinc. Le point de fusion du sel complexe est: 192°; il est insoluble dans l'éther, un peu soluble dans l'alcool et le chloroforme, très soluble dans l'acétone, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Mode d'emploi.

La formation facile d'un tel complexe, le fait qu'il ne renferme que 8,54 0/0 de zinc, enfin le bon marché des réactifs utilisés, le rendent particulièrement apte à son application au dosage de faibles quantités de zinc, de l'ordre de 5 mg.

Pour les raisons exposées ci-dessus, il est bon d'utiliser d'assez grandes quantités de réactifs, si l'on opère en liqueurs diluées. Voici quelques résultats significatifs.

On emploie une solution saturée de thiocyanate de potassium, et une solution de 10 g. de pyramidon dans 60 cm³ d'acide acétique à 50.0/0.

Quantité de zinc à doser: 5 mg. auxquels correspondent théoriquement 60,4 mg. de précipité. La liqueur où l'on dose le zinc est acidulée par un peu d'acide acétique.

Quantité de réactifs

Dilution	Quantité de réactifs		
	10 cm ³ pym. + 20 cm ³ CSNK	15 cm ³ pym. + 20 cm ³ CSNK	20 cm ³ pym. + 20 cm ³ CSNK
50 cm ³ eau	Trouvé 61 mg. (erreur 1 0/0)	—	—
125	60,5 (err. 0,16)	—	—
200	58,8 (— 2,66)	60,6 (erreur 0,33 0/0)	—
300	—	60,0 (— 0,66)	59,9 (erreur 0,83 0/0)
400	—	59,4 (— 1,66)	59,7 (— 1,16)
500	—	—	—

Nous voyons que certaines des erreurs observées sont notables, mais elles sont relatives à des solutions très diluées, et les dosages ci-dessus ont été reproduits parce qu'il font bien ressortir l'influence de la quantité de réactif utilisée.

Ainsi, il est aisé de doser des quantités de l'ordre de 5-10 mg. de Zn, à des dilutions égales ou supérieures à 10 mg./lit. Aux fortes dilutions (20 mg. environ au lit.) le précipité n'est pas immédiat: on doit attendre un certain temps pour que la précipitation soit complète (1/2 h. suffit dans tous les cas) puis filtrer ensuite; lorsque le précipité est immédiat, il n'est pas facile de le filtrer, mais en le chauffant, il se dépose par refroidissement en fines aiguilles

(comme il a déjà été dit) qu'on peut filtrer très facilement après refroidissement complet de la liqueur, en essorant sur un creuset taré à fond poreux ; on lave avec un peu d'éther, on sèche 1/2 h. à 120° et on pèse.

Conditions d'emploi ().*

Ce procédé a l'avantage de permettre le dosage rapide de petites quantités de zinc fortement diluées, ce qui ne permettent pas les méthodes au sulfure ou au phosphate ; il est plus pratique que la méthode potentiométrique à précision égale. Par contre, il a presque les mêmes inconvénients que la méthode au ferrocyanure, c'est-à-dire que beaucoup de métaux gênent : cependant l'aluminium et le manganèse ne gênent pas, à moins de se trouver en fortes proportions ; les alcalino terreux et le magnésium ne précipitent pas (d'où un mode de séparation).

Mais le cobalt, nickel et fer sont très gênants, il est nécessaire de s'en débarrasser par une méthode adéquate ; j'ai obtenu de bons résultats en précipitant le second par la diméthylglyoxime, et les 2 autres par le nitrosonaphtol.

Il est à remarquer que le cobalt qui, pour une concentration inférieure à environ 15 mg./lit. ne précipite pas avec un tel réactif, précipite toujours en présence de zinc, même pour des concentrations de 1-2 mg. en cobalt, de même, la précipitation du zinc, non immédiate aux trop grandes dilutions, devient immédiate en présence d'un peu de cobalt : il se produit vraisemblablement des cristaux mixtes de couleur verte ou bleuâtre $[(Co,Zn)(CSN)_4](PymH)_2$.

Le même fait existe en ce qui concerne le nickel, mais il semble plus difficile de parler de cristaux mixtes, car dans les conditions où l'on obtient $[Zn(CSN)_4](PymH)_2$ et $[Co(CSN)_4](PymH)_2$, je n'ai obtenu que $[NiPym_2](CSN)_2$; même inconvénient en ce qui concerne la présence du cadmium, mais on peut éliminer cet élément ou le doser très facilement à l'état de $(CdI_4)(PymH)_2$ comme nous allons le voir dans la 2^e partie de ce mémoire.

Remarques.

1° J'ai cherché jusqu'à quelles dilutions on pouvait déceler le zinc à l'état de complexe thiocyanique avec le pyramidon ; j'ai remarqué que la réaction était plus sensible que la réaction au ferrocyanure (c'est dire qu'elle atteint un très grand degré de sensibilité), à condition d'employer un assez grand excès de réactifs, d'attendre quelquefois assez longtemps la formation du précipité, et d'opérer en milieu neutre ; en milieu acide (où l'on sait que ce n'est pas le même complexe qui se forme) la réaction est moins sensible :

2° Signalons qu'en employant l'antipyrine au lieu de pyramidon,

(*) Sur une méthode un peu analogue voyez Spacu-Dick (24), dosage à l'état de complexe pyridiné $Zn(CSN)_2 \cdot 2 C_5H_5N$.

Kolthoff-Hamer ont remarqué qu'on pouvait précipiter le zinc en présence de quantités notables de cadmium, sans que ce dernier précipite, mais j'ai vérifié que le dosage du zinc à l'état de complexe antipyriné n'est ni précis ni pratique :

3° La méthode de dosage du zinc que j'ai indiquée peut, réciproquement, servir au dosage du pyramidon : la solution à doser est additionnée d'un excès (4 ou 5 g.) de sulfate de zinc cristallisé et d'acide acétique, puis traitée par le thiocyanate de potassium à chaud ; par refroidissement, on obtient la combinaison cristallisée que l'on pèse.

La liqueur ne doit évidemment pas renfermer de métaux précipitables par le thiocyanate de potassium seul ; elle peut renfermer des métaux autres que le zinc : dans ce cas ceux-ci entrent pour une certaine proportion dans la formation du précipité, proportion infime et qui n'introduit pratiquement aucune erreur si on a employé un excès de sulfate de zinc : le précipité est bleuâtre si la liqueur renfermait du cobalt, rougeâtre si elle renfermait du fer.

II. Dosage et séparation de petites quantités de cadmium.

L'action de l'iodure de cadmium sur l'antipyrine a été étudiée par Schuyten (14) qui a préparé la combinaison $\text{CdI}_2, 2 \text{ Ant}$.

Korenman (25) a montré que l'action des iodures alcalins et de l'antipyrine ou du pyramidon sur les solutions de sels de cadmium, permet de déceler $\frac{1}{800.000}$ de cet élément avec l'antipyrine, $\frac{1}{15.000}$ avec le pyramidon, mais il n'indique pas la composition des précipités.

M. Duquénois (15), précipitant un sel de cadmium par l'iodure de potassium et le pyramidon, en milieu neutre, a obtenu le composé CdI_2Pym ; en faisant varier les conditions opératoires, il a toujours obtenu CdI_2Pym .

Après avoir eu connaissance du travail de M. Duquénois, j'ai préparé des combinaisons des chlorure et bromure de cadmium ; j'ai ainsi obtenu des combinaisons avec 1 et 2 molécules de pyramidon, qui seront décrites dans un mémoire ultérieur.

M. Duquénois ayant obtenu le composé Cdi_2Pym , j'ai cherché s'il était possible d'obtenir, par analogie avec les autres halogénures la combinaison $\text{CdI}_2, 2\text{Pym}$; j'y suis effectivement arrivé en précipitant par l'iodure de potassium une solution saturée de pyramidon renfermant, pour 15 g. de pyramidon, 1,5 g. d'acétate de cadmium. Le complexe $\text{CdI}_2, 2\text{Pym}$ est une poudre blanche, insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'acétone, plus soluble à chaud, fondant à 177° en se décomposant ; si cette combinaison est abandonnée longtemps vers 170° , elle se décompose en pyramidon et CdI_2Pym , et ne fond plus alors qu'à température plus élevée, car CdI_2Pym est moins fusible que $\text{CdI}_2, 2\text{Pym}$. Maintenu en suspension dans l'eau acidulée par l'acide acétique, le composé $\text{CdI}_2, 2\text{Pym}$ se transforme en $\text{CdI}_2, 2\text{HI}, 2\text{Pym}$ dont il sera question tout de suite.

Analyse	Calculé	Cd 13,40	i 30,60	Pym 53,00			
	Trouvé	Cd 13,30	i 30,42	Pym 56,00	Cd 13,37	i 30,88	Pym 56,72

En traitant une solution de sel de cadmium acidulée par l'acide acétique ou chlorhydrique, par une solution acétique de pyramidon, puis ajoutant une solution d'iodure de potassium, j'ai obtenu un précipité très fin, d'aspect non cristallin, mais, chauffé dans le milieu d'où on l'a obtenu, il se redissout et se dépose, par refroidissement, en fines aiguilles répondant à la formule : $CdI_3 \cdot 2HI \cdot 2Pym$, ou plutôt, par analogie avec la combinaison thiocyanée du zinc étudié précédemment : $(CdI_4)(Pym H)_2$, ce qui en fait un cadmitétraiodure de pyramidon.

Analyse	Calculé	Cd 10,32	i 46,82	Pym 42,86
	Trouvé	Cd 10,39	i 46,80	Pym 42,88

Les propriétés d'une telle combinaison, en particulier son comportement vis-à-vis de l'eau, sont analogues à celles de $Zn(CSN)_2 \cdot 2CSNH, 2Pym$. Sa « solubilité » est de 0,57 g. pour 100 cm³, elle est peu soluble dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, insoluble dans l'éther ; elle fond à 216°.

Mode d'emploi.

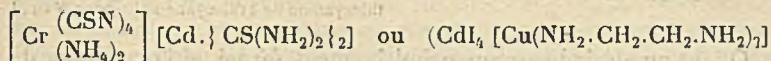
La formation très facile d'un tel complexe, sa stabilité, le fait qu'il ne renferme que 10,32 0/0 de cadmium le rendent particulièrement apte à son application au dosage de faibles quantités de ce métal (de l'ordre de 6-8 mg.).

Il n'y a aucune précaution spéciale à observer dans l'emploi des réactifs, seulement il est bon d'en utiliser un assez grand excès lorsque la solution est très diluée : voici quelques chiffres à cet égard : pour des quantités de l'ordre de 10 mg. de cadmium-métal à des concentrations de l'ordre de 40 mg./lit. ajouter, après avoir acidulé la liqueur par 1 cm³ d'acide chlorhydrique, 10 cm³ d'une solution de 12 g. de pyramidon dans 60 cm³ d'acide acétique à 50 0/0, puis 3 g. d'iodure d'ammonium dissous dans très peu d'eau ; si le précipité n'est pas immédiat (trop faible concentration), on attendra environ 1-2 h. que sa formation soit complète, et on filtrera ; s'il est immédiat, on le redissoudra par chauffage ; il se déposera par refroidissement complet en fines aiguilles qu'on filtrera facilement en essorant sur creuset à fond poreux ; après lavage avec quelques gouttes d'éther, puis séchage vers 120°, on pèsera le complexe. On s'aperçoit que la dessiccation est complète au fait que le produit jaunit légèrement ; il est bon alors de ne pas prolonger cette dessiccation.

Conditions d'emploi.

On connaît quelques réactifs spécifiques de l'ion cadmium, mais ayant l'inconvénient, en général, d'être peu courants ou de ne pas permettre un dosage pondéral pratique (26) : citons la quinoly-4-

allylthiosemicarbazide, l'acide anthranilique, le diiodure d'hexaméthylidiaminoisopropanol (iodisan), le *p*-nitrodiazoaminoazobenzol (cation), et les dosages à l'état de :

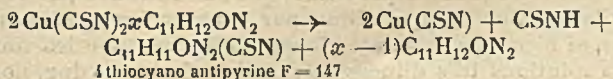


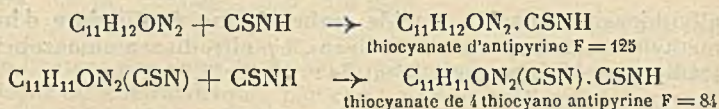
Le procédé indiqué ici a l'avantage d'être simple, rapide et précis (écarts variant de 0,1 à 0,9 0/0 pour des concentrations de cadmium égales ou supérieures à 22 mg./lit.). Il ne s'applique évidemment pas en présence des métaux précipitables par les iodures seuls, mais il est applicable en présence des autres métaux. En ce qui concerne le zinc, voici quelques précisions : le zinc donne des complexes analogues, mais beaucoup plus solubles : tant que la concentration en zinc est inférieure à 8,7 g./lit. le dosage du cadmium se fait sans inconvénient ; dans le cas contraire, il faudra diluer la liqueur pour l'amener à une concentration inférieure en zinc ; enfin si la proportion de ce métal est énorme vis-à-vis de celle du cadmium, on précipitera une 1^{re} fois le cadmium ; le précipité obtenu ayant entraîné, par exemple, 10 à 100 fois son poids de zinc, sera dissous dans de l'eau chaude acidulée par 1 cm³ d'acide chlorhydrique ; on reprécipitera ensuite le cadmium une 2^e fois dans la liqueur obtenue : le précipité sera alors exempt de zinc, et le dosage sera correct.

III. Action des thiocyanates sur les solutions d'antipyrine (ou de pyramidon) et de sels de cuivre.

L'action des thiocyanates sur les solutions de sels de cuivre et de pyramidon (ou d'antipyrine) semble donner tout d'abord des complexes de cuivre bivalent : il m'a été impossible de déterminer avec précision leur formule, car ces complexes se décomposent très rapidement en donnant des composés du cuivre monovalent.

L'addition de thiocyanate d'ammonium à une solution neutre contenant du chlorure de cuivre et de l'antipyrine, donne un précipité marron, ayant tendance à s'agglomérer en produisant une masse visqueuse qui, laissée au sein de la liqueur, ne tarde pas à se désagréger en une poudre blanche ; cette poudre se dissout en partie dans l'acétone ; le résidu est constitué par du thiocyanate cuivreux : CSNCu, et la solution acétonique donne par évaporation des produits cristallins blancs, à points de fusion variables suivant les circonstances de préparation, mais relativement bas (peu supérieurs à 100°) : ces produits ne contiennent pas de cuivre : ce sont certainement des dérivés thiocyanés de l'antipyrine : ces dérivés ont été décrits par Kaufmann-Liepe (27). Le mécanisme de leur formation semble fort simple ; si nous admettons que le dérivé marron formé tout d'abord réponde à la formule : $\text{Cu}(\text{CSN}_2)_x \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ les équations suivantes en rendent compte :





Quant au dérivé marron primitivement formé, si l'on essaye de le recueillir, il s'essore très mal, et lorsqu'on l'abandonne pour le sécher, il blanchit très vite pour donner les produits ci-dessus signalés; je n'ai pu déterminer qu'approximativement sa composition de la manière suivante: nous avons vu que le précipité se rassemble facilement en une masse gluante qui est recueillie telle quelle, et dissoute rapidement dans l'acétone, la dissolution est facile et donne une liqueur rouge noir de laquelle je fais 3 prises d'égal volume: dans la 1^{re} je dose le cuivre, dans la 2^e je dose (CSN), et dans la 3^e l'antipyrine: les résultats ne peuvent être très précis, car le produit obtenu de la façon indiquée semble assez

impur: on trouve les rapports: $\frac{\text{CSN}}{\text{Cu}} = 2,13$ $\frac{\text{Ant.}}{\text{Cu}} = 1,90$: il est donc fort probable que la composition du produit réponde à $\text{Cu}(\text{CSN})_2 \cdot 2\text{Ant.}$, confirmée par son mode d'obtention, et ses analogies avec $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Ant.}$, et $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{Ant.}$ (voy. un prochain mémoire) ce qui conduirait à lui attribuer la constitution d'un cupritétrathiocyanate de cuivre tétrantipyrine $[\text{Cu}(\text{CSN})_4]$ (Cu Ant._4).

Cette substance est aisément soluble dans le chloroforme, les solutions même très étendues sont douées d'une coloration rouge orange intense et ne se décomposent pas immédiatement: si dans une solution contenant des traces de cuivre, on verse de l'antipyrine, puis une solution de thiocyanate de potassium, et qu'on agite avec quelques gouttes de chloroforme, ce dernier se rassemble, coloré en rouge orange: cette réaction est très sensible, mais au bout d'un temps assez long, la coloration disparaît et il reste un dépôt blanchâtre de thiocyanate cuivreux.

Au sujet de thiocyanates de cuivre et pyramidon, Kolthoff et Hamer (18) signalent la formation d'un précipité violet lorsqu'on ajoute une solution de pyramidon, puis de thiocyanate alcalin à une solution de sel de cuivre; d'après les auteurs, la réaction est d'une très grande sensibilité, puisqu'on obtient une coloration violette encore nette pour 1 mg./lit. de cuivre.

D'après Martini, le précipité obtenu est gris brun.

Ayant répété les expériences de ces auteurs, j'ai constaté que l'addition d'une solution neutre de chlorure cuivrique à une solution de pyramidon et de thiocyanate de potassium donnait lieu à un précipité noir foncé présentant au microscope l'aspect de feuilles de fougère, et qui est, comme nous le préciserons plus loin, un complexe de Cu^{++} . Ce précipité se transforme très rapidement en complexe de Cu^+ , le passage de Cu^{++} à Cu^+ produit une oxydation du pyramidon en excès resté dans la liqueur, et lui donne une teinte violette caractéristique (teinte que l'on retrouve par exemple lors de l'oxydation du pyramidon par les sels ferriques en milieu aqueux), si bien que la teinte violette observée par les auteurs, dans les solutions très diluées de sels de cuivre, est due, non pas

au complexe de cuivre qui est noir, mais au pyramidon oxydé ; quant au fait que le précipité prene lui-même après sa formation, une coloration violette, il s'explique aisément si l'on admet qu'il retient un peu de pyramidon dont l'oxydation, presque immédiate, lui communique la coloration en question. Lorsque la transformation du complexe est terminée, le précipité se dépose, et est devenu d'un blanc légèrement rosé, cependant que la liqueur surnageante, de violet foncé est devenue légèrement rougeâtre. Le précipité blanc est alors aisément filtrable : quoique en ayant l'aspect, ce n'est pas du thiocyanate cuivreux comme le pensaient les auteurs, car il donne à l'analyse :

	Cu	15,45	CSN	28,22	Pym	56,30
Calculé pour	Cu(CSN), CSNH, Pym	15,51	CSNH	27,97	Pym	56,51

ce qui en fait un cuprodithiocyanate de pyramidon $[\text{Cu}(\text{CSN})_2](\text{PymH})$.

Ce complexe est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool et l'acétone insoluble dans l'éther ; il fond à 186°. Il se dissout dans l'ammoniaque en donnant une solution incolore qui bleuit à l'air.

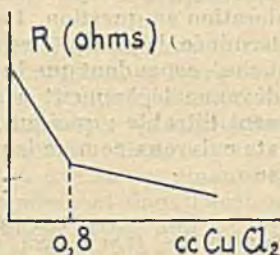
Sa quasi insolubilité, sa formation facile, le rendent apte à un dosage gravimétrique rapide de petites quantités de cuivre. La méthode utilisée se rapproche de celle de Rivot, mais alors que le précipité de CSNCu obtenu par Rivot contient 42,9 0/0 de cuivre, le précipité de $[\text{Cu}(\text{CSN})_2](\text{PymH})$ n'en contient que 15,51. Voici le mode opératoire.

Dans la solution à doser contenant des quantités de cuivre de l'ordre de 10 mg., on ajoute de l'acide acétique et un peu de pyramidon en poudre (si la liqueur n'était pas acidifiée, le pyramidon donnerait un sel basique de cuivre) : au bout de 20 minutes, le précipité noir d'abord formé est devenu blanc (transformation accélérée par l'acidité du milieu) et aisément filtrable ; on essore sur un creuset taré à fond poreux, lave avec un peu d'eau, puis un peu d'éther ; on sèche 15-20 minutes à 110-115°, puis on pèse. Ce procédé exige que le cuivre soit isolé préalablement des autres métaux (sauf alcalins, alcalinoterreux, Mg, Mn, Al), pouvant l'accompagner, ce qui en restreint évidemment la portée ; malgré tout il reste très pratique dans certains cas, particulièrement lorsque le cuivre est accompagné de substances organiques, car dans ce cas la méthode de Rivot peut conduire à des erreurs ; et si l'on veut utiliser la méthode électrolytique, l'élimination préalable des matières organiques est souvent longue et pénible.

Que pouvons-nous affirmer sur la constitution du précipité noir qui se forme tout d'abord ? Il ne peut être question de l'isoler pour en faire l'analyse, à cause de sa grande instabilité.

Le rapport $\frac{\text{CSN}}{\text{Cu}}$ a été déterminé de la façon suivante : A 60 cm³ d'eau, j'ajoute 5 cm³ d'une solution N/1000 de thiocyanate de potassium, puis je verse, à l'aide d'une microburette, une solution de chlorure cuivrique contenant 20 g. de cuivre au litre ; je note la résistance de la solution en fonction du volume de solution cui-

vririque ajoutée; la courbe est sensiblement une droite décroissante qui, au bout de 0,8 cm³, présente une cassure ainsi que le montre la figure



cm ³	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4
R.	167	133	130	123	112	107	102	98

La courbe prouve bien que lorsqu'on a ajouté 0,8 cm³ de solution cuivrique, la formation du précipité complexe est terminée; or :

$$\begin{array}{l} \text{cm}^3 \text{ 0,8 de sol. CuCl}_2 \text{ contient } 0,254 \text{ milliatome Cu} \\ \text{cm}^3 \text{ 3} \text{ — CSNH — } 0,50 \text{ CSN} \end{array}$$

on en déduit qu'on a sensiblement $\frac{\text{CSN}}{\text{Cu}} = 2$.

Le rapport $\frac{\text{Cu}}{\text{Pym}}$ a été déterminé avec beaucoup moins de précision, de la façon suivante : on dissout dans l'eau une quantité connue de pyramidon, on ajoute le thiocyanate, puis 5 cm³ de la solution de chlorure de cuivre de titre connu : le précipité formé est essoré très rapidement, lavé une seule fois à l'eau, et dans le liquide clair, on dose le pyramidon non combiné à l'état de [Zn(CSN)₄] (Pym H)₂ par une méthode indiquée dans ce mémoire. J'ai trouvé ainsi les rapports suivants : 1,46 ; 1,3 ; 1,43, ce qui correspond probablement à $\frac{\text{Cu}}{\text{Pym}} = 1,50$; les chiffres trop faibles proviennent certainement du fait que le précipité a adsorbé du pyramidon (c'est ce pyramidon qui colore après son oxydation ultérieure le précipité en violet), ce qui donne, en définitive, des chiffres trop faibles lors de la détermination de la quantité de pyramidon non combiné. Le rapport 1,50 doit donc être admis avec réserve, réserve due à la méthode défectueuse d'analyse à laquelle nous sommes réduits.

En définitive, le complexe noir aurait la composition 3 Cu(CSN)₂, 2Pym aux molécules d'eau près.

Il est très instable, comme nous l'avons vu ; il se dissout en brun dans le chloroforme, dissolution complète si le chloroforme contient un peu de pyramidon. Ce fait permet de prévoir l'existence d'un autre complexe que j'ai, par la suite, préparé de la manière suivante :

En opérant de la même façon que pour la préparation du complexe noir précédent, mais en acidulant la solution par l'acide

chlorhydrique avant l'introduction du chlorure cuivrique, on obtient un précipité marron, de même apparence que le complexe d'antipyrine, mais encore plus instable : il s'agglomère facilement en une masse visqueuse, que l'on sépare ainsi du liquide dans lequel il a pris naissance, et que l'on dissout dans l'acétone : la solution obtenue a les mêmes propriétés que celles du complexe d'antipyrine et l'analyse se fait de la même façon. On trouve les rapports :

$$\frac{\text{CSN}}{\text{Cu}} = 2,18 \quad \frac{\text{Cu}}{\text{Pym}} = 0,92, \text{ qui permettent de lui attribuer la formule } \text{Cu}(\text{CSN})_2\text{Pym.}$$

Il est soluble en brun dans le chloroforme, et se décompose rapidement au contact de l'eau en donnant le complexe cuivreux blanc déjà signalé ; sa couleur correspond à celle du corps décrit par Martini.

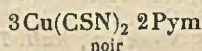
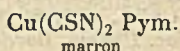
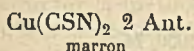
Son aspect ressemble à celui du composé d'antipyrine, ce qui incite à lui attribuer la constitution $[\text{Cu}(\text{CSN})_4] (\text{Cu Pym}_2)$.

Quant au complexe noir, si l'on veut conserver la coordinence 2 du cuivre vis-à-vis du pyramidon (coordinence normale du cuivre et autres métaux envers cette base), et représenter le fait que le cuivre entre certainement dans la constitution d'un anion complexe, on pourra lui attribuer, la constitution $[\text{Cu}(\text{CSN})_3]_2 (\text{Cu Pym}_2)$, étayée par aucun fait précis, d'un cuprithiocyanate de cuivre-dipyramidon.

Enfin, en dissolvant du chlorure cuivrique et du pyramidon dans l'acide chlorhydrique concentré des laboratoires (à 35 0/0 d'HCl), puis ajoutant une solution aqueuse concentrée de thiocyanate de potassium, on obtient des précipités gluants rouge noir, solubles dans l'acétone.

J'ai déterminé le rapport $\frac{\text{CSN}}{\text{Cu}}$ dans ces solutions : les rapports obtenus varient entre 3 et 4, ce qui conduirait à admettre que l'on obtient des cuprithiocyanates de pyramidon, de constitution analogue à celle des cuprichlorures (dont il sera question dans un prochain mémoire) contenant les anions $(\text{CuCl}_3)^-$ et $(\text{CuCl}_4)^{--}$.

En définitive, nous avons obtenu la combinaison $[\text{Cu}(\text{CSN})_2] (\text{Pym H})$ qui peut servir au dosage du cuivre ; nous avons obtenu, en formulant des réserves quant au pourcentage en base :



Enfin, nous n'avons pu qu'entrevoir l'existence de cuprithiocyanates de pyramidon ; ces recherches étant rendues très délicates par l'instabilité de la plupart des combinaisons obtenues.

Nous espérons que ce travail aura apporté une contribution utile à l'emploi, de plus en plus répandu, des complexes organiques en analyse et microanalyse minérale.

BIBLIOGRAPHIE (*).

(1) *Bibliographie des composés ferriques.*

- Chlorure : ASTRE-VIDAL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1911, 9, 886.
 Thiocyanate : BARBIERI-PAMPANINI, *Atti R. Acad. Lincei*, Rome. II 1910, 19, 591.
 Halogénures, thiocyanate : CALZOLARI, *Boll. Chim. farm.*, 1911, 50, 763.
 Perchlorate, chlorures : WEINLAND-SCHMID, *Arch. Pharm.*, 1923, 261, 4.
 Thiocyanates, Nitroprussiates : FOUCRY, *J. Pharm. Chim.*, 1933, 17, 432.
 — DUBSKY-KRAMETZ-TRTILEK, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1935, 7, 311 ; 1936, 8, 141 ; *Publ. fac. sc. Univers. Masaryk*, 1936, 7, 223.

Application des thiocyanates à la détection ou au dosage colorimétrique du fer :

SENSI-TESTORI, *Ann. Chim. Appl.*, 1929, 19, 383. — VAN URK, *Pharm Weekblad*, 1916, 63, 1121.

Mesures magnétiques effectuées sur le chlorure et le perchlorate : BERKMANN-ZOCHER, *Z. Phys. Chem.*, 1926, 124, 318. — LARS A. WELO, *Philos. Magazine*, t. 6, p. 481.

(2) *Bibliographie des composés du mercure.*

- Halogénures : SCHUYTEN, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1897, 33, 821. — ASTRE-VILLE, *C. R.*, 1900, 130, 837 et 1256. — ASTRE-BÉCANEL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1905, 33, 1084. — RAJKOW-KÜLUMOW, *Osterr. Chem. Z.*, 1905, 8, 445. — PADERI, *Arch. farmaceutica sperim.*, 1918, 26, 359 ; 1919, 28, 113. — OLIVERI-MANDALA, *Gazz. Chim. Italiana*, 1921, 51, 125. — RAGNO, *Gazz. chim. Italiana*, 1938, 68, 741.

Oxydes : ASTRE-VILLE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1905, 33, 342.

Nitrates, nitrites : MOULIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1903, 21, 201.

(3) ASTRE-VIDAL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1911, 9, 309.

(4) RASCANU, *Ann. Scient. Univ. Jassy*, 1930, 16, 32 ; 1931, 16, 459. — MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, 39, 418.

(5) KOLB, *Z. anorg. Chem.*, 1913, 83, 143.

(6) WILKE DÖRFURT-SCHLIEPHAKE, *Z. anorg. Chem.*, 1928, 170, 129.

(7) WILKE DÖRFURT-SCHLIEPHAKE, *Z. anorg. Chem.*, 1929, 183, 301.

(8) WILKE DÖRFURT-MÜRECK, *Z. anorg. Chem.*, 1929, 184, 121.

(9) FINNEMORE-COLVERT, *Pharm. J.*, 1913, 36, 762. — SCHUYTEN, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1897, 34, 933 ; 1897, 35, 836 ; 1898, 36, 172.

(10) PEIFFER-WITKA, *Ber.*, 1915, 48, 1289. — GREENBAUM, *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1929, 18, 784. — KAUFMANN, *D. R. P.*, 660.176, 1938.

(11) KAUFMANN, *D. R. P.*, 660.620, 1938.

(12) KAUFMANN, *D. R. P.*, 602.760, 1934.

(13) KAUFMANN, *D. R. P.*, 652.712, 1937.

(14) SCHUYTEN, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1896, 82, 866.

(15) DUQUÉNOIS, *J. Pharm. Chim.*, 1937, 26, 353.

(16) MESNARD, *Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1936, 74, 35.

(17) SCHUYTEN, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1899, 1, 140.

(18) KOLTHOFF-HAMER, *Pharm. Weekblad*, 1924, 61, 1222.

(19) MARTINI, *Mikrochemie*, 1935, 16, 233.

(20) M. CUMMING-DEREK-BROCON, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1925, 44, 110.

(21) CAILLE-VIEL, *C. R.*, 1923, 176, 1759. — DUQUÉNOIS, *C. R.*, 1933, 197, 339. — DOLIQUE, *Bull. Soc. Pharm.*, 1934, 39, 418.

(22) MINGOIA, *Gazz. Chim. Italiana*, 1931, 61, 458.

(23) KOLTHOFF-WOUTER BOSCH, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1929, 48, 37.

(24) SPACU-DICK, *Z. anal. Chem.*, 1928, 73, 356.

(25) KORENMAN, *Z. anal. Chem.*, 1934, 93, 402.

(*) Cette bibliographie se rapporte à ce mémoire et aux 3 suivants.

- (26) ROSENTHALER, *Mikrochemie*, 1933, 13, 83. — DUBSKY-TRTILEK, *Chem. Listy Vedu Prumysl*, 1935, 29, 76. — SCOTT-ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2541. — DWYER, *Austral. chem. Inst.*, 1937, 4, 26. — SPACU-SUCIU, *Z. anal. Chem.*, 1929, 77, 340. — MOHR-OHLE, *Z. anal. Chem.*, 1937, 109, 1.
- (27) KAUFMANN-LIEPE, *Ber.*, 1923, 53, 2614.
- (28) OSTWALD, *Z. Phys. Chem.*, 1889, 4, 333.
- (29) WALDEN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, 47, 34.
- (30) AMIEL, *C. R.*, 1934, 159, 51 et 201.
- (31) FERRARI et GIORGI, *Atti Acad. Lincei*, 1929, 10, 522.
- (32) FERRARI et GIORGI, *Atti Acad. Lincei*, 1929, 9, 1134.
- (33) GROSSMANN et SCHÜCK, *Z. anorg. Chem.*, 1906, 50, 13.
- (34) MORGAN et BURSTALL, *J. Chem. Soc.*, 1927, 131, 1259.
- (35) SIMON et GLAUNER, *Z. anorg. Chem.* 1930, 186, 177.
- (36) P. JOB, *C. R.*, 1932, 196, 181. — C. DUVAL, *C. R.*, 1935, 200, 934. — GROU, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 146, 305.
- (37) PERCIVAL-WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1929, 7, 1505.
- (38) WOYNOFF, *Chem. Z.*, 1931, 55, 914.
- (39) GUTZEIT, *Helv. Chim. Acta*, 1929, 12, 713.
- (40) MARTINI, *Mikrochemie* 1930, 8, 144.
- (41) FUSAROLI, *Atti del X^e Congrès intern. di chimica*, Rome, 1938, V, 325.

(Laboratoire d'Analyse et Mesures chimiques.
Faculté des Sciences de Paris.)

N° 91. — Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon (2^e mémoire). Sels d'acides oxygénés et de métaux divalents; par Pierre SOUCHAY.

(5.2.1940.)

Le début du mémoire précédent renferme une bibliographie complète des travaux effectués jusqu'ici sur ces complexes métalliques.

Si nous voulons tirer quelque profit de l'étude d'un complexe, il importe tout d'abord de fixer sa constitution : pour cela, j'ai utilisé des méthodes de transport. Tous les complexes que j'ai préparés jusqu'ici étant imparfaits, les expériences de transport n'ont pu être effectuées en milieu aqueux; j'ai surtout opéré en milieux alcoolique et acétonique. Avant toute chose, je commencerai par indiquer la méthode et l'appareillage utilisés, ainsi que les hypothèses de départ (*).

*1. Applications des mesures de transports des ions
à la détermination de la structure des complexes.*

Soit MX_2, xA la formule brute du complexe dont nous voulons déterminer la constitution : M est un métal bivalent, X un halogène ou un radical monovalent ; A est une molécule dipôle : dans le cas

(*) Il est bon d'exposer ces choses définitivement dès le début, même si nous sommes obligés d'anticiper sur certains résultats, car nous aurons, par la suite, continuellement à nous y reporter.

qui nous intéresse, ce sera de l'antipyrine (Ant), de l'aminopyrine (Am) ou du pyramidon (Pym).

M. faisant partie dans le cas général à la fois de l'anion et du cation, la formule développée d'un tel corps s'écrira :

$(M^aX^b)(M^cX^d)^n$. En divisant chacun des exposants de M ou X par γ^n , cette formule peut se mettre sous la forme : $(M^aX^b)^- (MX^c)^+$ où a, b, c seront des fractions simples ou des entiers, ces quantités satisfaisant aux relations évidentes.

$$b > 2a \text{ puisque } (M^aX^b) \text{ est un anion}$$

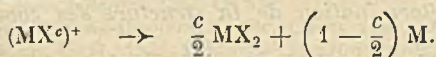
$$c < 2 \text{ puisque } (MX^c) \text{ est un cation}$$

$b + c = 2(a + 1)$. (Dans la notation utilisée, les signes + ou - indiquent la nature de l'ion, mais n'indiquent rien sur sa valence).

Nous avons laissé de côté les molécules A dont nous étudierons ultérieurement la répartition entre l'anion et le cation.

Soumettons à l'électrolyse dans un appareil à transport, dont le modèle est décrit plus loin, une telle molécule complexe : dans le cas actuel, l'électrolyse aura lieu dans l'alcool absolu, ou parfois dans l'acétone ; de plus, il est absolument nécessaire d'ajouter à la solution de complexe qu'on va électrolyser, un peu de produit A ; en effet, en plus des produits M et X qui se déposent sur les électrodes, il se forme, au voisinage de celles-ci des molécules MX_2 dont les ions prendront également part au transport du courant, et comme ces molécules n'ont pas nécessairement la même constitution que les molécules MX_2xA , les résultats des mesures s'en trouveraient altérés, d'où la nécessité de l'adjonction de produit A qui transforme MX_2 en MX_2xA (si toutefois x ne peut prendre qu'une seule valeur) ; les quantités de A ainsi ajoutées ne doivent pas être exagérées, car elles provoqueraient une diminution notable de solubilité des complexes, solubilités qu'on n'a pas intérêt à diminuer, car elles sont faibles en général, ce qui fait qu'il passe fort peu de courant dans les solutions étudiées, d'où la nécessité de prolonger le passage du courant, et les inconvénients qui en découlent (évaporation, diffusion).

Soit n le nombre de transport de l'anion ; celui du cation sera évidemment $(1-n)$. Lorsque nous ferons passer 1 Faraday dans l'appareil, $\frac{n}{2-c}$ ions $(MX^c)^+$ seront libérés dans le compartiment cathodique et $\frac{1-n}{2-c}$ dans le compartiment anodique ; ces ions se dirigeront vers la cathode, et au contact de celle-ci, déposeront le métal M selon la réaction probable :



Chaque ion $(MX^c)^+$ prenant naissance dans le compartiment cathodique, appauvrira donc celui-ci de $\left(1 - \frac{c}{2}\right)$ atomes de métal, soit, pour 1 Faraday : $\frac{n}{2-c} \left(1 - \frac{c}{2}\right)$.

Chaque ion $(MX_c)^+$ prenant naissance dans le compartiment anodique enrichira le compartiment cathodique de $\frac{c}{2}$ atomes de M, soit, pour 1 Faraday $\frac{1-n c}{2-c} \frac{c}{2}$; l'appauvrissement résultant du compartiment cathodique dû au transport du cation sera donc :

$$\frac{n}{2-c} \left(1 - \frac{c}{2}\right) - \frac{c}{2} \frac{1-n}{2-c} = \frac{n - \frac{c}{2}}{2-c}$$

Si nous considérons maintenant le transport des anions, nous voyons que lorsque nous ferons passer 1 Faraday dans l'appareil, $\frac{n}{2-c}$ ions $(M^aX^o)^-$ seront libérés dans le compartiment cathodique; ces ions, quittant le compartiment en question, créeront un appauvrissement de ce compartiment se chiffrant à $\frac{na}{2-c}$ atomes de M.

L'appauvrissement total du compartiment cathodique dû au transport tant des anions que des cations sera :

$$\Phi = \frac{n - \frac{c}{2}}{2-c} + \frac{na}{2-c}; \text{ on en déduit :}$$

$$(1) \quad a = \left[\frac{1}{n} \Phi (2-c) + \frac{c}{2} \right] - 1.$$

Cette relation renferme trop d'inconnues pour être utilisable sous cette forme; il nous faut faire quelques hypothèses, qui d'ailleurs se trouveront ultérieurement vérifiées par la concordance des résultats obtenus :

1° Nous verrons que le cation renferme toujours une ou plusieurs molécules de A; si nous admettons une règle analogue à celle d'Ostwald (28) pour les solutions aqueuses, à savoir que la mobilité d'un ion tend vers une valeur limite lorsqu'il renferme un nombre d'atomes supérieur à une valeur donnée, nous poserons que la mobilité des cations étudiés est constante, quelle que soit leur nature.

Il nous faut maintenant déterminer la valeur de la mobilité de tels cations: pour ce faire, j'ai effectué des mesures de nombres de transports sur le complexe $(NO_3)_2Co_2Pym$ que l'on doit écrire $(CoPym_2)(NO_3)_2$, ainsi que nous le verrons; les nombres de transport des ions étant connus, il est facile d'en déduire la mobilité de l'ion $(CoPym_2)$, soit 21,4 et par suite de tous les cations semblables, puisque la mobilité de $(NO_3)^-$ est connue. Faisons, à ce propos, une remarque: les mesures de transport se font à une certaine concentration, alors que la mobilité d'un ion est définie pour une dilution infinie; par conséquent, pour que les résultats obtenus relatifs à la mobilité de l'ion complexe que l'on cherche soient valables, il faudrait que le nombre de transport (depuis la concen-

tration où l'on opère la mesure, jusqu'à la concentration 0) de l'ion considéré, fût indépendant de la concentration : dans la réalité, il doit y avoir un faible écart, mais, en l'absence d'autre méthode, nous adopterons, pour la mobilité, la valeur trouvée, à partir du nombre de transport mesuré, d'autant plus que les erreurs expérimentales, provenant du peu de solubilité des complexes étudiés (et par suite de la nécessité de faire passer longtemps le courant) sont certainement supérieures à celle découlant de l'approximation utilisée.

Enfin, il nous faut déterminer l'ordre de grandeur de la mobilité d'un anion complexe du type $(M^aX^b)^-$, par exemple $(CoCl_4)^{--}$; pour cela, j'ai préparé le cobaltotétrachlorure d'antipyrine $(CoCl_4)(AntH)_2 \cdot 3H_2O$, dont la constitution est basée, d'une part sur son mode de formation (chlorure de cobalt + acide chlorhydrique + Ant.), d'autre part sur le fait que l'électrolyse d'un tel complexe en solution alcoolique ne donne que des traces de cobalt à la cathode; des mesures de nombres de transports effectuées en solution alcoolique (pour le détail, le lecteur se reportera au prochain mémoire) permettent de connaître les nombres de transport des ions de ce sel : si l'on admet que la mobilité d'un ion tel que $(AntH)$ est de même ordre que celle d'un ion du type $(CoPym_2)^{(*)}$ qui a été précédemment mesurée, on en déduit sans peine l'ordre de grandeur de la mobilité de l'anion complexe, et des anions de constitution voisine, soit 26,1.

2° Ces considérations un peu longues vont nous amener à une conclusion importante relative à la valeur de n : comparons les valeurs des mobilités obtenues dans l'alcool ou l'acétone pour le type d'anion précédent et différents anions, données par divers auteurs, en particulier Walden (29), nous voyons que ces valeurs sont toutes du même ordre de grandeur.

Exemples ($t = 25^\circ$) :

1) Alcool	i^- 26,4	$(NO_3)^-$ 25,8	Br^- 22,2	Cl^- 21,2	$(CoCl_4)^{--}$ 26,1
2) Acétone	$(ClO_4)^-$ 116,0	i^- 116,0	Cl 105,1.		

Si nous adoptons provisoirement, pour valeur moyenne des mobilités dans l'alcool le nombre : 24 en ce qui concerne l'anion, nous obtiendrons (sachant que la mobilité du cation est 21,4), pour valeur moyenne de n , le nombre $\frac{24}{24 + 21,4} = 0,53$.

En adoptant, en première approximation, cette valeur de n , nous voyons que l'équation (I) se réduit à une relation entre a et c , si l'on a mesuré φ ; en principe, nous ne pourrions donc déterminer a puisque nous n'avons qu'une seule relation entre 2 inconnues; mais, en réalité, les solutions telles que c soit différent de 0 sont

(*) Cette hypothèse n'est certainement que grossièrement approchée, si l'on considère la nature spéciale de l'ion H^+ , mais elle est suffisante, car pour le moment, nous ne demandons qu'un ordre de grandeur; des mesures effectuées sur d'autres complexes fixeront d'une manière plus précise la valeur de la mobilité de $CoCl_4^{--}$.

fort improbables, et nous verrons, à propos de chaque cas particulier, que nous sommes conduits à les rejeter.

Quoi qu'il en soit, l'approximation faite en posant $n=0,53$ se trouve légitimée : elle permet, en général, de calculer a et c ; connaissant ensuite a et c , nous les remplacerons par leurs valeurs exactes dans l'équation (I), ce qui, par un calcul inverse du précédent, permettra de calculer n avec précision (du moins avec la précision compatible avec les erreurs d'expérience); naturellement, b est relié à a et c par la relation déjà signalée :

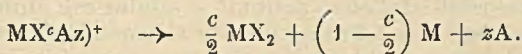
$$b = 2(a + 1) - c.$$

Lorsque la répartition du métal M entré l'anion et le cathion aura été fixée, il faudra déterminer la répartition des molécules neutres A entre l'anion et le cathion. Le complexe, de formule brute : $\text{MX}_2, z\text{A}$, s'écrira en réalité :

$[\text{M}^a\text{X}^b\text{A}^y]^- [\text{MX}^c\text{A}^z]^+$, avec les relations évidentes :

$$b + c = 2(a + 1) \quad y + z = x(a + 1).$$

Soit n le nombre de transport de l'anion : lorsque nous ferons passer 1 Faraday dans l'appareil, $\frac{n}{2-c}$ ions $(\text{MX}^c\text{A}^z)^+$ seront libérés dans le compartiment cathodique, et $\frac{1-n}{2-c}$ dans le compartiment anodique ; ces ions se dirigeront vers la cathode, et au contact de celle-ci, déposeront le métal selon la réaction probable :



Par suite, chaque ion $(\text{MX}^c\text{A}^z)^+$ prenant naissance dans le compartiment cathodique, n'aura aucune influence sur la concentration en substance A dans ce compartiment (*). Chaque ion $(\text{MX}^c\text{A}^z)^+$ prenant naissance dans le compartiment anodique, enrichira le compartiment cathodique de $z\text{A}$, soit, pour 1 Faraday :

$$\frac{1-n}{2-c} z \text{ molécules de A}.$$

Si nous considérons maintenant le transport des anions, nous voyons que, lorsque nous ferons passer 1 Faraday dans l'appareil, $\frac{n}{2-c}$ ions $(\text{M}^a\text{X}^b\text{A}^y)^-$ seront libérés dans le compartiment

(*) Sous la réserve que, la molécule A n'aura subi aucune transformation chimique, dans lequel cas elle pourrait se déposer sur les électrodes sous une nouvelle forme chimique, et nos raisonnements seraient complètement faussés; il nous faudra donc s'assurer qu'il ne s'est pas déposé de substance A ou l'un quelconque de ses produits de transformation.

cathodique et le quitteront, créant un appauvrissement en molécules A se chiffrant à :

$$\frac{n}{2-c} y \text{ mol. de A.}$$

Au total, l'enrichissement en molécules A du compartiment cathodique se chiffre par :

$\mu = \frac{z(1-n)-yn}{2-c}$ mol. de A, ce qui, en substituant z par sa valeur tirée de la relation : $y+z=x(a+1)$ donne :

$$\text{II) } y = x(a+1)(1-n) - \mu(2-c).$$

y , et par suite z pourront donc être déterminés si on a déterminé, préalablement, a et c .

Appareillage.

La cellule utilisée se compose de 2 compartiments séparés par un tube médian d'au moins 1 cm. de diamètre, et le moins long possible (soit 7,5 cm.) afin de faciliter le passage du courant, avec 2 robinets aussi rapprochés que possible des compartiments, et d'ouverture très large ; ces robinets seront ouverts pendant le passage du courant. Quant aux compartiments, ils mesurent 8 cm. de hauteur effective et 2,2 cm. de diamètre intérieur ; ils sont terminés chacun par un petit robinet permettant l'évacuation de leur contenu. L'appareil pouvant être mis dans un thermostat pendant les mesures, il est nécessaire que le liquide du thermostat ne mouille pas l'extrémité du tube d'évacuation ; pour ce faire, on l'entourera, durant le séjour dans le thermostat, d'une petite gaine en caout-

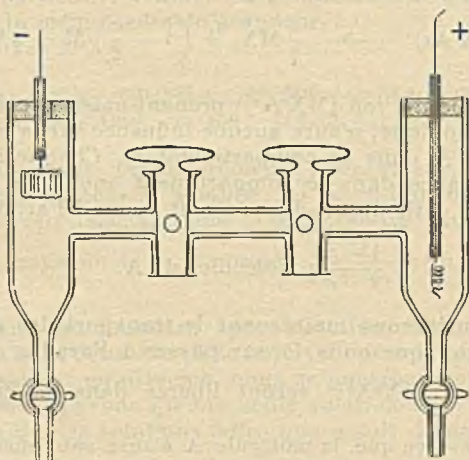


Fig. 1.

chouc. Chaque compartiment peut être considéré comme formé de 2 parties : la partie supérieure dont les cotes des points sont supérieures à la cote du tube médian, et la partie inférieure. Dans quelle

région doit-on placer les électrodes? Remarquons qu'à la cathode, il y a presque toujours diminution de la concentration en métal, donc diminution de densité; la cathode sera par suite placée à la partie supérieure du compartiment cathodique (une disposition contraire serait absurde, car elle favoriserait la diffusion); au contraire, si le métal entre partiellement dans l'anion, il arrive au contact de l'anode sans se déposer, et tend à augmenter la concentration, donc la densité; par suite, l'anode doit, dans beaucoup de cas, être placée à la partie inférieure de son compartiment (*); il restera naturellement à confirmer ces assertions dans chaque cas d'espèce.

Après le passage du courant, on recueillera le liquide de la partie inférieure du compartiment anodique (dans le cas de la disposition indiquée ci-dessus), puis le liquide de la partie supérieure du compartiment cathodique, en lavant ce dernier avec 1 cm³ du liquide de la partie inférieure qu'on ajoutera au liquide déjà recueilli de la partie supérieure. Cette opération doit se faire très vite, à cause de l'évaporation rapide du solvant employé, et le transvasement du liquide de l'appareil se fera dans un petit vase à goulot étroit qu'on pèsera immédiatement.

Les électrodes sont en argent, à moins d'indications contraires: la cathode est en forme de petite plaque ondulée, l'anode en forme d'hélice, et sa tige isolée à l'aide d'un petit tube de verre; elles sont réunies aux fils d'arrivée du courant par des serre-fils. En série avec l'appareil se trouvent un milliampermètre et un voltmètre à sulfate de cuivre qui sert à mesurer la quantité de courant.

Le cas échéant, on pourra ajouter au montage une résistance montée en potentiomètre: dans le cas actuel, on n'utilisera pas une telle résistance, car 110 v. sont nécessaires, à cause de la faible conductibilité des solutions étudiées; une telle différence de potentiel produit des intensités variant entre 2,5 et 10 milliampères; un voltage supérieur ne paraît pas souhaitable, à cause de l'échauffement qu'il produirait.

Chaque compartiment est fermé, à la partie supérieure, par un bouchon de liège qu'on aura préalablement imprégné d'une dissolution de caoutchouc puis séché; l'étanchéité complète sera réalisée, au besoin, par le masticage des bouchons; le bouchon fermant le compartiment cathodique sera percé d'un trou de très faible diamètre permettant l'évacuation des gaz qui pourraient éventuellement se former à la cathode.

Les pertes en métal, et en molécules A se déterminent, naturellement, comme dans toutes les expériences de transport, en analysant les contenus des divers compartiments, avant et après le passage du courant. Dans mes expériences, j'ai déterminé la perte en métal dans le compartiment cathodique, et la perte en molécules A dans le compartiment anodique.

La méthode de détermination de structure des autocomplexes

(*) Dans ce raisonnement sommaire, nous n'avons pas tenu compte du transport des molécules A, qui ne semble pas influencer sensiblement sur la densité de la solution.

que je viens d'exposer peut paraître d'une application délicate : elle offre un grand avantage, c'est celui de déterminer à la fois la structure du complexe, et la mobilité de ses ions, moyennant quelques hypothèses de départ, que j'ai exposées, et qui se trouvent parfaitement légitimes ; en opérant soigneusement, on arrive presque toujours rapidement au but poursuivi.

2° Méthodes d'analyse utilisées.

Les anions halogènes ou $(\text{CSN})^-$ sont dosés à l'état de sels d'argent en milieu acidulé par l'acide nitrique ; il faut prendre la précaution d'opérer en liqueur pas trop concentrée, sans quoi on risquerait de former de petites quantités de complexes d'argent ; il ne faut pas chauffer le précipité de sel d'argent, car ce sel serait réduit par l'antipyrine ou le pyramidon restés en solution.

Le dosage du cadmium, du zinc et du cuivre se fait selon des modes que j'ai indiqués dans le mémoire précédent.

Le dosage gravimétrique du manganèse se fait à l'état de sulfate, et donne de bons résultats : la substance (0,7 g. environ) est traitée par quelques gouttes d'acide sulfurique dans un creuset, et chauffée au bain-d'air ; lorsque l'excès d'acide est presque entièrement évaporé, on calcine, puis reprend par 2-3 gouttes d'acide sulfurique à température modérée.

S'il s'agit d'une solution, comme dans les expériences de transport, la liqueur est évaporée en présence de 1-3 cm^3 d'acide sulfurique, puis on applique le traitement précédent.

Le nickel est dosé par électrolyse, après destruction du complexe par l'acide sulfurique.

La détermination du cobalt se fait comme pour le manganèse, mais la calcination est plus difficile : il faut reprendre plusieurs fois par l'acide sulfurique et calciner à nouveau. Dans les expériences de transport, j'ai employé pour un tel dosage une méthode identique à celle utilisée pour le dosage du zinc : la liqueur est évaporée à 100° ; le résidu est repris par l'eau, et la solution obtenue traitée comme s'il s'agissait de doser du zinc par la méthode que j'ai indiquée dans le mémoire précédent : on obtient ainsi la combinaison (*) $[\text{Co}(\text{CSN})_4(\text{PymH}_2)]$ que l'on sèche et pèse ; il est indiqué ici d'opérer en liqueur pas trop diluée si l'on veut obtenir des résultats précis.

Le pyramidon est dosé à l'état de $[\text{Zn}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$ selon une méthode antérieurement indiquée ; l'antipyrine et l'aminoantipyrine sont dosés à l'état de silicotungstate (une publication ultérieure donnera des détails sur ce mode de dosage).

3° Propriétés générales de ces complexes.

Ces combinaisons sont cristallines, mais il est difficile en général de les obtenir en cristaux de grandes dimensions, et dans ces

(*) Il sera question, plus en détail, de cette combinaison dans un prochain mémoire.

rare cas, les cristaux sont fragiles, ce qui est en relation fort probablement avec la grosseur du cation ne permettant qu'une tractions relativement faible entre les ions de signes contraires. Elles sont totalement dissociées en solution aqueuse, ce que j'ai vérifié par des mesures de conductibilité : la conductibilité du complexe, même en présence d'un assez fort excès de base organique, est égale à la somme des conductibilités des constituants, à concentrations égales. Lorsque la base organique est en très grand excès, cependant, la conductibilité diffère, mais cela tient à la viscosité des solutions de ces bases, qui diminue la vitesse des ions.

Ceci ne s'applique cependant pas aux solutions de sels cuivriques, qui en présence d'antipyrine, présentent une couleur particulière, indiquant la formation d'un ion complexe, sinon très stable, du moins certain.

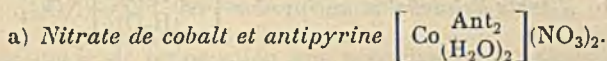
La solubilité dans l'alcool, l'acétone est variable, mais elles sont presque toutes insolubles dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et l'éther.

A) Nitrates.

Ces complexes sont faciles à obtenir; leur stabilité est variable. Le métal affecte vis-à-vis de l'antipyrine une coordinence inférieure, puisqu'elle ne dépasse pas 2. Certains renferment des molécules d'eau qui ne partent qu'en modifiant profondément l'aspect du complexe, ce qui permet de les considérer comme étant de constitution.

Schuyten (9) a préparé des salicylates de métaux et d'antipyrine, et il est curieux de constater que leurs formules sont tout à fait analogues à celles de nitrates : en particulier, aux nitrates anhydres (Cd, Zn) correspondent des salicylates anhydres, aux nitrates hydratés (Co, Ni, Mn) correspondent des salicylates hydratés. Il existe une différence pour le cuivre : le nitrate renferme 2 molécules d'antipyrine, le salicylate une seule.

Les nitrates préparés avec le pyramidon en renferment tous 2 molécules ; comme tous les cations renfermant du pyramidon n'en contiennent jamais plus de 2 molécules, nous voyons que le métal possède sa coordinence maxima, qui est de 4 (chaque molécule de pyramidon ou aminoantipyrine étant bicoordonnée).

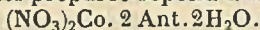


Il peut être préparé de la même façon que les combinaisons analogues de Ni et Mn : on obtient ainsi des agrégats de cristaux violets assez gros, mais le rendement n'est guère satisfaisant ; le procédé suivant conduit à un bon rendement :

Pulvériser du nitrate de cobalt cristallisé et l'exposer 8 jours, sous une cloche, en présence de chlorure de calcium ; l'ajouter par petites portions à une solution chloroformique concentrée d'antipyrine ; agiter. Le sel de cobalt se dissout en donnant une colora-

tion violette intense ; à partir du moment où le nitrate de cobalt se dissoudra plus difficilement, en ajouter encore une quantité environ le 1/4 de celle qu'on a ajouté jusqu'alors ; agiter énergiquement et laisser reposer 3 jours. Au bout de ce temps, un abondant dépôt violet foncé s'est formé ; on ajoute alors de l'antipyrine en poudre pour transformer le nitrate de cobalt non combiné ; on abandonne encore 1 jour, puis essore énergiquement en lavant au chloroforme. On sèche à l'air, puis sur chlorure de calcium.

La combinaison ainsi préparée répond à la formule :

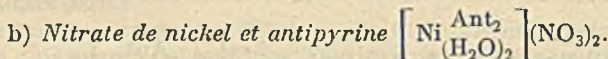


Trouvé	Co 9,93	Ant 63,79	H ₂ O 6,11
Calculé	Co 9,90	Ant 62,82	H ₂ O 6,05.

Poudre cristalline d'une jolie teinte rose vif violacé. A 84°, elle subit une première fusion aqueuse ; en chauffant vers 110° on arrive à lui faire perdre presque toute son eau ; les dernières traces sont difficiles à éliminer parce qu'elles sont fortement fixées, et aussi parce que le produit $(\text{NO}_3)_3\text{Co} \cdot 2 \text{Ant}$ provenant de la déshydratation forme une couche imperméable ; il y a toujours décomposition partielle simultanée du complexe, car lorsqu'on dissout le produit de la déshydratation dans l'eau, on obtient un trouble brunâtre ; en opérant la déshydratation sous le vide de la trompe à eau vers 95°, on obtient le départ complet de l'eau sans décomposition. On recueille alors le composé $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 2 \text{Ant}$ qui est une poudre d'un joli violet foncé, ne se réhydratant pas sensiblement dans l'atmosphère. Les faits indiqués ci-dessus semblent bien montrer que, dans $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 2 \text{Ant} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ l'eau est bien de l'eau de constitution, ce qui tend à lui attribuer la structure d'un nitrate de cobalt-diantipyrine-dihydrine $\left[\text{Co} \begin{matrix} \text{Ant}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{matrix} \right] (\text{NO}_3)_2$.

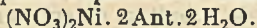
Le complexe $(\text{Co Ant}_2)(\text{NO}_3)_2$ fond à 168°.

Le complexe hydraté est facilement soluble dans l'alcool et l'acétone, insoluble dans le chloroforme, mais soluble dans ce solvant en présence d'antipyrine ; lorsque, par suite d'une préparation défectueuse, il contient de petites quantités de nitrate de cobalt non combiné, il déflagre vers 120°, en dégageant d'épaisses fumées âcres.



Dans 60 cm³ d'alcool amylique, dissoudre 20 g. d'antipyrine, puis ajouter 15 g. de nitrate de nickel cristallisé ; chauffer presque à l'ébullition pour dissoudre, puis laisser reposer. Au bout de quelques heures, se forme un abondant dépôt cristallin jaune qu'on essore et lave à l'alcool amylique. On expose ensuite à l'air, jusqu'à disparition d'odeur d'alcool amylique, puis laisse une nuit sur chlorure de calcium ; le rendement est très bon.

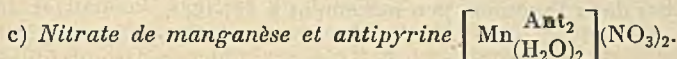
La combinaison préparée répond à la formule :



Trouvé	Ni 0,97	0,89	Ant 63,10	63,17	H ₂ O 6,19	6,14
Calculé	Ni 9,90		Ant 63,19		H ₂ O 6,05	

Poudre jaune verdâtre, soluble en vert dans l'alcool, en vert jaune dans l'acétone, en vert jaune dans le chloroforme contenant de l'antipyrine.

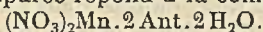
A 109-110°, ce composé perd son eau en donnant des plaques bistre foncé de la combinaison (NO₃)₂Ni.2Ant. Ces plaques absorbent assez rapidement l'humidité atmosphérique en régénérant la combinaison hydratée primitive sous une forme plus ou moins pure, ce que la combinaison de cobalt ne faisait qu'à un degré beaucoup moindre ; elles fondent à 192° en un liquide brun rougeâtre.



Le mode de préparation est identique à celui de la combinaison précédente, il suffit de remplacer le nitrate de nickel par le nitrate de manganèse.

Lors des préparations de ce genre, il peut arriver que le liquide se sépare en 2 couches, la couche inférieure étant due à l'eau de cristallisation du sel minéral employé ; dans ce cas, il suffirait d'ajouter un peu d'antipyrine, qui provoquera la miscibilité des 2 couches ; ne pas employer d'antipyrine en excès, sans quoi, le complexe, en cristallisant, serait mélangé d'antipyrine.

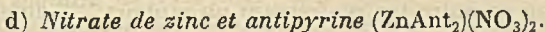
La combinaison préparée répond à la composition :



Trouvé	Mn 9,28	9,28	Ant 63,75	63,90	H ₂ O 6,02	5,98
Calculé	Mn 9,30		Ant 63,63		H ₂ O 6,09	

Poudre cristalline blanche fondant à 80° ; maintenue un certain temps un peu au-dessus de cette température, elle perd son eau, mais ne redevient pas solide, après départ de l'eau, contrairement aux combinaisons analogues de cobalt et nickel, elle devient visqueuse, puis brunit ; elle est moins stable que les précédentes.

Aisément soluble dans l'alcool et l'acétone, soluble dans le chloroforme.



Même mode de préparation que précédemment ; chauffer avec précaution, et le moins longtemps possible, sans quoi le composé que l'on se propose d'obtenir serait coloré légèrement en rose, coloration due à un commencement de décomposition.

Il répond à la composition : (NO₃)₂Zn.2Ant.

Trouvé	Zn 11,47	11,45	Ant 66,66	66,60	Calculé Zn 11,30	Aut 66,54
--------	----------	-------	-----------	-------	------------------	-----------

Cristaux grenus blancs ou légèrement rosés, assez peu solubles dans l'alcool et l'acétone, très peu solubles dans le chloroforme.

Au-dessus de 120°, ils brunissent, puis donnent un liquide rougeâtre, avec dégagement de vapeurs nitreuses.

e) *Nitrate de cadmium et antipyrine* $(\text{CdAnt}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Mode de préparation identique.

Trouvé	Cd 18,32	18,24	Ant 61,11	60,90	Calculé	Cd 18,30	Ant 61,03
--------	----------	-------	-----------	-------	---------	----------	-----------

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, cette combinaison est anhydre, de même que celles de zinc et de cuivre.

Poudre cristalline blanche, stable, soluble dans l'alcool, et le chloroforme, peu soluble dans l'acétone; elle fond, après recristallisation dans l'acétone, peu nettement à 127-128°.

f) *Nitrate de cuivre et antipyrine* $(\text{CuAnt}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Mode de préparation identique.

Trouvé	Cu 11,36	11,34	Ant 66,40	67,04	Calculé	Cu 11,20	Ant 66,54
--------	----------	-------	-----------	-------	---------	----------	-----------

Petits cristaux vert vif, fondant à 181° en noircissant.

Ce composé, lorsqu'il est pur, se dissout lentement dans l'eau en donnant une solution limpide d'un bleu très clair; très souvent, la solution est légèrement trouble par suite de la présence d'une petite quantité d'impureté (complexe cuivreux?) qu'on peut éliminer par recristallisation du complexe dans l'alcool butylique.

Si l'on ajoute de l'antipyrine à la solution aqueuse, cette dernière prend une coloration vert émeraude: ceci est dû au fait que l'ion complexe $(\text{CuAnt}_2)^{++}$ est plus stable que les ions de même nature mais provenant de métaux différents; par suite, il peut exister en certaine proportion, en solution aqueuse, en présence d'un excès d'antipyrine.

L'ion $(\text{CuAnt}_2)^{++}$ étant plus coloré, et d'une couleur différente de l'ion cuivre simple, il est sans doute possible d'étudier, par des mesures spectrophotométriques, l'équilibre:

$\text{Cu}^{++} + 2\text{Ant} \rightleftharpoons (\text{CuAnt}_2)^{++}$; de telles mesures permettraient également de vérifier si c'est bien l'ion $(\text{CuAnt}_2)^{++}$ qui existe en solution aqueuse, ou un autre ion renfermant un rapport $\frac{\text{Ant}}{\text{Cu}}$ différent de 2, nous reviendrons peut-être sur cette question.

La combinaison étudiée est insoluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud qui se colore en vert jaune; peu soluble dans l'acétone qui se colore en vert clair.

g) *Nitrate de cobalt et pyramidon* $(\text{CoPym}_2)\text{NO}_3)_2$.

En mélangeant des solutions acétoniques concentrées de nitrate de cobalt, et de pyramidon, on obtient très aisément un précipité

rose clair qu'on lave à l'acétone et qui répond à la composition : $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 2 \text{Pym}$.

Trouvé	Co 9,12	9,13	Pym 72,00	71,98	Calculé	Co 9,41	Pym 71,72
--------	---------	------	-----------	-------	---------	---------	-----------

Poudre cristalline rose clair, très peu soluble dans l'acétone et l'eau, soluble dans l'alcool (9,27 0/0 en poids à 21°), insoluble dans le chloroforme même si celui-ci renferme du pyramidon.

Il fond peu nettement vers 112°, en un liquide visqueux violacé, et se décompose, en noircissant, à une température plus élevée.

Il s'agit sans aucun doute d'un sel normal de cobalt, et on doit l'écrire : $(\text{Co Pym}_2)(\text{NO}_3)_2$. Partant de cette hypothèse, et aussi du fait que ce corps est notablement soluble dans l'alcool, qu'il s'obtient facilement à l'état de pureté en grandes quantités, je l'ai utilisé pour déterminer, à l'aide de mesures de transports (*), la mobilité du cation complexe (Co Pym_2) et, partant, la mobilité de tous les cations analogues (voy. hypothèses faites au début de ce mémoire); cette mobilité nous fournira une base de départ pour les recherches ultérieures effectuées, sur la constitution et la mobilité des anions complexes, au cours de ce mémoire, et surtout des mémoires ultérieurs.

Voici le détail du mode opératoire :

Intensité : voisine de 4 1/2 milliampères. Temps : 8 heures. Poids de cuivre déposé : 38,5 mg.

Analyse du compartiment cathodique. — Nous rappelons que Co est dosé à l'état de $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$ de poids mol. : 755.

Recueilli 9812 mg. de liq. auxquels correspondent 898,7 mg. de $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH}_2)$.

Primitivement, une prise de liq. de 9802 mg. a donné un poids de $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$ qui, rapporté à 9.812 mg. de liq. se chiffre à 1058,6 mg.

La perte, évaluée en atomes de Co, et pour 1 Faraday, sera :

$$\frac{(1,058,6 - 808,7) \times 31.800}{755 \times 38,5 \times 1.000} = 0,2643.$$

Si, dans la formule (I), nous faisons, par hypothèse, $a=c=0$, nous obtenons $n=0,5466$: la mobilité de $(\text{NO}_3)^-$ étant 25,8, on en déduit la mobilité de $(\text{Co Pym}_2)^{++}$, soit : 21,4.

Pour ne pas encombrer cet exposé, nous ne reproduirons pas les calculs d'erreurs, mais il est facile de voir que le dernier chiffre n'est pas certain.

Analyse du compartiment anodique. — Nous allons maintenant renforcer notre hypothèse selon laquelle le complexe a bien la constitution que nous lui avons d'abord attribuée : s'il en est bien

(*) A moins d'indications contraires, les mesures se font à 25° pour pouvoir être comparées aux mesures de Walden. Si d'ailleurs on opérerait à une température différente de 25°. on pourrait facilement ramener les résultats obtenus à $t=25^\circ$, car on sait que le produit mobilité de l'ion X viscosité du solvant est indépendant de la température.

ainsi, nous devons avoir, dans la formule (II), en faisant $\gamma = a = c = 0$, $n = 0,5466$ et $x = 2$; $\mu = 0,4534$ mol. Pym, μ représentant l'appauvrissement en Pym du compartiment anodique.

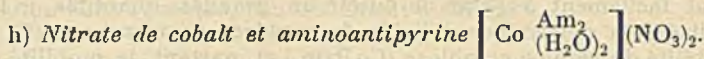
Recueilli 9806 mg. de liq. renfermant 558,2 mg. Pym.

Primitivement, une prise de liq. de 9,796 mg. a donné une teneur en Pym qui, rapportée à 9,806 mg. se chiffre à 684 mg.

La perte de Pym, évaluée en mol. et pour 1 Faraday est :

$$\frac{(654 - 558,2) \times 31.800}{1.000 \times 232 \times 38,5} = 0,448,$$

ce qui est en accord satisfaisant avec le chiffre 0,4534 prévu.



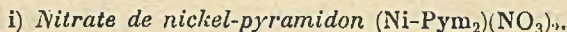
En mélangeant des solutions acétoniques concentrées de nitrate de cobalt et d'aminopyridine, on obtient, au bout d'un certain temps, un dépôt rose très clair, formé de petits cristaux s'attachant aux parois du récipient, répondant à la composition : $(\text{NO}_2)_3\text{Co}$, 2 Am, 2H₂O.

Trouvé	Co 9,47	9,45	Am 65,51	65,06	H ₂ O 5,76	5,74
Calculé	Co 9,47		Am 64,86		H ₂ O 5,77.	

Poudre cristalline saumon-clair, assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acétone, et l'alcool froid, soluble dans l'alcool chaud en rose-orange.

Insistons dès maintenant sur le fait que les complexes de cobalt-aminoantipyrine ont une coloration saumon-clair à l'état solide; dissous dans les solvants organiques, ils leur communiquent une coloration orangé, alors que les complexes de cobalt et des autres bases sont roses (il s'agit bien entendu des sels normaux).

Ce composé devient violacé et visqueux vers 136°; au-dessus de 100°, il perd son eau en devenant rose.



Dans une solution concentrée de nitrate de nickel, portée à l'ébullition, dissoudre des cristaux de pyramidon. Par refroidissement se déposent de petits cristaux répondant à la formule $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$, 2Pym.

Trouvé	Ni 9,1,	Pym 71,59	Calculé	Ni 9,11	Pym 71,72.
--------	---------	-----------	---------	---------	------------

Petits cristaux fragiles, vert tendre, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'acétone, peu solubles dans l'alcool (0,22 0/0), fondant à 147°.

Si on épuise plusieurs fois, par le toluène bouillant, ce composé finement pulvérisé, il perd du pyramidon et donne un produit vert-jaune, altérable à l'air, dont la composition se rapproche de :

$2(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$, 3 Pym : il fond vers $210,215^\circ$, mais seulement partiellement ; ayant émis des doutes sur l'existence d'une espèce définie répondant à cette constitution, j'ai fait effectuer des spectres de poudre aux rayons X : ces spectres ressemblent beaucoup à ceux de $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ 2 Pym, mais les raies obtenues dans les 2 cas sont tellement nombreuses et rapprochées, qu'on ne peut rien affirmer de définitif à ce sujet ; le nitrate de cobalt-pyramidon se comporte de façon identique.

j) *Nitrate de zinc-pyramidon* $(\text{ZnPym}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Prend naissance par mélange des solutions acétoniques concentrées de nitrate de zinc et de pyramidon.

Il répond à la composition $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$, 2 Pym.

Trouvé	Zn	10,01	10,03	Pym	71,00	70,95	Calculé	Zn	9,95	Pym	71,05.
--------	----	-------	-------	-----	-------	-------	---------	----	------	-----	--------

Poudre cristalline blanche, assez soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone, soluble dans le chloroforme, fondant peu nettement vers 117° .

k) *Nitrate de cadmium-pyramidon* $(\text{CdPym}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Mode de préparation identique au nitrate de cadmium-antipyrine, mais employer l'alcool butylique comme solvant.

Il répond à la composition $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$, 2 Pym.

Trouvé	Cd	15,87	15,92	Pym	66,37	66,40	Calculé	Cd	16,00	Pym	66,30.
--------	----	-------	-------	-----	-------	-------	---------	----	-------	-----	--------

Poudre blanche légère, assez peu soluble dans l'alcool et l'acétone, très soluble dans le chloroforme, fondant à 179° .

Ces 2 derniers complexes se dissolvent facilement dans l'eau, mais les solutions obtenues sont troubles, car le pyramidon déplace partiellement les hydroxydes de cadmium et de zinc de leurs sels.

l) *Nitrate de cuivre-pyramidon* $(\text{CuPym}_2)(\text{NO}_3)_2$.

Mode de préparation analogue à celui du nitrate de cobalt-pyramidon.

Il répond à la composition $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$, 2 Pym.

Trouvé	Cu	9,81	9,78	Pym	71,17	71,17	Calculé	Cu	9,76	Pym	71,27.
--------	----	------	------	-----	-------	-------	---------	----	------	-----	--------

Poudre cristalline, couleur herbe tendre, peu soluble dans l'alcool, soluble à chaud en vert émeraude ; un peu soluble dans l'acétone, insoluble dans le chloroforme.

Ce composé se dissout très lentement dans l'eau froide ; l'eau bouillante se colore en jaune, en même temps qu'il se forme un faible résidu verdâtre (dû à l'hydrate cuivrique formé par hydrolyse) ou rougeâtre (dû à de l'oxyde cuivreux formé par réduction du sel de cuivre par le pyramidon).

Au sujet des solutions aqueuses de ce complexe, nous pouvons répéter ce qui a été dit au sujet du nitrate de cuivre-antipyrine, mais l'ion $(\text{CuPym}_2)^{++}$ semble plus stable en solution aqueuse que l'ion $(\text{CuAnt}_2)^{++}$: en effet, si l'ion $(\text{CuPym}_2)^{++}$ était fortement dissocié en solution aqueuse, il y aurait beaucoup d'ions cuivre simple en solution, et la formation d'hydrate cuivrique serait notable, à cause de la présence du pyramidon (qui déplace l'hydrate cuivrique de ses sels); or, le dépôt d'hydrate cuivrique est peu abondant, on peut donc en conclure que la stabilité de $(\text{CuPym}_2)^{++}$ est assez grande.

Lorsqu'on chauffe le sel solide, il noircit au-dessus de 115° , ce qui est dû à la formation d'oxyde de cuivre; il fond à 131° (fusion instantanée) en un liquide noir.

B) Chlorates.

Ceux de métaux et de pyramidon sont assez faciles à obtenir à cause de leur faible solubilité, ils renferment tous 2 molécules de base; mais les chlorates dérivés de l'antipyrine n'ont pu être obtenus, en ce qui concerne ceux de nickel et de cuivre, à un état de pureté, même approché.

Ce sont des composés thermiquement peu stables; ils déflagrent par chauffage, ou par action de l'acide sulfurique concentré.

Même à froid, il y a altération à la longue: l'anion $(\text{ClO}_3)^-$ oxydant la base du complexe, surtout si celle-ci est du pyramidon.

a) Chlorate de cobalt-antipyrine : $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_3)_2$.

J'ai d'abord préparé le chlorate de cobalt selon le mode habituel, par double décomposition entre le chlorate de baryum, et le sulfate de cobalt, puis évaporation rapide. Ensuite, la préparation se fait de la même façon que pour le nitrate, mais elle est beaucoup plus pénible: le composé précipite difficilement dans le chloroforme.

Le composé répond à la formule : $(\text{ClO}_3)_2\text{Co}$, 6Ant.

Trouvé	Co 4,25	4,27	Ant 81,05	81,08	Calculé	Co 4,35	Ant 83,31
--------	---------	------	-----------	-------	---------	---------	-----------

Poudre rose violacé; soluble dans l'alcool en rose, soluble dans l'acétone en violet, et en bleu dans l'acétone chaude; soluble en bleu-violet dans le chloroforme, et fondant à 127° , mais bleuisant bien avant. Il est à remarquer que ce composé ne déflagre pas avant de fondre, contrairement aux autres chlorates que j'ai obtenus.

Ses propriétés sont très analogues à celles du perchlorate de cobalt-antipyrine; en particulier il doit exister des chlorates de cobalt-antipyrine moins riches en base que celui étudié ici, mais l'instabilité de ces chlorates rend leur étude assez difficile, si bien qu'une étude détaillée de leurs circonstances de formation et de leur transformation n'a pu être effectuée sur ce complexe; par contre, j'ai pu opérer avec succès sur les perchlorates (voy. ci-

après); aussi, au moment de cette étude, nous nous souviendrons que les conclusions relatives à la constitution des perchlorates doivent certainement s'appliquer aux chlorates, en raison de l'analogie de propriétés.

b) *Chlorate de cobalt-pyramidon* $(\text{CoPym}_2)\text{ClO}_3)_2$.

En dissolvant dans une solution chaude et concentrée de chlorate de sodium et de nitrate de cobalt, du pyramidon, on obtient, par refroidissement, des petits cristaux brillants et roses groupés, de chlorate de cobalt et pyramidon répondant à la composition $(\text{ClO}_3)_2\text{Co}, 2 \text{Pym}$.

Trouvé Co 8,58 Pym 66,66 Calculé Co 8,55 Pym 67,25

Poudre cristalline rose clair, peu soluble dans l'eau froide; beaucoup plus soluble dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid, ce qui peut servir à la purifier, soluble dans l'acétone en rose, un peu soluble dans le chloroforme contenant du pyramidon.

Chauffée, cette combinaison déflagre; si l'on pose une petite quantité de la combinaison en poudre sur le bloc Maquenne, et qu'on note, en fonction de la température, le temps au bout duquel se produit la déflagration, voici les résultats que l'on obtient :

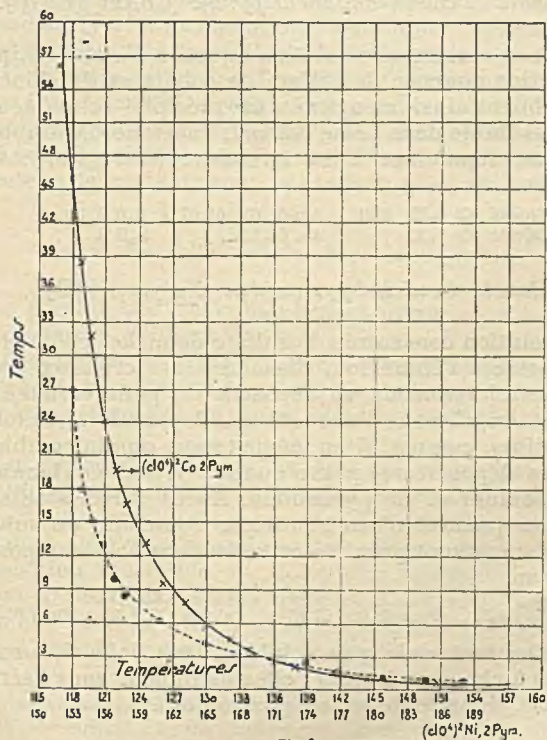


Fig. 2

Température.....	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124 1/2
Temps (secondes).	190	78 1/2	56	46	38 1,2	31 3/4	24	19 1/2	16 1/2	13 1/4
Température.....	126	128	130	132	134	136	138	141 1/2	144 1/2	147
Temps (secondes).	9 1/4	7 3/4	5 1/2	4 1/2	3,4	2 1/2	2	1,0	1,1	0,8
Température.....	150 1/2	154	157							
Temps (secondes).	0,7	0,4	0,2							

La courbe a bien l'allure indiquée ci-contre (*).

Les courbes obtenues avec d'autres chlorates ont la même allure : elles ne sont pas reproduites ici. Voici cependant quelques chiffres relatifs au chlorate de nickel pyramidon.

Température.....	153	154	155	156	157	158	161	165	169	173	176	181	185	188
Temps (secondes)	27	18	15	13	10	8,3	6	4,3	3,2	2,5	1,5	1	0,8	0,65

Au-dessous de 153°, le sel fond puis charbonne sans déflagration.

Cette combinaison s'altère au bout de quelques mois, surtout si elle est un peu humide; elle devient brunâtre et donne, dans les différents solvants, un trouble rougeâtre. Le retard à la déflagration varie un peu avec le temps; les chiffres donnés plus haut se rapportent à une préparation vieille de 3 mois, il y a eu oxydation du sel de cobalt, et, peut être, du pyramidon.

c) *Chlorate de cobalt-aminoantipyrine* $(\text{CoAm}_2)(\text{ClO}_3)_2$.

On l'obtient en versant une solution aqueuse d'aminoantipyrine, dans une solution aqueuse de sulfate de cobalt et de chlorate de sodium; on obtient ainsi, en agitant, un précipité volumineux très clair, très peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, insoluble dans le chloroforme, répondant à la formule : $(\text{ClO}_3)_2\text{Co}$, 2Am; il déflagre à 166°.

Trouvé	Co	9,29	9,31	Am	61,01	61,07	H ₂ O	0,73
Calculé	Co	9,36		Am	61,12		H ₂ O	0.

d) *Chlorate de nickel-pyramidon* $(\text{NiPym}_2)(\text{ClO}_3)_2$.

Dans une solution concentrée de sulfate de nickel et de chlorate de sodium portée à l'ébullition, dissoudre des cristaux de pyramidon. Par refroidissement, se déposent de petits cristaux vert clair; ces cristaux, obtenus d'une telle manière, renferment toujours un peu de sodium, comme, si en même temps que la combinaison cherchée, il se déposait une petite quantité d'une combinaison de chlorate de sodium et de pyramidon. Après 2 recristallisations dans une petite quantité d'eau bouillante contenant du sulfate de nickel, les cristaux sont purs et correspondent à la composition : $(\text{ClO}_3)_2\text{Ni}$, 2Pym.

Trouvé	Ni	8,44	8,51	Pym	68,00	67,83	Calculé	Ni	8,55	Pym	67,25.
--------	----	------	------	-----	-------	-------	---------	----	------	-----	--------

Fines aiguilles vert clair, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'acétone à chaud et à froid; elles détonnent sous l'action de la chaleur (voy. chlorate de cobalt-pyramidon).

(*) Pour des déterminations de ce genre, voy. Amiel (30).

c) *Chlorate de cuivre-pyramidon* $(\text{CuPym}_2)(\text{ClO}_3)_2$.

Je prépare d'abord le chlorate de cuivre, de la même manière que le chlorate de cobalt ; par concentration sous pression réduite, j'obtiens un liquide sirupeux, dans lequel je délaye, en agitant, du pyramidon en poudre fine.

Au bout de 2 à 3 jours, le pyramidon, entièrement transformé en complexe, est essoré, et lavé à l'alcool.

Trouvé Cu 9,14 Pym 66,80 Calculé Cu 9,16 Pym 66,85

Poudre verte sombre, soluble difficilement dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et l'acétone.

C'est un corps très peu stable : chauffé, il noircit facilement ; il détonne au-dessus de 165° ; au bout de quelques jours, il devient grisâtre, puis brun-vert et répand une odeur forte : il y a eu oxydation du pyramidon.

C. *Perchlorates.*

Les perchlorates de métaux et d'antipyrine ont été préparés par Wilke-Dörfurt et Schliephake (7). Ces auteurs les obtenaient par addition d'antipyrine aux solutions métalliques (chlorures, sulfates, nitrates) en présence de perchlorate d'ammonium.

Pour tous les perchlorates, l'antipyrine est hexacoordonnée, sauf pour les sels de cuivre, uranyle et argent.

Ce sont des composés en général assez peu solubles dans l'eau ; ils sont très stables : beaucoup plus stables que les chlorates et même les nitrates ; ils fondent, pour la plupart, sans décomposition.

a) *Perchlorates de cobalt-antipyrine.*

1°) Le perchlorate de cobalt-hexantipyrine a été préparé par Wilke-Dörfurt et Schliephake.

Je l'ai reproduit en dissolvant de l'antipyrine dans une solution concentrée de perchlorate de cobalt (*). Au bout d'un certain temps, le complexe cristallise en fines aiguilles rose violacé fondant à 178°.

2°) Les auteurs précités avaient remarqué que le complexe précédent $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$, bleuisait bien avant son point de fusion et redevenait rose par refroidissement : ce bleuissement était-il dû à une transformation allotropique, ou au contraire à une décomposition réversible du complexe hexaantipyriné en antipyrine et 2° complexe moins riche en antipyrine ? C'est ce que je me suis efforcé d'éclaircir : si la 2° hypothèse est exacte, on doit, à l'aide d'un solvant ne dissolvant que l'antipyrine, pouvoir isoler

(*) Le perchlorate de cobalt utilisé était préparé en arrosant du carbonate de cobalt par de l'acide perchlorique à 50 0/0, en évaporant rapidement vers 115° l'excès d'eau et d'acide employé.

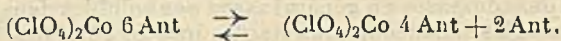
le nouveau complexe à l'état pur en faisant un nombre suffisant d'extraction. Comme solvant pouvant extraire l'antipyrine, j'ai choisi le toluène à sa température d'ébullition, et opéré environ 12 extractions pour 2 à 3 g. de matière ; lorsque la transformation est complète, l'évaporation du toluène ne doit plus donner de résidu d'antipyrine. En employant comme solvant le xylène à 5 températures différentes comprises entre 100 et 150°, j'ai observé que, tant que la transformation n'était pas totale, la concentration de l'antipyrine dans le xylène était constante pour une même température, ce qui, thermodynamiquement, se conçoit facilement.

Le 2° complexe obtenu est violet clair ; à l'abri de l'humidité, il reste violet à toute température, mais à l'air il absorbe très vite, à la température ordinaire, la vapeur d'eau atmosphérique en donnant une combinaison rose clair, laquelle perd assez facilement son eau au-dessus de 97° en redonnant le complexe violet, dont la composition correspond à $(\text{ClO}_4)_2\text{Co}$ 4 Ant.

Trouvé Co 5,80 5,81 Ant 75,40 75,10 Calculé Co 5,84 Ant 74,40.

Quant au complexe rose hydraté dérivé du précédent, il répond à la composition $(\text{ClO}_4)_2\text{Co}$, 4 Ant, 2 H_2O , car il renferme 3,48 0/0 d'eau (calculé : 3,41).

Le système antipyrine — $(\text{ClO}_4)_2\text{Co}$ 6 Ant — $(\text{ClO}_2)_2\text{Co}$ 4 Ant doit former en principe un système univariant ; on doit donc observer, à une température déterminée, le bleuissement dû à la transformation réversible :



En réalité, le phénomène n'est pas d'une grande netteté (la raison en réside peut-être dans une solubilité mutuelle partielle des constituants), toutefois, on peut situer le point en question vers 96°.

3°) Agitons énergiquement une petite quantité d'une solution chloroformique diluée d'antipyrine (à 8 0/0 environ) avec un grand excès de perchlorate de cobalt cristallisé : le chloroforme se colore en bleu foncé ; laissons déposer le perchlorate en excès et décantons le liquide bleu : il ne tarde pas à apparaître un précipité volumineux rose, qui se forme subitement et provient de la transformation totale de la substance bleue dissoute.

Les opérations indiquées ci-dessus doivent se faire très rapidement, car le précipité rose apparaît très vite, et si on veut l'obtenir à l'état de pureté, il faut séparer préalablement la liqueur bleue qui lui donne naissance, de l'excès de perchlorate de cobalt n'ayant pas réagi. Il faut opérer sur de petites quantités afin que l'antipyrine employée ait réagi presque en totalité avant que le précipité apparaisse, et aussi, parce que l'opération ne réussit pas à chaque essai, le précipité apparaissant souvent avant que la décantation ait pu s'effectuer. Le perchlorate doit être, insistons-y, en fort excès par rapport à l'antipyrine, sans quoi la combinaison cherchée serait souillée de $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$, et leurs propriétés sont

trop voisines pour qu'il soit possible de les séparer, surtout si l'on considère ainsi que nous le verrons, qu'elles sont en équilibre dans la plupart des solvants.

Le complexe obtenu par ce procédé se présente comme une poudre fine rose clair, alors que le complexe de Wilke-Dörfurt et Schleiphake est plus violacé.

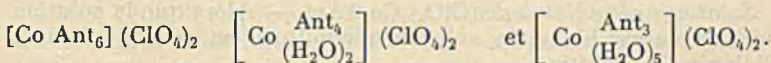
Sa composition répond à $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3 \text{ Ant } 5 \text{ H}_2\text{O}$.

Trouvé	Co 6,44	6,42	Ant 62,30	62,15	H ₂ O 9,80	9,81
Calculé	Co 6,46		Ant 61,85		H ₂ O 9,86.	

Chauffé, il perd son eau vers 101° en donnant un produit visqueux (à la température à laquelle on opère) et bleu foncé, qui a la composition $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3 \text{ Ant}$: c'est lui qui donne au chloroforme la coloration bleue précédemment signalée ; ce complexe bleu, par hydratation, donnerait ensuite $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3 \text{ Ant } 5 \text{ H}_2\text{O}$ qui, lui, est insoluble dans le chloroforme.

Le complexe solide $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3 \text{ Ant}$ reste indéfiniment bleu à l'abri de toute trace d'humidité, mais, abandonné à l'air, il se réhydrate très vite en reformant le complexe rose hydraté $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3 \text{ Ant } 5 \text{ H}_2\text{O}$. Notons que ce dernier, par chauffage, bleuit aussitôt que l'eau commence à partir, ce qui prouve que toutes les molécules d'eau qu'il renferme doivent être considérées comme eau de constitution.

Il s'agit maintenant de déterminer la composition des différents perchlorates complexes mentionnés. Tout d'abord, les complexes $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 6 \text{ Ant}$; $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 4 \text{ Ant } 2 \text{ H}_2\text{O}$; $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3 \text{ Ant } 5 \text{ H}_2\text{O}$ doivent, de par leurs propriétés, être considérés comme sels normaux et s'écrire respectivement :



Étudions maintenant comment se comportent les complexes non hydratés dans certains solvants non aqueux.

Solutions acétoniques de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co } 3 \text{ Ant}$: Expériences de transport.

Intensité : de l'ordre de 5 milliampères. Temps : 8 h. Poids de cuivre déposé : 26,6 mg.

Analyse du compartiment cathodique. — (Opération effectuée sans excès d'antipyrine). Recueilli 10.401 mg. de liquide auxquels correspondent 618,7 mg. de $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$.

Primitivement, une prise de liquide de 9.992 mg. a donné un poids de $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$ qui, rapporté à 10.401 mg. de liquide se chiffre à : 10.70,5 mg.

La perte, évaluée en atome de Co et pour 1 Faraday sera :

$$\frac{(1.070,5 - 618,7 \times 31.800)}{755 \times 1.000 \times 36,6} = 0,52.$$

Si nous appliquons la formule (I) en y faisant $n = 0,53$, nous obtenons : $a = 0,955 - 0,037 \text{ cm.}$, soit, sensiblement, $a = 1$ quel que soit.

Analyse du compartiment anodique. — Recueilli 9.962 mg. de liquide contenant 454,4 mg. d'antipyrine.

Primitivement, une prise de liquide de 10.022 mg. a donné un poids d'antipyrine qui, rapporté à 9.982 mg. de liquide, se chiffre à 766 mg.

La perte, évaluée en molécules d'antipyrine pour 1 Faraday est :

$$\frac{(766 - 454,4) \times 31.800}{188 \times 1.000 \times 36,6} = 1.440.$$

L'application de la formule (II), donne,

$$\text{pour } c = 0, y = 0$$

$$\text{pour } c = 1, y = 1,44 = 1,50.$$

Dans le 1^{er} cas, le complexe s'écrit $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4] (\text{Co Ant}_6)$.

Dans le 2^e cas, il s'écrit $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{ClO}_4)_3 \\ \text{Ant}_{1,5} \end{matrix} \right] \left(\text{Co} \begin{matrix} (\text{ClO}_4) \\ \text{Ant}_{4,5} \end{matrix} \right)$

Cette dernière formule est fort peu probable; les autres formules obtenues en donnant à c d'autres valeurs différentes de 0 conduisent à des absurdités: il est donc indiqué d'adopter la première solution, soit $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4] (\text{Co Ant}_6)$ (*) qui fait de ce sel un cobalto-tétraperchlorate de cobalt-hexantipyrine.

Maintenant que nous connaissons la valeur exacte de a , soit 1, et la valeur très probable de c , soit 0, nous obtenons la valeur de n , nombre de transport de $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4]^-$ en solution acétonique, en remplaçant les lettres par leur valeur dans la formule (I) et en y faisant $\varphi = 0,52$ (valeur trouvée expérimentalement). On obtient ainsi: $n = 0,52$.

Solutions alcooliques de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 3 \text{ Ant}$. — Alors que la solution acétonique est bleue, la solution alcoolique est rose et devient violacée à l'ébullition.

J'ai opéré à 32° sur une solution rose (légèrement violacée) saturée du complexe.

La perte cathodique a été de 0,275 atomes Co pour 1 faraday.

En appliquant la formule (I) on trouve, en y faisant $\varphi = 0,275$ et $n = 0,53$: $a = \frac{0,02 + 0,275 c}{0,53}$

La solution étant rose, il est fort probable qu'elle contienne un sel normal, c'est-à-dire que si nous faisons $a = 0$ et $c = 0$, nous sommes en accord avec les résultats expérimentaux.

En faisant alors $a = c = 0$ dans la formule (I) nous obtenons: $n = 0,55$.

Solutions alcooliques de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 4 \text{ Ant}$.

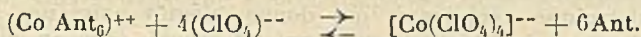
Résultats absolument identiques: Elles contiennent des ions $(\text{Co Ant}_3)^{++}$ et $(\text{ClO}_4)^-$; je n'ai pas déterminé la valeur de q , mais il

(*) Comparer cette constitution avec celle de $(\text{CoCl}_2)(\text{Co Ant}_4)$ dont il sera question dans le prochain mémoire.

est fort probable que $q=6$, comme nous le montrerons plus loin.

Solutions acétoniques de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 6\text{Ant}$. — Ces solutions sont bleues; les mesures de transport sont moins précises que pour $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 3\text{Ant}$ à cause de la faible solubilité du sel complexe, mais les résultats obtenus sont absolument identiques, c'est-à-dire que de telles solutions renferment le cation complexe $(\text{CoAnt}_6)^{++}$ et l'anion complexe $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]^{--}$; l'anion $(\text{ClO}_4)^-$, s'il y existe, doit y trouver en très faible quantité; même remarque à propos des solutions de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 4\text{Ant}$.

Cet ensemble de faits permet de dégager la conclusion suivante: les solutions non aqueuses (*) d'un quelconque des 3 complexes étudiés: $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 6\text{Ant}$; $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 4\text{Ant}$; $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 3\text{Ant}$. ne renferment qu'un seul type de cation $(\text{CoAnt}_6)^{++}$ et 2 types d'anions $(\text{ClO}_4)^-$ et $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4]^{--}$ ces 2 derniers satisfaisant à l'équation d'équilibre:



Une élévation de température déplace l'équilibre vers la droite: ainsi les solutions alcooliques roses de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 6\text{Ant}$ bleussent notablement au voisinage de l'ébullition; par contre, les solutions acétoniques bleues de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 3\text{Ant}$ deviennent roses dans l'air liquide.

L'addition d'antipyrine déplace l'équilibre vers la gauche: ainsi, les solutions alcooliques bouillantes de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 4\text{Ant}$, qui bleussent notablement, redeviennent roses par addition d'antipyrine; l'addition d'antipyrine aux solutions acétoniques bleues concentrées de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 3\text{Ant}$ amène la précipitation de $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$ rose.

Enfin, l'équilibre entre les 2 sortes d'anions dépend du solvant: les solutions alcooliques froides des complexes sont roses et contiennent presque en totalité Co sous forme d'ions $(\text{CoAnt}_6)^{++}$; par contre, dans les solutions acétoniques par trop diluées et bleues, il n'y a que des traces de l'anion $(\text{ClO}_4)^-$; l'anion existant, est $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4]^{--}$, c'est ce que les mesures de transport effectuées font très clairement ressortir.

Nous verrons des exemples analogues dans le prochain mémoire; dès à présent, rapprochons ces résultats de la plupart des résultats obtenues dans l'étude du comportement des hydrates des halogénures de cobalt en solutions aqueuses.

Pour terminer, notons que ces complexes se dissolvent tous dans le chloroforme en bleu foncé: l'addition d'antipyrine provoque la précipitation de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 6\text{Ant}$, tandis que l'action de l'humidité amène la précipitation de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 3\text{Ant} 5\text{H}_2\text{O}$.

Enfin, si nous avons attribué les structures $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2](\text{CoAnt}_6)$ à $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 6\text{Ant}$ et $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 3\text{Ant}$, nous n'avons rien dit de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} 4\text{Ant}$: comme ce corps donne

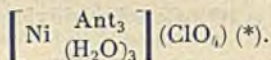
(*) En ce qui concerne les solutions aqueuses, elles se comportent conformément à ce qui a été dit, comme des solutions d'un mélange de perchlorate de cobalt et d'antipyrine.

indifféremment les ions $(\text{ClO}_4)^-$ ou $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4]^{--}$ d'une part, et $(\text{CoAnt}_6)^{++}$ d'autre part, suivant les cas, on peut peut être le considérer comme une combinaison moléculaire $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4] (\text{CoAnt}_6)$, $\text{Co}(\text{Ant}_6)(\text{ClO}_4)_2$, ou alors lui donner une constitution de non électrolyte peu stable $\left[\begin{array}{c} \text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \\ \text{Ant}_4 \end{array} \right]$ qui, en solution, tendrait à donner l'un ou l'autre type d'ion, suivant les cas.

b) *Perchlorates de nickel-antipyrine.*

1°) Le perchlorate de nickel-helantipyrine a été préparé par Wilke-Dörfurt et Schliephake. Je l'ai reproduit de la même façon que le sel de cobalt correspondant.

2°) En opérant dans les mêmes conditions que lors de la préparation du complexe $(\text{ClO}_4)_2\text{Co}$, 3 Ant, 5 H_2O , j'ai obtenu une solution chloroformique vert foncé, qui donne bientôt naissance à un volumineux précipité vert-jaune qui est essoré, lavé au chloroforme, et séché sur chlorure de calcium. La combinaison obtenue répond alors à la composition $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni}$, 3 Ant, 3 H_2O . Par analogie avec le complexe cobalteux, nous la formulerons



Trouvé Ni 6,42 Ant 64,69 H_2O 6,14 Calculé Ni 6,46 Ant 64,38 H_2O 6,16

Ce complexe, chauffé, perd facilement 2 H_2O , sans changer sensiblement d'aspect; l'autre molécule ne se dégage avec une vitesse appréciable qu'au-dessus de 130° et le produit prend une couleur bistré foncé; il devient visqueux au-dessus de 150°.

Il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme, soluble dans l'acétone.

c) *Perchlorate de nickel-pyramidon* $(\text{NiPym}_2)(\text{ClO}_4)_2$.

Dissoudre du pyramidon dans l'eau chaude, refroidir rapidement, puis, avant que la cristallisation du pyramidon ne se produise, ajouter un excès de perchlorate de nickel dissous dans très peu d'eau: il se précipite une combinaison vert clair qui, lavée à l'eau et séchée, correspond à la composition $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni} 2\text{Pym}$.

Trouvé Ni 8,17 Pym 64,19 Calculé Ni 8,17 Pym 64,26.

Poudre cristalline vert clair, extrêmement peu soluble dans l'acétone ou l'alcool à froid ou à chaud (0,34 0/0), insoluble dans le chloroforme et fondant à 201-202° en devenant olive.

(*) Remarquons qu'en milieu aqueux, on obtient toujours, en ce qui concerne les perchlorates de nickel et cobalt, le complexe hexantipyrine, quelles que soient les proportions d'antipyrine et de sel métallique en présence.

d) *Perchlorate de cobalt-pyramidon* $(\text{CoPym}_2)(\text{ClO}_4)_2$.

En opérant de la même manière que pour le sel de nickel, on obtient un précipité visqueux qui ne tarde pas à se résoudre en une poudre cristalline rose.

Trouvé Co 8,19 Pym 64,23 Calculé Co 8,17 Pym 64,26.

Cette combinaison est soluble en rose dans l'acétone, peu soluble dans l'alcool, un peu soluble dans le chloroforme contenant du pyramidon. Elle devient violacée vers 160° et fond à 204°.

e) *Perchlorate de cuivre-pyramidon* $(\text{CuPym}_2)(\text{ClO}_4)_2$.

Poudre vert sombre obtenue en versant une solution de perchlorate de cuivre dans une solution aqueuse tiède et saturée de pyramidon.

Trouvé Cu 8,81 Pym 63,81 Calculé Cu 8,76 Pym 63,91.

Propriétés analogues à celles du nitrate; peu soluble dans l'alcool froid, soluble à chaud en vert émeraude; soluble dans l'acétone, insoluble dans le chloroforme.

Insoluble dans l'eau froide; la solution aqueuse chaude est jaune, et donne un faible résidu rougeâtre (probablement de l'oxyde cuivreux).

Vers 249°, il fond et noircit, mais ne détonne pas s'il est pur; au contact d'une flamme, il déflagre.

f) *Perchlorate de cobalt-aminoantipyrine* $(\text{CoAm}_4)(\text{ClO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

A une solution concentrée d'aminoantipyrine dans le chloroforme, ajoutons, en agitant fortement, du perchlorate de cobalt solide jusqu'à ce que celui-ci ne se dissolve plus que difficilement; laissons alors reposer la solution rouge orange obtenue; elle ne tarde pas à laisser déposer un précipité saumon clair volumineux qu'on essore, lave au chloroforme, et sèche sur chlorure de calcium.

Calculé pour $(\text{ClO}_4)_2\text{CO} 4\text{Am}, 4\text{H}_2\text{O}$ Co 5,18 Am 71,11 H₂O 6,48
 Trouvé. Co 5,22 Am 71,29 H₂O 6,43.

Poudre saumon clair, peu soluble dans l'alcool froid; soluble en orangé dans l'alcool chaud, l'acétone ou le chloroforme contenant de l'aminoantipyrine.

Elle perd très facilement son eau au-dessous de 90°, en devenant rose; elle devient visqueuse et rose foncé au-dessus de 125°.

g) *Perchlorate de nickel-aminoantipyrine* $(\text{NiAm}_4)(\text{ClO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$

En mélangeant des solutions aqueuses de perchlorate de nickel et d'aminoantipyrine, on obtient un précipité visqueux se trans-

formant assez vite en une poudre cristalline vert clair, peu soluble dans l'alcool et l'acétone, perdant facilement son eau sous l'action de la chaleur.

Calculé pour $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni} \cdot 4 \text{Am}, 4 \text{H}_2\text{O}$	Ni 5,18	Am 71,11	H_2O 6,47
Trouvé	Ni 5,20	Am 71,00	H_2O 6,58.

Cette combinaison fond à 178° en donnant un liquide olive, puis bistré.

Remarque. — On notera que dans les complexes de pyramidon, l'ion central métallique ne s'entoure jamais de plus de 2 molécules de pyramidon, ce qui est certainement dû au grand volume de la molécule de pyramidon; les groupements de la molécule de pyramidon qui s'opposent à un rapprochement de l'atome métallique sont certainement les groupes méthyle du radical $-\text{N} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, puisque dans les perchlorates de métaux et amino antipyrine (base dans laquelle $-\text{N} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ est remplacé par $\text{N} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$), l'ion central métallique est entouré de 4 molécules d'aminoantipyrine, ce qui introduit une coordinence de 8 (puisqu'on admet que chaque molécule d'aminoantipyrine, comme de pyramidon, est bicoordinée).

Quoique moins compliquée que les molécules de bases précédentes, la molécule d'antipyrine est suffisamment volumineuse pour qu'on ne rencontre pas de complexe de métaux et antipyrine renfermant plus de 6 molécules de cette base, c'est le cas de $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$; il en est de même, dans une certaine mesure si le complexe est mixte, c'est-à-dire si l'ion central est entouré de 2 sortes de molécules dipôles, par exemple $\left[\text{Co} \begin{matrix} \text{Ant}_4 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{matrix} \right] (\text{ClO}_4)_2$.

Mais, si le nombre de molécules d'antipyrine fixées diminue, le nombre de molécules du dipôle de seconde espèce (ici H_2O) peut croître d'une façon plus accentuée qu'on ne pourrait s'y attendre, si ce dernier occupe un volume beaucoup moindre que celui de l'antipyrine: ainsi, alors que de simples considérations classiques nous faisaient prévoir la possibilité d'existence de

$\left[\text{Co} \begin{matrix} \text{Ant}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{matrix} \right] (\text{ClO}_4)_2$ c'est en réalité $\left[\text{Co} \begin{matrix} \text{Ant}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_5 \end{matrix} \right] (\text{ClO}_4)_2$ que nous obtenons, ainsi, qu'il a été prouvé plus haut.

Nous reviendrons sur ces questions théoriques d'une manière plus détaillée, dans le prochain mémoire.

Faisons remarquer, pour terminer, que, alors qu'on a pu obtenir des chlorates de métaux et antipyrine ou pyramidon, je n'ai pu obtenir, malgré des essais divers et répétés, les bromates et iodates correspondants.

Conclusion.

Dans la première partie de ce travail, j'ai montré qu'il était possible de déterminer la constitution de certains complexes, au

moyen de mesures de nombres de transport, moyennant certaines hypothèses qui ont été précisées, et se sont trouvées vérifiées.

Dans la deuxième partie, de nombreux complexes nouveaux ont été étudiés; je me suis surtout attaché à préciser le nombre et la constitution des perchlorates de cobalt et antipyrine, montrant que leur constitution en solution, pouvait être différente de celle du complexe solide, et que les dites solutions pouvaient contenir 2 complexes en équilibre, cet équilibre dépendant de la température et de la nature du solvant.

Laboratoire d'analyse et Mesures chimiques.
Faculté des Sciences de Paris.

NOTA : La bibliographie relative à ce mémoire se trouve dans le mémoire précédent.

N° 92. — Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon. 3^e mémoire. Halogénures de métaux divalents; par Pierre SOUCHAY.

(5.2.1940.)

I. Considérations théoriques.

Considérons un halogénure MeX_2 et une molécule dipôle A.

Me est un métal bivalent tel que Zn, Co, Ni, Cu, ne donnant pas d'ions à configuration électronique de gaz nobles; on sait que de tels ions sont doués d'une action polarisante très marquée vis-à-vis des molécules ou des ions négatifs qui les entourent.

Nous savons qu'un composé complexe tel que $[\text{MeA}^n]\text{X}_2$ sera stable, si l'énergie d'un tel composé est inférieure à celle du système $(\text{MeX}_2 + n\text{A})$, la différence devant être notable (de l'ordre de 15.000 cal. d'après Grimm et Herzfeld) si nous voulons que la réaction :



Il s'agit de calculer le dégagement d'énergie accompagnant la réaction ci-dessus indiquée. La marche adoptée est la suivante :

1° Nous transformons le sel MeX_2 en ions gazeux, ce qui demande la dépense de l'énergie réticulaire U_r ,

2° Nous fixons sur l'ion Me^{++} n molécules de A, ce qui dégage l'énergie de fixation de dipôles A (*), diminuée de la chaleur de

(*) Rappelons que l'énergie de fixation de n dipôles A autour de l'ion Me^{++} se traduit par l'expression :

$$\frac{2nc(p + p_\alpha)}{d^3} - nb \frac{(p + p_\alpha)^2}{d^3} - \frac{np_\alpha^2}{2\alpha} - \frac{n}{d^3}$$

d est la distance du centre du dipôle au centre de l'ion.

p est le moment permanent du dipôle, p_α son moment induit sous l'action du champ émanant de Me^{++} ; α est la polarisabilité de A.

Le 1^{er} terme représente l'attraction de n dipôles par Me^{++} ; le 2^e terme représente la répulsion mutuelle des dipôles (b ne dépend que de n); le 3^e terme représente l'énergie de formation des dipôles induits; le dernier terme représente la répulsion de Born.

vaporisation de A (si A n'est pas gazeux), soit F cette résultante ;

3° Nous combinons $(MeA^n)^{++}$ avec 2 ions X^- pour former le complexe cristallisé, ce qui dégage l'énergie réticulaire de $(MeA^n)X_2$, soit U_c .

L'énergie résultante déagée est donc : $Q = F - (U_s - U_c)$.

$U_s - U_c$ est toujours positif, car le cation complexe est toujours plus volumineux que Me^{++} ; Biltz a désigné cette différence sous le nom de « travail de dilatation ».

Nous allons tout d'abord essayer de prévoir qualitativement les variations de Q avec le numéro atomique de X pour une même série d'halogénures : cela revient à étudier les variations de $(U_s - U_c)$ avec le numéro atomique de X, car F est pratiquement indépendant de X, pour un même métal.

En première approximation, U_s se compose de 2 termes : un terme U_E provenant des forces d'origine purement électrostatique, et un terme U_P provenant des forces de polarisation ; parmi ces dernières, seule la polarisation de l'halogène par Me^{++} est importante ; quant à la part d'énergie provenant de la polarisation de Me^{++} , nous la négligerons à cause de l'action polarisante peu marquée des ions X^- due à leur volume notable : cette approximation est certainement illégitime dans le cas de l'ion fluor qui possède un faible volume : nous considérerons ce cas à part.

En ce qui concerne U_c (*), nous ne considérerons que les forces d'origine purement électrostatique, les forces de polarisation étant certainement négligeables, eu égard au grand volume, donc au faible champ déformant du cation complexe.

En définitive, nous aurons : $Q = F - (U_E + U_P - U_C)$.

(*) *Calcul de U_c .* — Pour opérer un tel calcul, il faut connaître : 1° le rayon de l'anion r_a ; 2° le rayon du cation complexe r_c ; 3° le modèle du réseau cristallin auquel appartient la combinaison considérée. J'avais d'abord cru, à cause de l'analogie possible d'un complexe tel que $(CoAm_4)Br_2$ avec les cobaltoamines $[Co(NH_3)_6]Br_2$, par exemple, adopter pour un tel complexe le réseau cristallin de ces dernières ; les spectres de poudres aux rayons X, sont nous avons déjà eu l'occasion de le dire, extrêmement peu nets, mais ils ne semblent pas confirmer cette manière de voir ; cependant, comme une telle incertitude ne nous permettrait pas de pousser plus avant, nous admettrons cette identité des réseaux cristallins, qui sont du type fluorine. D'ailleurs, en admettant que l'identité n'existe pas, l'approximation faite est loin d'être grossière, car, le diamètre important du cation nous permet d'affirmer que le réseau est bien un réseau de coordination, et nous savons que, la distance des ions restant égale, les énergies relatives aux différents réseaux de coordination possibles ne diffèrent que par une constante multiplicative (constante de Madelung) variant peu avec le réseau. L'erreur faite sur r_c est certainement la plus forte, r_c n'a jamais été déterminé directement, et j'ai calculé sa valeur approximative à partir des volumes moléculaires de complexes correspondants, cette valeur est de l'ordre de 7 Å.

Nous aurons : $U_c = NA \frac{e^2}{r_c + r_a}$; A est la constante de Madelung dont la valeur est 5,04 (compte tenu de la charge double du cation), donc :

U_E diminue dans l'ordre $Cl \rightarrow Br \rightarrow i \rightarrow CSN$, ainsi que U_c , mais la décroissance est moins rapide pour U_c que pour U_E , à cause de la différence des volumes ion simple-ion complexe. Si donc les forces de polarisation n'existaient pas, la parenthèse décroîtrait dans le même sens que $(U_E - U_c)$ c'est-à-dire dans le sens $Cl \rightarrow Br \rightarrow i$, et Q augmenterait d'autant c'est ce qui se produit, par exemple, pour les ammines des métaux alcalino-terreux. Puisque l'énergie de formation des sels complexes croîtrait dans un tel sens, la coordinence aurait tendance à augmenter dans le même sens (*). $Cl \rightarrow Br \rightarrow i$.

$$U_c = 5,04 N \frac{e^2}{r_c + r_a}$$

Nous voyons que $\frac{r_a}{r_c}$ est de l'ordre de 2/7; U_c varie donc peu lorsque r_a croît.

Si r_a est donné, r_c varie peu avec la nature du métal entrant dans le cation complexe, car les variations du rayon de l'ion métallique simple (de 0,77 pour le cobalt à 1 pour le cadmium), et par suite du cation complexe $[MeA^n]^{++}$ de rayon r_c qui en dérive, sont petites vis-à-vis de la valeur r_c : dans l'intervalle cobalt-cadmium, l'accroissement relatif est environ 3/0; U_c variera donc fort peu avec la nature du cation complexe.

Dès à présent, faisons remarquer que ces calculs, et ceux que nous allons entreprendre, n'ont pas la prétention de conduire à des résultats très exacts: ils ont seulement l'ambition de conduire à des conclusions plus certaines que ne le ferait un simple raisonnement qualitatif. L'incertitude des chiffres obtenus provient:

1° De ce que la distance entre ions est du même ordre que le rayon de ces ions: par suite, nous n'avons pas le droit de considérer les champs créés en chaque point d'un ion par les autres ions de son entourage, comme admettant une résultante située au centre de cet ion;

2° Nous considérons dans l'action polarisante du métal cation sur l'ion halogène, le terme dû au champ exercé par ce cation sur l'anion, mais nous ne considérons pas le terme dû à la structure électronique spéciale du cation, dans le cas des métaux étudiés;

3° Nous utilisons des données (rayons ioniques, déformabilité) qui, souvent, ne sont pas connues avec précision;

4° Cette question est traitée avec l'aide de la théorie électrostatique: c'est dire que nous négligeons l'existence des forces de covalence, pour le type de complexes étudiés, cette approximation n'est pas grossière, mais ce n'est tout de même qu'une approximation. S'il fallait modifier nos calculs en tenant compte des 4 points énoncés ci-dessus, nous rencontrerions des difficultés insurmontables.

(*) Il nous faut revenir sur l'affirmation que: la coordinence augmente avec la chaleur de formation Q :

Considérons le complexe $[MeA^n]X_n$, où n a une valeur élevée (on dira que la coordinence est élevée): il s'agit de prévoir par le calcul de Q si son existence est possible: si Q atteint une certaine valeur, la formation de ce complexe sera possible, concurrence, peut-être, avec des complexes de coordinence moindre; si la valeur de Q , plus faible, n'atteint pas la valeur désirée, le complexe ne se formera pas avec une telle coordinence: il adoptera une coordinence compatible avec une

Mais une telle conclusion n'est plus admissible lorsque les forces de polarisation sont notables.

Lors du passage de Cl à Br, l'expression entre parenthèses décroîtra certainement, si l'on considère la faible différence entre les déformabilités (^{**) de Cl⁻ et Br⁻ (2,85 et 3,90) et le fait que le rayon de Cl⁻ est un peu plus faible que celui de Br⁻ (1,81 et 1,96, valeurs expérimentales); mais lors du passage de Br à I, la faible diminution de (U_E - U_C) due aux valeurs assez voisines des rayons ioniques (1,96 et 2,20) pourra être compensée par une augmentation du terme U_P, due à la forte déformabilité de I⁻ (Br : 3,90; I⁻ : 6,02), si bien que Q, et, par suite l'aptitude de Me à former des complexes de coordinence élevée pourrait bien passer par un maximum lorsque X = Br.}

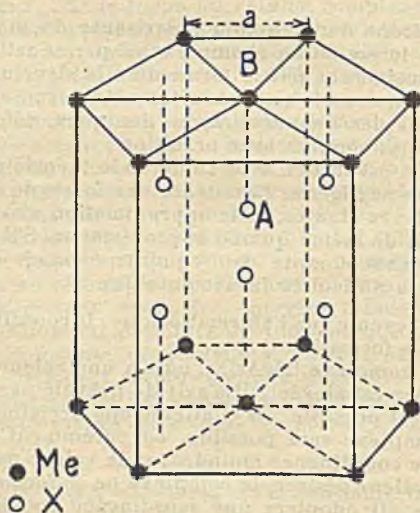
Si nous appelons α_a la déformabilité de l'anion, et ρ le rayon du cation simple, le terme U_P est proportionnel à $\frac{\alpha_a}{(\rho + \pi_a)^6}$, comme nous le verrons; α et r_a variant dans le même sens, nous ne pouvons pas prévoir *a priori* s'il y a, ou non augmentation du terme U_P, lorsque r_a croît, et, dans l'affirmative, si cette augmentation peut compenser la diminution du terme (U_E - U_C), d'où la nécessité des calculs que nous allons effectuer (^{***}). Pour en finir avec

valeur de Q plus forte, coordinence en général plus faible. Voilà pourquoi il est possible de dire que la coordinence d'un composé complexe augmente avec sa chaleur de formation; il n'en reste pas moins vrai que cette manière de s'exprimer est impropre.

(**) La valeur de la déformabilité de l'anion varie avec la nature du métal; nous prendrons ici les valeurs obtenus avec les halogénures de lithium, le rayon de Li⁺ se rapprochant de celui des ions étudiés.

(***) Calcul de U_E. — Le réseau cristallin de MeX₂, où X = Br ou I doit être du type CdI²: le fait a été démontré dans plusieurs cas.

La figure ci-contre fait ressortir les caractéristiques d'un tel réseau :



les ions F^- , disons qu'en raison du faible rayon de F^- (1,35), le terme U_E est très élevé, d'où il résulte une valeur très faible (sans doute négative) de Q , ce qui explique les insuccès de mes tentatives de préparation des fluorures complexes, en accord avec les insuccès recueillis par d'autres auteurs, en particulier dans la préparation d'ammines de fluorures métalliques. De même, dans le cas des sulfates, la valeur de U_E est forte à cause de la charge double de l'anion, aussi je n'ai pu obtenir de sulfates complexes : cependant Rascanu (4) a obtenu un sulfate d'uranyle-antipyrine, mais ici le terme U_E n'est pas très grand, malgré la charge double de l'anion, à cause du gros volume du cation $(UO_2)^{++}$, ce qui explique cette obtention facile.

En ce qui concerne l'ion $(CSN)^-$, notons qu'il possède un dipôle permanent en raison même de sa constitution : la création de ce dipôle ne demande aucune énergie puisqu'il existe primitivement ;

nous voyons immédiatement que la répartition des Me^{++} autour des X^- n'est pas symétrique ; contrairement aux réseaux de coordination chaque molécule, y aura donc son individualité : une telle molécule sera constituée par exemple par l'ion A, l'ion B et l'autre ion, X symétrique de A par rapport à B. Le long de l'arc senaire se succèdent des amas consistant en une couche de Me^{++} comprise entre 2 couches de X^- . La distance entre une couche de Me^{++} et une couche de X^- est environ $\frac{c}{4}$, et, en moyenne, $c = 1,66 a$, ce qui donne $0,707 a$ pour la distance

A B, distance que nous appellerons r par la suite.

On peut décomposer U_E en plusieurs termes.

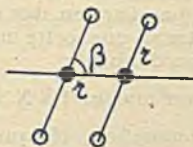
a) L'énergie interne de chaque molécule, soit $\frac{7}{2} N \frac{e^2}{r}$ par mol/g.

b) L'énergie entre les amas, énergie très faible, car les ions X^- d'un amas sont en regard des ions X^- de l'amas voisin : nous savons que cette attraction très faible entre 2 amas voisins est la cause de la structure lamellaire de tels cristaux : nous représenterons cette part d'énergie par un terme N , qui doit peu varier en passant du bromure à l'iode, et qui, en tout cas, doit être faible.

c) L'énergie moléculaire due à l'action de chaque molécule sur celles qui l'entourent, à l'intérieur de l'amas :

2 molécules quelconques sont disposées suivant la figure ; l'énergie potentielle relative à 2 telles molécules se formule :

$$\Phi = e^2 \left(\frac{4}{\sqrt{x^2 + r^2 + 2rx \cos \beta}} + \frac{4}{\sqrt{x^2 + r^2 - 2rx \cos \beta}} - \frac{6}{x} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + 4r^2 + 4rx \cos \beta}} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + 4r^2 - 4rx \cos \beta}} \right)$$



On peut, à l'aide d'un théorème classique de géométrie analytique, exprimer $\cos \beta$ en fonction de l'angle φ déterminé par la droite joignant les centres des 2 molécules, considérées, et une droite de direction fixe (ici la direction choisie est située dans le plan de Me^{++} , perpendiculairement à la droite joignant les centres des ions de la

d'autre part, il doit être fortement polarisable ; son attraction par l'ion Me^{++} dégage donc, malgré son volume notable, une grande quantité d'énergie, ce qui se traduit par une valeur élevée du terme U_P ; la parenthèse aura donc une valeur notable, moins grande cependant que dans le cas de F, car ici c'est le terme U_P qui possède une forte valeur, et non le terme U_E , et l'on sait que l'énergie

molécule dont on calcule l'énergie par rapport à celles qui l'entourent). On obtient ainsi :

$$\cos \beta = 0,82 \sin \varphi, \text{ en tenant compte que } r = 0,707 a.$$

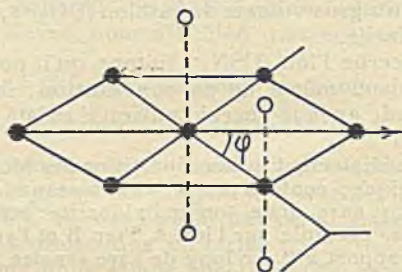


Fig. 3.

Après avoir remplacé $\cos \beta$ et r par leurs valeurs dans la formule donnant Φ , il s'agit maintenant de dénombrer les molécules entourant la molécule considérée, et les valeurs de x et \sin correspondantes (à cause de la symétrie de la formule donnant Φ , seules les valeurs absolues de $\sin \varphi$ sont importantes).

1 ^o rangée : 6 mol. à la distance $x = a$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ pour lesquelles } \sin \varphi = 0 \\ 4 \text{ — — — — — } = \pm 1/2 \sqrt{3} \end{array} \right.$
2 ^o rangée : 6 mol. à la distance $a \sqrt{3}$	
3 ^o rangée : 6 mol. à la distance $2a$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ — — — — — } = 0 \\ 4 \text{ — — — — — } = \pm 1/2 \sqrt{3} \end{array} \right.$
4 ^o rangée : 12 mol. à la distance $a \sqrt{7}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ — — — — — } = \pm 1/2 \sqrt{3/7} \\ 4 \text{ — — — — — } = \sqrt{3/7} \\ 4 \text{ — — — — — } = 3/2 \sqrt{3/7} \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ — — — — — } = 1 \\ 4 \text{ — — — — — } = \pm 1/2 \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ — — — — — } = 1 \\ 4 \text{ — — — — — } = \pm 1/2 \end{array} \right.$

On peut *a priori* prévoir que lorsque x deviendra un peu grand, les molécules environnantes se comporteront comme un ensemble neutre, aussi ne considérons-nous pas l'action des molécules au delà de la 5^e rangée : les calculs montrent que cette manière d'opérer est légitime ; les calculs en question donnent :

$\Phi = 2,20 \frac{e^2}{a}$ ce qui donne par mol/g. $1/2 N \times 2,20 \frac{e^2}{a}$; le facteur $1/2$ provient de ce que, dans la sommation, chaque paire de molécules est comptée 2 fois.

En définitive :

$$U_E = \frac{7}{2} \frac{Ne^2}{r} + 1,40 \frac{Ne^2}{a} + Nt = 6,03 \frac{Ne^2}{a} + Nt \text{ puisque } r = 0,707 a.$$

Calcul de U_P . — Le champ électrique E créé par les autres ions,

de polarisation est d'un ordre de grandeur inférieur à celui des forces électrostatiques proprement dites : la formation de complexes avec (CSN)⁻ sera donc possible, mais avec une coordinence réduite, inférieure semble-t-il à celle des complexes formés avec I⁻.

induit dans chaque ion X⁻ de déformabilité α_a , un dipôle de moment $\alpha_a E$.

Le champ dû à tous les autres ions X⁻ est nul par raison de symétrie ; pour la même raison, le champ provenant des ions Me⁺⁺ est dirigé verticalement, et a pour valeur :

$$A = \frac{\sum_{x=\infty}^{\infty} \sum_{d=\infty}^{\infty} \frac{2 e D}{x = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad d = \frac{c}{4} (y^2 + D^2)^{3/2}}}$$

en appelant y la distance de la projection de X⁻ (sur le plan contenant les Me⁺⁺) aux ions Me⁺⁺ produisant le champ, et D la distance de l'ion X⁻ au plan contenant les Me⁺⁺.

Il faut d'abord effectuer les sommations par rapport à D, en supposant y constant, D prend successivement les valeurs :

$$\frac{c}{4}, -\frac{3}{4}c, \frac{5}{4}c, -\frac{7}{4}c, \dots \text{ donc :}$$

$$A = \frac{2e}{c^2} \sum \frac{z/4}{\left(\frac{z^2}{16} + \frac{y^2}{c^2}\right)^{3/2}} \quad \text{en posant } D = \frac{z}{4}$$

$$A = \frac{32e}{c^2} \left\{ \left[\frac{1}{\left(16 \frac{y^2}{c^2} + 1^2\right)^{3/2}} - \frac{3}{\left(16 \frac{y^2}{c^2} + 3^2\right)^{3/2}} \right] + \left[\frac{5}{\left(16 \frac{y^2}{c^2} + 5^2\right)^{3/2}} - \frac{7}{\left(16 \frac{y^2}{c^2} + 7^2\right)^{3/2}} \right] + \left[\frac{4z+1}{\left(16 \frac{y^2}{c^2} + |4z+1|^2\right)^{3/2}} - \frac{4z+3}{\left(16 \frac{y^2}{c^2} + |4z+3|^2\right)^{3/2}} \right] \right\}$$

série dans laquelle z prend les valeurs 0, 1, 2, ..., ∞ .

La quantité à calculer étant fonction de z , nous pouvons écrire, en désignant par ω une valeur particulière de z :

$$f(\omega+1) < \int_{\omega}^{\omega+1} f(z) dz < f(\omega)$$

$$f(\omega+2) < \int_{\omega+1}^{\omega+2} f(z) dz < f(\omega+1)$$

$$f(\omega+k) < \int_{\omega+k-1}^{\omega+k} f(z) dz < f(\omega+k-1)$$

Ce qui donne, en additionnant membre à membre, et appelant S la somme à calculer, de l'($\omega+1$)^e terme au terme ∞ :

$$S < \int_{\omega}^{\infty} f(z) dz < s + f(\omega).$$

ce qui donne à la fois, et la somme S, et l'erreur maxima.

L'intégrale tend vers une limite lorsque la variable tend vers l' ∞ . Elle se calcule sans difficulté, par exemple :

$$\int \frac{(4z+1) dz}{\left(16 \frac{y^2}{c^2} + |4z+1|^2\right)^{3/2}} = \frac{c-1}{4 \sqrt{16 \frac{y^2}{c^2} + (4z+1)^2}}$$

Les calculs donnent, comme valeur de l'énergie de formation de complexes dont l'halogénure McX_2 cristallise dans le système de l'iodure de cadmium :

$$Q = F - Ne^2 \left(\frac{5,37}{a} + \frac{27,7 \alpha_a}{a^3} - \frac{5,04}{r_c + r_a} \right)$$

en faisant le changement de variable intermédiaire :

$$\frac{16 \gamma^2}{c^2} + (4z+1)^2 = \eta^2,$$

γ n'étant naturellement pas considéré comme une variable, mais comme un paramètre. Le dénombrement des ions Me^{++} contenus dans chaque plan (Me) donne :

1 ^{re} rangée :	3 ions à la distance	$y = a \sqrt{1/3}$
2 ^e rangée :	3 — —	$y = a \sqrt{4/3}$
3 ^e rangée :	6 — —	$y = a \sqrt{7/3}$
4 ^e rangée :	6 — —	$y = a \sqrt{13/3}$
5 ^e rangée :	3 — —	$y = a \sqrt{16/3}$

Le calcul s'opérera donc en donnant à γ chacune de ces valeurs, et faisant varier D (où si l'on préfère z), étant bien entendu qu'au delà du 4^e terme, la somme en γ se calculera au moyen de l'intégrale donnée ci-dessus.

Au delà de la 5^e rangée d'ions Me^{++} , nous assimilerons pour plus de facilité les plans contenant les Me^{++} à des couronnes circulaires chargées électriquement avec une densité uniforme $\sigma = \frac{4e}{a^2 \sqrt{3}}$. Le champ créé par de telles couronnes est :

$$A' = 2 \pi \sigma \sum_{d=\frac{c}{4}}^{d=\infty} D \int_y^{\infty} \frac{y}{(y^2 + D^2)^{3/2}} dy$$

La 6^e rangée correspondant à une distance $\gamma = 2,50 a$, et la 5^e à une distance $\gamma = 2,30 a$, nous prendrons pour limite inférieure de l'intégrale : $\gamma = 2,40 a$.

Les calculs se font de la même manière que précédemment ; au total :

$$E = A + A' = 7,07 \frac{e^2}{a^2}$$

L'énergie de polarisation étant $\alpha_a \frac{E^2}{2}$, il vient :

$U_P = 50 N \frac{e^2}{a^2} \alpha_a$ par mol/g. (on se rappellera qu'il y a 2 N ions X^- par mol/g.).

Calcul de l'énergie de Born.

Pour achever ce calcul d'énergie réticulaire, il reste à calculer l'énergie U_B due aux forces de répulsion de Born, laquelle pourra se représenter par un terme en $\frac{B}{a^9}$, B étant une constante caractéristique de notre type de réseau, donc :

avec la relation déjà démontrée: $(r_a + \rho) = 0,707a$; nous négligeons le terme $N\epsilon$.

Dans le cas du cobalt, $a = 3,96$ (31) pour l'iodure, $a = 3,685$ pour le bromure (32).

On fera dans cette formule: $\alpha_a = 3,90$ pour Br^- et $6,02$ pour I^- :

$$r_c = 7 \text{ \AA} \quad r_a = 1,95 \text{ \AA} (\text{Br}), 2,15 (\text{I})$$

On trouve ainsi $Q = F - 214.000$ cal. pour le bromure; $Q = F - 216.000$ cal. pour l'iodure, Q étant de l'ordre de 10.000 cal.. La différence, en faveur du bromure, est en vérité faible; à ceci, on peut objecter qu'une différence de chaleur de formation de 2.000 cal. n'est pas négligeable, et qu'enfin si l'on examine les approximations effectuées la différence réelle doit être supérieure à celle calculée: toujours est-il que nous pourrions parvenir à démontrer qu'il était fort possible que Q passe par un maximum pour les bromures (*). En concordance avec cette constatation, j'ai démontré expérimentalement l'existence d'un maximum de coordinence pour le bromure, en ce qui concerne les complexes du cobalt avec le pyramidon, et surtout l'aminoantipyrine comme nous le verrons plus loin. Notons qu'en ce qui concerne le pyramidon, la coordinence d'un métal vis-à-vis de cette base ne peut dépasser 2 (du moins on ne connaît aucun exemple du contraire), ce fait dépend de considérations d'ordre stérique, et non énergétique, nous y avons fait allusion à la fin du précédent mémoire, car dans ces questions de coordinence, le problème stérique conditionne le problème énergétique.

Considérons à nouveau la formule donnant Q : nous voyons sans peine que le terme dépendant de la polarisation, proportionnel à

énergie réticulaire de MeX^2 :

$$U_E + U_P + U_B = N \left(6,05 \frac{\epsilon^2}{a} + 30 \alpha_a \frac{\epsilon^2}{a^4} + \epsilon \right) - \frac{B}{a^2}$$

On déterminera B en écrivant que le système est en équilibre, soit

$$\frac{\partial}{\partial a} (U_E + U_P + U_B) = 0, \text{ ce qui donne, tous calculs effectués:}$$

$$U_S = N\epsilon^2 \left(\frac{5,37}{a} + \frac{27,7 \alpha_a}{a^4} \right) + N\epsilon$$

Le lecteur objectera qu'il serait plus facile, et surtout plus exact, de calculer cette énergie par un cycle analogue à celui de Haber-Born. Ce calcul a cependant le très grand avantage, pour les considérations théoriques que nous développons, de faire la part de ce qui revient à l'énergie purement électrostatique, soit $5,37 N \frac{\epsilon^2}{a}$, et à l'énergie de polarisation

soit: $27,7 N \epsilon^2 \frac{\alpha_a}{a^4}$.

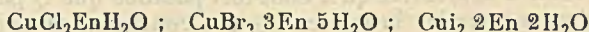
(*) Nous n'avons pas calculé Q pour les chlorures: la formule établie ne s'applique pas à un tel calcul, car MeCl_2 ne cristallise pas dans le modèle de l'iodure de cadmium. Toutefois, nous avons expliqué pourquoi elle devait être inférieure à celle de bromures et iodures.

$\frac{1}{a^4}$, augmentera plus vite que le terme en $\frac{1}{a}$ lorsque le rayon ρ de Me^{++} (et par suite a) diminuera : on peut donc prévoir que la différence d'énergie Q entre le bromure et l'iodure ira en augmentant lorsque nous passerons du cobalt, par exemple au cuivre : le calcul est facile dans le cas du cuivre, et ne laisse plus place à aucun doute. On trouve, en faisant $\rho = 0,6 \text{ \AA}$. (Valeur calculée à partir de l'oxyde).

Q bromure = $F - 226.000 \text{ cal}$.

Q iodure = $F - 242.000 \text{ cal}$. (à condition que la formation d'iodure cuivrique complexe soit possible ; pour plus de détails à ce sujet, voy. le prochain mémoire).

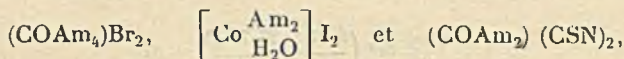
Effectivement, on connaît, comme complexes de coordinence maxima, du cuivre avec l'éthylène diamine (Grossmann et Schück (33) ; Morgan et Burstall) (34).



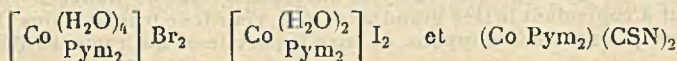
En ce qui concerne le lithium (dont le rayon de l'ion est faible également) Simon et Glauner (35) ont également constaté, dans l'étude des combinaisons halogénées de sels de lithium avec les amines aliphatiques, un indice de coordination plus élevé pour le bromure que pour l'iodure, et surtout le chlorure.

On voit que, pour le cuivre, la différence de valeurs de Q est notable pour le bromure et l'iodure ; pour le cobalt, cette différence s'atténue, et, il est à prévoir que pour des rayons ioniques un peu plus grands, la différence s'inversera en faveur de l'iodure : effectivement, pour les complexes de zinc, manganèse et cadmium, il n'y a plus de maximum de coordinence pour le bromure, mais c'est souvent pour l'iodure qu'un maximum a lieu : c'est ainsi qu'on connaît $(\text{MnAnt}_2)\text{Cl}_2$; $(\text{MnAnt}_2)\text{Br}_2$; $(\text{MnAnt}_6)\text{I}_2$; en ce qui concerne l'ion $(\text{CSN})^-$ nous avons vu précédemment que les thiocyanates des métaux à faible rayon ionique devaient adopter une coordinence réduite :

C'est ainsi qu'en ce qui concerne les sels de cobalt et aminoantipyrine on connaît :



Avec le pyramidon, j'ai préparé les complexes :



c'est-à-dire que le thiocyanate adopte une coordinence plus faible que le bromure et l'iodure.

Lorsque le rayon ionique augmente, le terme U_p diminue beaucoup, car le dipôle induit dans l'ion $(\text{CSN})^-$ devient négligeable ; U_p conserve cependant une valeur notable, car néanmoins le dipôle permanent de l'ion persiste, mais le terme U_E est faible,

donc la somme ($U_E + U_P$) est suffisamment faible pour que Q atteigne une valeur élevée ; c'est ce qui explique qu'on ait obtenu des thiocyanates de zinc tels que $(ZnAnt_6)(CSN)_2$, c'est-à-dire de coordinence plus élevée que pour le bromure et même l'iodure, quoiqu'il y ait certains indices d'existence d'un iodure tel que $(ZnAnt_6)I_2$. Avec le manganèse, j'ai bien obtenu, comme il a été dit, le complexe $(MnAnt_6)I_2$, et $(MnAnt_2)(CSN)_2$, et non pas $(MnAnt_6)(CSN)_2$, mais nos propres résultats ne signifient pas que ce dernier ne puisse être obtenu par une méthode appropriée.

A cette manière de voir, on peut objecter ceci : les halogénures de cobalt donnent avec l'ammoniac et la pyridine des complexes qui ne passent pas par un maximum de coordinence pour l'un quelconque de ces halogénures ; il est facile d'en voir la raison : pour ces dipôles de faible volume, le terme F est très grand (car il est certain que l'attraction de la molécule dipôle par l'ion central est d'autant plus grande que cette molécule est moins volumineuse), aussi, pour tous ces halogénures, Q étant élevée sera suffisante pour que l'existence de complexes de coordinence élevée soit possible dans tous les cas : il est bien évident que si F et par suite Q est grand, ce n'est pas une différence de 2.000 ou 4.000 calories dans la valeur de $Q_{bromure}$ et Q_{iodure} qui jouera un grand rôle dans la possibilité d'existence de ces complexes : par contre, si Q est petite, cette différence de 2.000 ou 4.000 calories se traduit par un écart relatif notable. En d'autres termes, si nous voulons, dans le cas de complexes dérivés de métaux à faibles rayons ioniques, constater un maximum de coordinence pour le bromure, il ne faudra pas avoir recours à des molécules dipôles de faible volume, mais à des molécules de gros volume, comme précisément le pyramidon et l'aminoantipyrine, étant entendu que pour les métaux à plus gros rayon ionique (supérieur à 0,80), ce maximum relatif au bromure disparaîtra.

*Variations de la coordinence d'une même halogénure,
avec la nature du métal.*

Tout à fait au début, nous avons donné l'expression exacte de F .

$$F = \frac{2ne(p + p_\alpha)}{d^2} - nb \frac{(p + p_\alpha)^2}{d^3} - \frac{np_\alpha^2}{2\alpha} - \frac{nB}{d^9}$$

d est la distance du centre du dipôle au centre de l'ion.

Appelons comme avant :

r_c le rayon de l'ion complexe ;

ρ le rayon de l'ion métallique simple ;

r_a le rayon de l'anion halogène.

Nous pouvons poser, $d = \rho + k$, k est sensiblement une constante pour une même molécule dipôle, quel que soit ρ ; si cette molécule était sphérique et si le centre du dipôle coïncidait avec le centre de

cette sphère, k en serait le rayon ; dans ce cas, r serait de l'ordre de grandeur de $(d + k)$ ou $(\rho + 2k)$. Quoiqu'il n'en soit pas ainsi, nous admettrons qu'il existe une telle relation, seulement approchée, entre ces ordres de grandeur.

En négligeant les termes d'ordre supérieur, dans l'expression de F , on obtient :

$$F = \frac{2ne(\rho + p_a)}{(\rho + k)_2} - \theta$$

θ diminuant très rapidement quand ρ croît, et étant faible vis-à-vis du terme qui le précède.

L'expression complète de Q s'écrit donc, en posant $a = \frac{r_a + \rho}{0,707}$:

$$Q = \frac{2ne(\rho + p_a)}{(\rho + k)^2} - \theta - Ne^2 \left[\frac{3,8}{(\rho + r_a)} + \frac{8,22 \alpha_a}{(\rho + r_a)^4} - \frac{5,04}{r_c + r_a} \right]$$

$\frac{5,04}{r_c + r_a}$ est pratiquement indépendant du rayon ρ du métal, à cause de la forte valeur de k : k est de l'ordre de 3 Å, r_c de l'ordre de 7 Å, et ρ de l'ordre de 0,7.

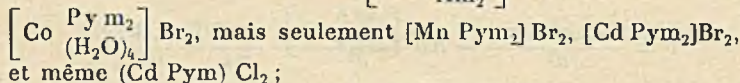
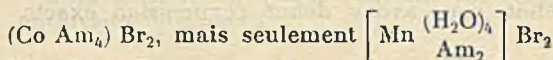
On pourra écrire :

$$Q = \frac{2ne(\rho + p)_a}{\rho + k)^2} - Ne^2 \left[\frac{3,8}{(\rho + r_a)} + \frac{8,22 \alpha_a}{(\rho + r_a)^4} \right] + C^{te}$$

Il apparaît que $(\rho + k)$ et $(\rho + r_a)$ sont du même ordre de grandeur.

Lorsque croîtra le terme en $\frac{1}{(\rho + k)^2}$ décroîtra plus vite que le terme soustractif en $\frac{1}{(\rho + r_a)}$, donc Q diminuera lorsque ρ augmentera : les complexes dérivés de métaux volumineux auront en général une coordinence réduite.

Ainsi j'ai obtenu les complexes :



Enfin, Rascanu, avec le cation uranyle très volumineux, n'a obtenu que le composé (UO₂Pym)Cl₂..., etc.

Tout ceci a lieu dans le cas de chlorures et bromures, mais il peut en être tout autrement lorsque α_a est grand, c'est-à-dire dans le cas des thiocyanates et iodures : la partie soustraite de Q se compose alors de 2 termes : le premier décroissant moins vite et le second en $\frac{1}{(\rho + r_a)^4}$ décroissant plus vite que $\frac{1}{(\rho + k)^2}$ lorsque ρ croît ; si le 2^e terme n'est pas petit vis-à-vis du 1^{er}, c'est-à-dire si α_a est

grand, la partie soustraite de Q peut décroître plus rapidement que $\frac{2ne(p+p^2)}{(p+k)^2}$, et par suite, la coordinence pourra augmenter avec p , du moins pour un certain intervalle de variations de p : ceci ne pourra, comme il a été spécifié, être constaté que dans le cas d'iodures et thiocyanates, et pour des molécules dipoles volumineuses.

Ainsi, on obtient avec le thiocyanate de zinc, le complexe: $(ZnAnt_6)(CSN)_2$ avec l'iodure de manganèse le complexe $(MnAnt_6)I_2$.

J'ai préparés les combinaisons $\left[Mn \begin{matrix} Pym_2 \\ (H_2O)_2 \end{matrix} \right] I_2$, $(MnPym_2)(CSN)_2$, etc. de coordinences égales, et non inférieures, à celles de cobalt, alors que les chlorures et bromures correspondants ont des coordinences inférieures.

Par l'exposé semi-quantitatif qui précède, je pense avoir montré les relations qui existent entre la coordinence des complexes, et certaines données, telles que grosseur des ions entrant dans leur formation; j'ai montré quelles sont les conditions les plus favorables pour constater de telles relations; nous allons passer à l'étude d'exemples concrets qui est dans une certaine mesure, le but de la partie expérimentale de ce travail.

II. Complexes cobalteux.

Leur étude est particulièrement instructive dans le sens de l'exposé théorique que nous venons d'effectuer: c'est ainsi que, dans les bromures, le cobalt s'adjoint 2 molécules de pyramidon et 4 molécules d'eau (ou de pyridine) ou bien 4 molécules d'aminopyrine, tandis que, dans les iodures, le cobalt s'adjoint 2 molécules de pyramidon et 2 molécules d'eau, ou bien 2 molécules d'aminopyrine et 1 molécule d'eau; enfin, dans les thiocyanates (l'anion CSN étant très polarisable, vu sa constitution), le cobalt ne s'adjoint que 2 molécules de base, sans molécule d'eau. Quant aux chlorures, non seulement ils donnent une coordinence inférieure, mais le cobalt entre dans la constitution d'un anion complexe $(CoX_4)^{-}$, conduisant sans doute à un arrangement plus stable que la formation d'un complexe normal (c'est-à-dire d'un complexe ne renfermant du cobalt que dans son cation).

Remarquons également, ceci est fort important, que lorsque le cobalt entre dans la constitution d'un anion complexe, ce dernier est de la forme $(CoX_4)^{-}$, et non $(CoX_3)^{-}$ ainsi que l'ont montré les mesures de transport dans le cas des bases étudiées. La tétracoordinence d'anions cobalteux a été mentionnée par Percival et Wardlaw (37) qui ont préparé des cobaltotétrahalogénures de pyridine et de ses analogues; j'ai préparé de même les sels d'antipyrine et pyramidon, et j'ai déterminé de plus la constitution de l'anion complexe dans les sels du type $CoX_2 \cdot 2 Ant$, qui doivent s'écrire $(CoX_4)(CoAnt_4)$ et sont des autocomplexes: actuellement d'ailleurs, on a un certain nombre d'indices de l'existence d'anions du type $(CoX_4)^{-}$, dont l'existence avait été prévue, puis démontrée, dans

les solutions bleues des halogénures de cobalt dans un certain nombre de solvants, concurremment avec l'existence de l'anion $(\text{CoX}_3)^-$ ou $(\text{CoX}_6)^{--}$ (36). Indiquons que l'on a bien obtenu l'acide $\text{CoCl}_3\text{H}, 3\text{H}_2\text{O}$, que l'on écrit parfois $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{Cl}_3) \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{matrix} \right] \text{H}$, mais non l'acide CoCl_4H_2 , alors qu'ainsi que je viens de le montrer, on a préparé ses sels.

*Chlorure de cobalt et antipyrine : $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{Ant}$,
ou mieux : $(\text{CoCl}_4)(\text{CoAnt}_4)$.*

Woynoff (38) a remarqué que l'évaporation d'une solution aqueuse de chlorure de cobalt et d'antipyrine donnait un dépôt d'une coloration bleue intense : il n'indique rien sur la composition de ce dépôt. J'ai évaporé une solution aqueuse des 2 corps et ai recueilli les premiers cristaux qui se déposaient ; leur étude m'a montré que le complexe obtenu était identique à celui préparé par le procédé suivant, qui est plus rapide et donne un meilleur rendement :

Dans 60 cm³ d'alcool amylique, dissoudre 12 g. de chlorure de cobalt préalablement desséché à l'étuve à 120°, porter à l'ébullition, puis ajouter, en agitant, 25 g. d'antipyrine en poudre. Laisser refroidir lentement ; il se forme sur les parois du récipient un dépôt bleu amorphe adhérent, élastique à chaud, dur et cassant à froid, constitué par le complexe $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{Ant}$ impur. Ce dépôt amorphe est d'autant plus abondant que le refroidissement a été plus rapide, et que le chlorure de cobalt employé contenait plus d'eau. Ensuite, se forme plus lentement, et en plus petite quantité, un dépôt cristallin bleu vif, qui est la combinaison cherchée. Le dépôt amorphe peut être traité à nouveau par l'alcool amylique.

En remplaçant l'alcool amylique par l'alcool éthylique ; le rendement est moins bon, à cause de la solubilité notable de la combinaison dans ce solvant, mais cette dernière peut ainsi être obtenue dans un état de grande pureté, et en cristaux plus gros que précédemment.

Trouvé Co 11,63 Ant 75,01 Calculé Co 11,66 Ant 74,31

Petits cristaux bleu vif, solubles dans l'alcool et l'acétone, insolubles dans le chloroforme, mais solubles dans ce solvant s'il contient de l'antipyrine. Il fond à 154°.

Sa constitution a été déterminée par des expériences de transport dans l'alcool. Il a fallu opérer à 48°, car à la température ordinaire, la combinaison n'est pas suffisamment soluble dans l'alcool pour que le courant passe de façon appréciable.

Intensité : voisine de 5 milliampères. Temps : 7 heures. Poids de cuivre déposé : 37 mg.

Analyse du compartiment cathodique. — Recueilli 9.789 mg. de liquide auquel correspondent 601,2 mg de chlorure d'argent.

Primitivement, une prise de liq. de 9.750 mg. a donné 765 mg. de chlorure d'argent, ce qui, rapporté à 9.789 mg., donne 768 mg. de chlorure d'argent.

La différence de 166,8 mg. de chlorure d'argent, correspond à une perte, en atomes de cobalt, et pour 1 faraday, de :

$$\frac{166,8}{287} \times \frac{31.800}{37 \times 1.000} = 0,499 \text{ Co.}$$

L'application de la formule (I) du précédent mémoire, donne, pour $n=0,52$, $a=0,91+0,001c$, c'est-à-dire $a=1$ quel que soit c .
Analyse du compartiment anodique. — Recueilli 9800 mg. de liq. renfermant 988,1 mg. d'antipyrine.

Primitivement, une prise de liq. a donné un poids d'antipyrine qui, rapporté à 9.800 mg. de liq. se chiffre à 1198 mg. (*).

La différence de 209,9 mg. correspond à une perte anodique (ou un gain cathodique), pour 1 faraday, de $\frac{209,9}{188} \times \frac{31800}{37 \times 1000} = 0,96$ mol. antipyrine.

L'application de la formule (II) du précédent mémoire donne, pour $c=0$, $\gamma=0$; pour $c=1$, $\gamma=0,96=1$.

Dans le premier cas, l'autocomplexe s'écrit $(\text{CoCl}_4)(\text{CoAnt}_4)$; dans le second cas : $(\text{Co}^{\text{Cl}_3}_{\text{Ant}})(\text{Co}^{\text{Cl}}_{\text{Ant}_3})$. Cette dernière formule est fort peu probable; les autres formules obtenues en donnant à c d'autres valeurs différentes de 0 conduisent à des absurdités: il est donc indiqué d'adopter la première solution, soit $(\text{CoCl}_4)(\text{CoAnt}_4)$ qui fait du complexe un cobaltotétrachlorure de cobalt-tétranti-pyrine.

En reprenant la formule (I) et en y faisant $a=1$, $c=0$, $\varphi=0,499$, on trouve la valeur exacte de n , soit : $n=0,499=0,50$: ce résultat montre qu'à 48°, les mobilités de l'anion et du cation sont très voisines.

*Bromure de cobalt et antipyrine : $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{Ant}$,
ou mieux : $(\text{CoBr}_4)(\text{CoAnt}_4)$*

Même façon d'opérer et mêmes proportions que pour le chlorure, mais le chlorure de cobalt doit être remplacé par le bromure anhydre, poudre vert clair obtenue en chauffant à l'étuve vers 120° le bromure $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ du commerce.

Trouvé	Co 9,90	9,94	Ant 63,50	63,48	Calculé	Co 9,91	Ant 63,20
--------	---------	------	-----------	-------	---------	---------	-----------

Poudre cristalline bleu sombre fondant à 193°. Sa solubilité dans les solvants organiques est plus faible que celle du chlorure; aussi n'a-t-on pu déterminer sa constitution par des expériences de transport, mais en raison de ses analogies avec le chlorure, on peut lui attribuer une formule identique, soit $(\text{CoBr}_4)(\text{CoAnt}_4)$.

(*) Ainsi qu'il a été dit par ailleurs, on a eu soin d'ajouter, au début de l'électrolyse, un petit excès d'antipyrine.

*Iodure de cobalt et antipyrine : $CoI_2 \cdot 2 Ant$,
ou mieux : $(CoI_4)(CoAnt_4)$*

Il est assez délicat de préparer de l'iodure de cobalt, ou tout au moins les procédés employés habituellement ne permettent pas d'obtenir ce corps rapidement ; voici un procédé dont je me suis servi pour obtenir rapidement une solution de ce sel : on pulvérise finement et mélange intimement 12 g. de nitrate de cobalt cristallisé et 20 g. d'iodure de potassium, on humecte le tout avec de l'acétone de façon à obtenir une bouillie que l'on agite énergiquement. Au bout de 20 minutes, la masse bleu foncé obtenue est épuisée par l'acétone ou l'alcool ; la solution est filtrée et évaporée rapidement si l'on veut obtenir l'iodure de cobalt pur hydraté et cristallisé. Dans le cas actuel, la masse bleu obtenue précédemment est épuisée par le moins d'alcool possible, la solution filtrée (*) est traitée par 10 g. d'antipyrine en poudre que l'on y dissout ; bientôt apparaissent des aiguilles bleues que l'on essore et lave à l'alcool.

Trouvé Co 8,61 Ant 54,02 Calculé Co 8,56 Ant 54,58

Aiguilles bleues, devenant bleu vert à l'air ; conservées un certain temps, elles libèrent un peu d'iode. Cette combinaison est encore moins soluble que le bromure dans l'alcool froid, mais elle se dissout assez facilement dans l'alcool bouillant, ce qui permet de la purifier aisément ; elle est très soluble dans l'acétone et fond à 168°. Ses analogies avec les chlorure et bromure permettent de lui attribuer une constitution identique, soit : $(CoI_4)(CoAnt_4)$.

*Cobaltotétrachlorure d'antipyrine (**): $(CoCl_4)(AntH)_2, 3 H_2O$.*

En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique anhydre dans une solution alcoolique concentrée de $CoCl_2 \cdot 2 Ant$, la liqueur s'échauffe, lorsque l'acide n'est plus absorbé, on abandonne à l'évaporation : au bout de quelques jours cristallisent de beaux prismes bleus, larges et courts, répondant à la composition : $CoCl_2 \cdot 2 HCl \cdot 2 Ant \cdot 3 H_2O$.

Trouvé Co 9,16 9,27 Cl 22,80 22,40 Ant 58,97 58,50 H_2O (***) 8,30 8,68
Calculé Co 9,32 Cl 22,43 Ant 59,30 H_2O 8,32

Ces cristaux sont solubles dans l'acétone, très solubles dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme ; ils fondent à 80° en perdant leur eau ; à 115°, cette dernière part rapidement, le produit devient visqueux et donne par refroidissement des plaques bleues hygroscopiques.

(*) La solution alcoolique d'iodure de cobalt doit être employée le jour même de sa préparation, car elle est peu stable et libère facilement de l'iode.

(**) Nous devrions dire « cobaltotétrachlorure d'antipyrinium ».

***) L'eau est dosée par perte de poids à l'étuve, à 110°.

L'électrolyse dans l'alcool absolu n'a donné que des traces de cobalt à la cathode : on est donc conduit à lui accorder la formule $\text{CoCl}_4(\text{Ant H})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: le rôle des molécules d'eau n'a pu être clairement précisé.

Dans un tel composé, nous sommes certains de l'existence de l'anion $(\text{CoCl}_4)^{-}$; nous allons profiter de cette certitude pour déterminer l'ordre de grandeur de sa mobilité ; cette ordre de grandeur nous servira dans l'établissement des hypothèses à partir desquelles nous avons édifié une méthode de détermination de la structure des autocomplexes, au début du précédent mémoire.

Détermination de l'ordre de grandeur de la mobilité de $(\text{CoCl}_4)^{-}$.
— Il est nécessaire que l'alcool employé soit rigoureusement anhydre, sans quoi les résultats obtenus sont entachés d'erreur grossière ; il est également important au plus haut point que le sel soit débarrassé, par une exposition à l'air pendant plusieurs semaines, des traces d'acide chlorhydrique qu'il pourrait contenir ; enfin, l'eau elle-même faisant partie intégrante du sel peut prendre part au transport du courant, et, s'accumulant dans un des compartiments, devenir nuisible ; c'est pourquoi, il est souhaitable, avant d'utiliser le sel, d'éliminer environ les $3/4$ de son eau par chauffage à l'étuve, sans cependant pousser plus loin la déshydratation afin d'éviter une décomposition éventuelle. Moyennant l'observance de ces précautions, l'électrolyse est assez délicate, beaucoup plus que pour les sels à cations métalliques.

Mode opératoire et calcul. — Intensité : voisine de 15 milliamp. Temps : 5 h. Poids Cu déposé : 80 mg.

Seul le compartiment cathodique a été analysé.

Recueilli 10.112 mg. de liq. auxquels correspondent 3.001 mg. de chlorure d'argent.

Primitivement, une prise de liq. a donné un poids de chlorure d'argent qui, rapporté à 10.112 mg. se chiffre à 3.397,3 mg.

La différence, soit 396,3 mg., représente, pour 1 faraday, une perte de : $\frac{396,3 \times 31800}{143,5 \times 80 \times 1000} = 1,097 \text{ Cl}$.

Si le nombre de transport de $(\text{CoCl}_4)^{-}$ eût été 1, la perte cathodique eût été de 2 atomes Cl ; la perte étant seulement de 1,097, le nombre de transport de $(\text{CoCl}_4)^{-}$ en solution alcoolique sera : 0,548.

La mobilité de (Ant H) étant supposée égale à 21,4 (voyez à ce sujet le début du mémoire précédent), on en déduit la mobilité de $(\text{CoCl}_4)^{-}$ qui est de : 26,1 (moyenne de 3 expériences).

Cobaltotétrachlorure de pyramidon () : $(\text{CoCl}_4)(\text{PymH}_2) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.*

Dissoudre du chlorure de cobalt dans l'acide chlorhydrique concentré, puis ajouter du pyramidon ; chauffer pour dissoudre le tout ; la liqueur bleu foncé obtenue est abandonnée un jour à 0° : on obtient ainsi un dépôt volumineux bleu formé d'aiguilles plus ou moins longues ; si la concentration de la liqueur est suffisam-

(*) Le pyramidon a 2 fonctions basiques.

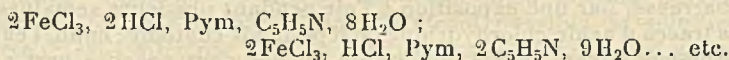
ment grande, il y a prise en masse. Le produit ainsi obtenu a la composition $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{HCl Pym} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Trouvé	Co 12,26	12,12	Cl 22,23	29,34	Pym 47,20	47,30	H ₂ O 10,84	10,89
Calculé	Co 12,06		Cl 29,04		Pym 47,44		H ₂ O 11,04	

Aiguilles bleues, peu solubles dans l'alcool absolu, mais notamment solubles dans l'alcool contenant de petites quantités d'eau, solubles dans l'acétone.

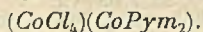
Cette combinaison perd plus difficilement son eau que la combinaison précédente, et ce, à une température mal définie.

En opérant avec le chlorure ferrique, Weinland et Schmid avaient obtenu divers ferrichlorures contenant à la fois de l'antipyrine (ou du pyramidon) et de la pyridine (ou de la quinoléine) tels :



Je n'ai pu obtenir, malgré la diversité des moyens utilisés, de composés analogues avec le chlorure de cobalt ; ainsi, en faisant passer de l'acide chlorhydrique anhydre dans une solution alcoolique de pyridine et pyramidon, j'ai obtenu seulement le composé $(\text{CoCl}_4)(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ déjà mentionné par Percival et Wardlaw : en dissolvant du chlorure de cobalt et du pyramidon dans de l'acide chlorhydrique chaud, ajoutant de la pyridine et abandonnant à 0°, la cristallisation se produit plus difficilement, et les cristaux sont plus gros et de même aspect qu'en l'absence de pyridine ; ils contiennent du pyramidon et de la pyridine dans un rapport de 10/1, et ne contiennent plus de pyridine après une recristallisation dans l'acide chlorhydrique concentré : il est donc fort probable que la pyridine décelée constituait une impureté.

Chlorure de cobalt et pyramidon : CoCl_2Pym , ou mieux :



Dans 60 cm³ d'alcool amylique, dissoudre 12 g. de chlorure de cobalt préalablement desséché à l'étuve, porter à l'ébullition, puis ajouter, en agitant, 17 g. de pyramidon en poudre. Il se forme presque immédiatement un précipité bleu, qui, par refroidissement, augmente d'importance. On essore et lave à l'alcool amylique.

La préparation de cette combinaison est moins délicate que celle de la combinaison analogue d'antipyrine.

Trouvé	Co 16,23	16,23	Pym 61,15	64,17	Calculé	Co 16,29	Pym 64,06
--------	----------	-------	-----------	-------	---------	----------	-----------

Poudre cristalline bleu terne, soluble dans l'acétone, très soluble dans l'alcool ; soluble dans le chloroforme si ce dernier contient du pyramidon ; elle fond à 271°.

Sa notable solubilité dans l'alcool l'a rendu apte à des mesures de nombres de transports permettant de déterminer : 1° sa consti-

tution ainsi que celle de tous les complexes analogues; 2° la mobilité de l'anion, connaissant celle du cation (les mesures effectuées sur $(\text{CoCl}_4)(\text{AntII})_2$ avaient donné une valeur de cette mobilité qui n'était qu'approximative puisqu'on ne connaissant pas la valeur exacte de la mobilité de l'ion (AntH^+) .

Mode opératoire. Intensité : voisine de 3,5 milliamp. Temps : 5 h. Poids Cu déposé : 15,8 mg.

Analyse du compartiment cathodique. — Recueilli 10.849 mg. de liq. auxquels correspondent 1.281 mg. AgCl.

Primitivement, une prise de 9.984 mg. de liq. a donné un poids d'AgCl qui, rapporté à 10.849 mg., s'élève à 1.359 mg.

La perte, évaluée en atomes Co et pour 1 faraday, sera :

$$\frac{(1.359 - 1.281) \times 31.800}{1.000 \times 287 \times 15,8} = 0,547$$

L'application de la formule (I) donne, pour $n = 0,53$, $a = 1,06$ — $0,088$ $c = 1$, quelque soit c .

Analyse du compartiment anodique. — Recueilli 10.445 mg. de liq. renfermant 1.068,4 mg. pyramidon.

Primitivement, une prise de 10.007 mg. de liq. a donné un poids de pyramidon qui, rapporté à 10.445 mg., se chiffre à 1.119 mg.

La perte, évaluée en molécules de pyramidon, par faraday, s'élève à :

$$\frac{(1.119 - 1.068,4) \times 31.800}{232 \times 1.000 \times 15,8} = 0,43$$

L'application de la formule (II) donne pour $c = 0$ $\gamma = 0,08 = 0$

pour $c = 1$ $\gamma = 0,51 = 1/2$

En faisant des remarques analogues à celles formulées à propos du complexe $\text{CoCl}_2\text{Ant.}$, nous voyons que la seule formule de constitution logique à adopter est $(\text{CoCl}_4)(\text{CoPym}_2)$, avec la coordinence habituelle de 2 du cobalt (et des autres métaux) vis-à-vis du pyramidon, et qui en fait un cobaltotétrachlorure de cobalt-dipyramidon.

Si nous reprenons maintenant la formule (I) et que nous y faisons $a = 1$, $c = 0$, $\varphi = 0,547$, nous obtenons $n = 0,547$.

Puisque nous savons, que la mobilité du cation est 21,4, il est facile d'en déduire la mobilité exacte de l'anion $(\text{CoCl}_4)^{-}$, soit : 25,8.

Bromures de cobalt et pyramidon.

En mélangeant des solutions acétoniques concentrées de bromure de cobalt et de pyramidon, on obtient, au bout d'un certain temps, un précipité cristallin violet bleu, qu'on essore avec rentrée d'air sec.

Cette substance répond à la composition $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{Pym}$.

Trouvé	Co 8,63	Pym 67,99	Calculé	Co 8,63	Pym 67,93
--------	---------	-----------	---------	---------	-----------

Poudre cristalline violet bleu, peu soluble dans l'acétone (solution bleue), insoluble dans le chloroforme, soluble dans l'alcool (solution rose à froid, bleue à chaud), et fondant vers 182°.

Par un épuisement répété à l'aide de toluène bouillant, cette substance perd 1 molécule de pyramidon en donnant le composé bleu gris CoBr_2Pym , fondant à 250° et analogue au composé CoCl_2Pym : nous l'affecterons par suite d'une constitution analogue, soit : $(\text{CoBr}_4)(\text{CoPym}_2)$.

Quant au complexe $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym}$, je n'ai pu déterminer sa constitution d'une manière complète.

Les solutions alcooliques étant roses (*), il est probable qu'elles contiennent le cobalt sous forme de sel normal (c'est-à-dire que le métal est tout entier dans le cathion). J'ai vérifié cette hypothèse par des mesures de transport tout à fait analogues(**) aux mesures déjà mentionnées (je ne répète pas le détail du mode opératoire). La perte à la cathode et pour 1 faraday étant 0,26 Co, on en déduit, par application de la formule (I) où l'on fait $a=c=0$, $n=0,51$.

D'autre part, l'anode ayant perdu 0,53 mol. pyramidon, l'application de la formule (II) où l'on fait $n=1/2$, $a=c=0$, et où il est logique de poser $\gamma=0$ (ce qui revient à supposer que le pym. n'entre pas dans la constitution de l'anion, supposition logique puisque nous avons ici un sel normal), donne $x=z=2$; les solutions alcooliques renferment donc le complexe $(\text{CoPym}_2)\text{Br}_2$.

Quant aux solutions acétoniques, il a été impossible d'y effectuer des mesures de transport à cause de la faible solubilité du complexe; j'ai essayé d'augmenter cette solubilité par addition d'un peu d'alcool, et ai opéré à chaud (de façon à supprimer toute existence de forme rose) : les résultats n'ont pas été constants, et je n'ai pu aboutir.

Cependant, il est curieux de rapprocher le comportement du complexe $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym}$, de celui de $(\text{ClO}_4)_2\text{Co} \cdot 4\text{Ant}$ que nous avons étudié dans le présent mémoire : tous les 2 donnent une solution alcoolique renfermant un sel normal : $(\text{CoPym}_2)\text{Br}_2$ pour le premier, $(\text{CoAnt}_6)(\text{ClO}_4)_2$ pour le second; la solution acétonique bleue du second renferme le complexe $(\text{CoAnt}_6)[\text{Co}(\text{ClO}_4)_4]$; par analogie, nous pouvons considérer que la solution acétonique de $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym}$ contient le complexe $(\text{CoBr}_4)(\text{CoPym}_2)$, d'autant plus que, nous avons mentionné, ci-dessus, l'isolement d'un tel complexe(***) : nous assistons donc, une fois de plus, au comportement d'un complexe solide, donnant en solution des ions dont la structure ne correspond pas à la composition du complexe solide, cette structure variant avec la nature du solvant employé : le cas est suffisamment répandu, pour ne pas s'y attacher plus.

Si nous revenons maintenant à l'étude du complexe solide $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym}$ (****), nous voyons qu'il est très avide d'eau; exposé dans une atmosphère humide, il absorbe 10,64 0/0 de son poids

(*) Les solutions alcooliques de CoCl_2Pym sont aussi roses en présence d'un fort excès de pyramidon.

(**) J'ai opéré à 10° sur des solutions à 10 0/0 de complexe.

(***) D'ailleurs, les solutions de CoBr_2Pym , et $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym}$ présentent les mêmes caractères, ce qui renforce beaucoup notre hypothèse.

(****) Ce complexe anhydre pourrait peut-être se formuler : $[\text{Co}^{\text{Pym}_2}_{\text{Br}_4}]$, (voy. perchlorates de Co et antipyrine).

d'eau (calculé : 10,52) en donnant le complexe rose : $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou mieux $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_4 \\ \text{Pym}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$; toutes les molécules d'eau font bien partie de l'ion complexe, car, par chauffage au-dessus de 80° , le complexe bleuit dès le début du départ de l'eau. Remarquons d'autre part la coordinence élevée du cobalt, fait que nous avons déjà observé à propos de $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_5 \\ \text{Ant}_2 \end{smallmatrix} \right] (\text{ClO}_4)_2$ dans le précédent mémoire et que nous allons observer dans le cas des bromures de cobalt et aminoantipyrine.

Rappelons également que, tandis que ce composé renferme l'ion $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Pym}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{smallmatrix} \right)^{++}$, l'iodure correspondant ne renferme que l'ion $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Pym}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{smallmatrix} \right)^{++}$. Nous y avons suffisamment insisté dans l'exposé théorique du début de ce mémoire, pour ne pas épiloguer plus longtemps sur cette question.

De la même façon que nous avons obtenu $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nous obtenons $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym} \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ par exposition de $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{Pym}$ aux vapeurs de pyridine, de couleur rose saumon clair.

Iodures de cobalt et pyramidon.

J'ai préparé une solution acétonique d'iodure de cobalt selon le mode indiqué à propos de l'iodure de cobalt antipyrine. Si nous dissolvons du pyramidon dans une telle solution, la liqueur bleue obtenue donne bientôt naissance à un précipité rose $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{Pym} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qu'on essore et lave à l'acétone.

Trouvé	Co	7,29	7,27	Pym	57,00	57,11	H ₂ O	4,49	4,47
Calculé	Co	7,25		Pym	57,09		H ₂ O	4,42	

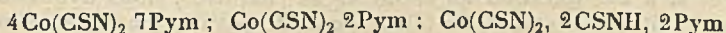
Poudre rose, insoluble dans l'acétone froide; à chaud, on obtient une solution olive; soluble en rouge dans l'alcool froid; dans l'alcool bouillant, la solution devient olive, puis violacée.

Par chauffage, le complexe $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{Pym}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{I}_2$ devient olive et anhydre vers 114° ; il fond peu au-dessus de cette température en donnant un liquide bleu foncé.

On peut dire, en ce qui le concerne, tout ce qui a été dit à propos du bromure; le toluène bouillant lui fait perdre du pyramidon beaucoup plus difficilement; on obtient ainsi une substance verte dont la composition se rapproche assez approximativement de CoI_2Pym .

Thiocyanates de cobalt et pyramidon.

J'ai obtenu les 3 complexes :



Martin (19), ajoutant une solution de thiocyanate alcalin à une

solution de sel de cobalt et de pyramidon a obtenu un précipité bleu gris dont il n'a pas cherché la composition.

Opérant dans des conditions identiques, et en milieu neutre, j'ai constaté que le précipité bleu devenait rapidement rose violacé, d'autant plus vite que le liquide est plus riche en pyramidon.

Le précipité rose violacé a la composition : $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{Pym}$.

Trouvé	Co 9,32	9,27	CSN 18,15	18,16	Pym 72,58	72,67
Calculé	Co 9,23		CSN 18,15		Pym 72,62	

Il peut s'écrire : $(\text{CoPym}_2)(\text{CSN})_2$.

Il est insoluble dans l'alcool froid, légèrement soluble en bleu dans l'alcool chaud, d'où il se dépose, par refroidissement, en petits cristaux rose violacé; soluble en bleu dans l'acétone; à son contact, le chloroforme se colore légèrement en bleu; mais à l'ébullition, il en dissout de notables quantités en se colorant en bleu; il fond à 220° en bleuissant; sous l'action des acides même faibles, il bleuit en donnant le composé $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{CSNH} \cdot 2 \text{Pym}$ dont il va être question.

En opérant dans les mêmes conditions que pour la préparation du complexe $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{Pym}$, mais en acidulant par l'acide acétique et ajoutant un excès de thiocyanate alcalin suffisant pour avoir une solution bleue à chaud, on obtient, par refroidissement, de fines aiguilles bleu vert de composition : $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{CSNH} \cdot 2 \text{Pym}$.

Trouvé	Co 7,84	CSN 30,74	Pym 61,38	Calculé	Co 7,80	CSN 30,72	Pym 61,48
--------	---------	-----------	-----------	---------	---------	-----------	-----------

Par analogie avec les complexes analogues obtenus avec le chlorure de cobalt, l'acide chlorhydrique et le pyramidon ou l'antipyrine, nous le formulerons $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$, ce qui en fait un cobaltotétrathiocyanate de pyramidon: notons qu'ici le pyramidon se comporte comme une monobase, tandis que dans le cobaltotétrachlorure $(\text{CoCl}_4)(\text{PymH}_2)$ il se comporte comme une dibase; ceci n'a rien d'étonnant, car le pyramidon ayant 2 fonctions basiques, mais dont l'une est beaucoup plus forte que l'autre, il peut se faire que la plus forte seulement de ces fonctions contribue à la formation de sels, alors que dans le cas d'acides forts, les 2 fonctions entreraient en jeu.

Notons que la formation de ce composé était déjà appliquée à la détection de faibles quantités de cobalt (39); dans le même but, Martini a utilisé la formation d'un complexe avec l'acridine (40) $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{CSNH} \cdot 2 \text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$, d'aspect (et probablement de constitution) absolument identiques.

Aiguilles bleu vert, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'acétone, un peu solubles dans le chloroforme contenant du pyramidon, fondant à 200°.

Revenons maintenant à l'étude du composé obtenu par Martini, dont il a été question au début de ce chapitre: nous avons dit qu'il était très instable, un faible excès de pyramidon le transformant aisément en composé rose; il n'est pas possible de l'essorer; je l'ai cependant isolé de la façon suivante: lorsque le précipité

s'est produit, je l'agite avec un peu d'éther; ce dernier, en se rassemblant, entraîne le précipité qui se trouve ainsi isolé de l'excès de pyramidon n'ayant pas réagi; la masse molle obtenue est lavée à l'éther, comprimée entre des feuilles de papier filtre et séchée à l'étuve, le tout très rapidement. On obtient ainsi une poudre légère, bleue, de composition $4 \text{ Co}(\text{CSN})_2 \cdot 7 \text{ Pym}$.

Les coefficients de cette formule sont assez bizarres; les analyses, effectuées soigneusement, concordent cependant. D'ailleurs, une autre série d'expériences est venue confirmer cette formule: le complexe $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$ bleuissant par chauffage, il était intéressant de chercher s'il ne donnait pas naissance à un 2^e complexe moins riche en pyramidon: effectivement, en épuisant $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$ par le toluène bouillant, il y a eu perte de pyramidon, et j'ai obtenu un 2^e complexe qui est précisément $4 \text{ Co}(\text{CSN})_2 \cdot 7 \text{ Pym}$.

Trouvé (1 ^{re} méthode)	Co 10,12	10,10	CSN 20,18	20,00	Pym 71,00
— (2 ^e méthode)	Co 10,11		CSN 20,00		Pym 70,82
Calculé	Co 10,15		CSN 19,96		Pym 68,89

Le complexe $4 \text{ Co}(\text{CSN})_2 \cdot 7 \text{ Pym}$ est une poudre bleue légère, très soluble dans l'acétone et le chloroforme. Si à la solution chloroformique bleue nous ajoutons du pyramidon, il se précipite le complexe $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$.

Si, à de l'acétone, nous ajoutons une grande quantité de $4 \text{ Co}(\text{CSN})_2 \cdot 7 \text{ Pym}$, il ne se dissout pas entièrement et le résidu est rose, donc constitué par le complexe $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$, c'est dire qu'aux concentrations en $\text{Co}(\text{CSN})_2$ et Pym contenus dans cette solution, la seule phase solide en équilibre (*) est $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$.

$\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$ se dissout également dans l'acétone, mais moins facilement, ce qui est aisé à comprendre, car dans le cas du premier complexe, le rapport Co/Pym est plus grand que dans le second, ce qui se traduit par une concentration plus forte en cobalt dans la solution en équilibre avec la phase solide, car, l'adjonction de pyramidon à la solution provoque une diminution de concentration du cobalt, par précipitation de $\text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 2 \text{ Pym}$ ainsi qu'on peut facilement s'en rendre compte.

Le comportement semblable de ces 2 complexes, qui se poursuit jusqu'à l'identité des points de fusion (preuve que le complexe rose se décompose bien en complexe bleu avant de fondre) nous pénètre du fait que, dans les 2 cas, leurs solutions contiennent les mêmes ions.

Nous allons donc effectuer des mesures de transport en solutions acétoniques bleues; nous prendrons pour cela le complexe bleu qui, ainsi qu'il a été dit, est plus soluble que l'autre.

Mode opératoire. — Intensité: voisine 4 millamp. Temps: 5 h. Poids Cu déposé: 18,2 mg. Opéré sans excès de Pym.

Analyse du compartiment cathodique. — Recueilli 10.337 mg. de liq. auxquels correspondent 812 mg. CSNAg. Primitivement, une prise de liq. a donné un poids de CSNAg, qui rapporté à 10.337 mg. se chiffre à 915,5 mg.

(*) Le système $\text{Co}(\text{CSN})_2$ -Pym-acétone forme un système trivariant lorsqu'il y a une phase solide.

La perte, en atomes de Co pour 1 faraday est donc :

$$\frac{(915,5 - 812) \times 31.800}{332 \times 1.000 \times 18,2} = 0,544.$$

En appliquant la formule (I), on trouve $a = 1,05 + 0,08 c = 1$ quel que soit c . Les résultats sont donc analogues à ceux obtenus précédemment pour les autres halogénures de cobalt et antipyrine (ou pyramidon). Le complexe existant en solution a donc la constitution $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{CoPym}_2)$, ce qui en fait un cobaltotétrathiocyanate de cobalt-dipyramidon.

En remplaçant dans la formule (I) a par sa valeur exacte, on obtient $n = 0,544$.

En conclusion, le complexe rose s'écrit $[\text{CoPym}_2](\text{CSN})_2$; les solutions acétoniques du complexe rose et du complexe bleu renferment le complexe $[\text{CoPym}_2][\text{Co}(\text{CSN})_4]$. Quant au complexe bleu, $4 \text{Co}(\text{CSN})_2 \cdot 7 \text{Pym}$, on peut le considérer comme une combinaison moléculaire $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{CoPym}_2)$, $6 (\text{CoPym}_2)(\text{CSN})_2$.

Chlorure de cobalt et aminoantipyrine : CoCl_2Am , ou mieux :
 $(\text{CoCl}_4)(\text{CoAm}_2)$.

La préparation est identique à celle du chlorure de cobalt et pyramidon.

Poudre cristalline bleu gris, peu soluble dans l'alcool et l'acétone.

Trouvé	Co 17,65	Am 61,30	Calculé	Co 17,71	Am 60,97
--------	----------	----------	---------	----------	----------

Chauffée, elle charbonne au-dessus de 190° ; le point de fusion instantanée se situe vers 216° .

Bromure de cobalt et amino antipyrine.

J'ai préparé la série $(\text{CoAm}_4)\text{Br}_2$; $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Am}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$; $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Am} \\ (\text{H}_2\text{O})_6 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_2$.

1° Dissoudre 5 g. de bromure de cobalt cristallisé dans un peu d'acétone, puis délayer dans la solution bleu foncé obtenue, 20 g. d'aminopyrine; il apparaît presque immédiatement, au début, un précipité bleu qui se redissout vite et est remplacé par un précipité saumon, que l'on essore et lave à l'acétone; le corps obtenu se formule : $\text{CoBr}_2 \cdot 4 \text{Am}$, ou $(\text{CoAm}_4)\text{Br}_2$.

Trouvé	Co 5,70	5,75	Am 78,60	78,58	Calculé	Co 5,72	Am 78,67
--------	---------	------	----------	-------	---------	---------	----------

Poudre cristalline légère, saumon, insoluble dans l'acétone froide, soluble dans l'alcool froid en rose orange (couleur des complexes de cobalt et aminoantipyrine); la solution alcoolique paraît presque incolore à l'ébullition: il se forme sans doute partiellement un complexe vert bleu et la superposition des 2 couleurs donne une résultante peu colorée; elle fond à 189° en un liquide bleu.

On notera la forte coordinence du cobalt (chaque molécule d'aminopyridine étant bicoordinée); j'ai recherché si toutes les molécules de base étaient fixées aussi solidement les unes que les autres au cobalt: pour cela, j'ai traité le complexe à plusieurs reprises par le toluène bouillant, selon un mode déjà indiqué; après un traitement prolongé, le produit est devenu très légèrement verdâtre, mais n'a cédé au toluène que des quantités insignifiantes de base: de même, les indices recueillis au cours du chauffage du complexe jusqu'à son point de fusion, permettent de rejeter l'hypothèse d'une décomposition par la chaleur; il semble donc bien établi que les 4 molécules d'aminopyridine jouent le même rôle.

2° La formation transitoire d'un précipité bleu lors de la préparation du complexe précédent, faisait pressentir l'existence d'autres composés intermédiaires.

En versant une solution saturée, dans l'acétone anhydre, de 10 g. d'aminopyridine, dans une solution saturée, dans l'acétone anhydre, de 22 g. de bromure de cobalt anhydre, on obtient un précipité bleu gris qui, essoré avec rentrée d'air sec, et lavé avec quelques gouttes d'acétone, répond à la formule CoBr_2Am .

Trouvé	Co	13,98	13,99	Am	47,93	47,93	Calculé	Co	13,97	Am	47,98
--------	----	-------	-------	----	-------	-------	---------	----	-------	----	-------

Poudre bleu terne, peu soluble dans l'acétone en vert clair, peu soluble dans l'alcool froid en rose, bleuissant à l'ébullition.

Ce produit est avide d'eau: il absorbe l'eau atmosphérique en donnant une poudre rose, qui d'ailleurs reperd facilement son eau par chauffage au-dessus de 55°. La combinaison rose ainsi obtenue, séchée une nuit sur chlorure de calcium renferme 20,82 0/0 d'eau

(calculé: 20,41) et répond donc à la constitution $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{H}_2\text{O})_6 \\ \text{Am} \end{matrix} \right] \text{Br}_2$; quant au complexe bleu anhydre CoBr_2Am , on doit le formuler, par analogie avec le complexe de pyridon $(\text{CoBr}_4)(\text{CoAm}_2)$.

3° L'existence de CoBr_2Am et $\text{CoBr}_2 \cdot 4 \text{Am}$ incitait à rechercher s'il n'existe pas de composé intermédiaire entre ces 2 complexes.

En opérant comme précédemment, mais en employant 5 g. de bromure de cobalt pour 10 g. d'aminopyridine, j'ai obtenu le composé $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{Am}$.

Trouvé	Co	9,47	9,49	Am	64,83	64,76	Calculé	Co	9,44	Am	64,85
--------	----	------	------	----	-------	-------	---------	----	------	----	-------

Poudre gris bleu; ses caractères de solubilité sont assez identiques à ceux de la substance précédente; elle fond à 166° en donnant un liquide bleu foncé, puis un solide gris verdâtre.

Ce produit, comme le précédent, absorbe la vapeur d'eau en donnant une poudre saumon clair, qui, d'ailleurs, reperd facilement son eau par chauffage au-dessus de 65°.

La combinaison ainsi obtenue, séchée une nuit sur chlorure de calcium, renferme 10,46 0/0 d'eau (calculé: 10,35) et répond donc à

la constitution $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{H}_2\text{O})_4 \\ \text{Am}_2 \end{matrix} \right] \text{Br}_2$.

Iodures de cobalt et aminoantipyrine.

En traitant une solution acétonique d'iodure de cobalt (préparée comme il a déjà été dit), par un excès d'aminantipyrine, il y a formation d'un précipité rose saumon et prise en masse : j'avais cru dans ces conditions obtenir un complexe analogue à $\text{CoBr}_2 \cdot 4 \text{Am}$. En réalité, le produit obtenu répond à la formule $\text{CoI}_2 \cdot 2 \text{AmH}_2\text{O}$.

Trouvé	Co 7,89	7,91	Am 54,49	59,69	H_2O 2,40	2,78
Calculé	Co 8,02		Am 54,96		H_2O 2,44	

Les analyses montrent que le produit est difficile à obtenir à un état de pureté convenable : il est nécessaire d'employer un excès de base sans quoi on obtient une certaine proportion de corps moins riche en aminoantipyrine ; on s'aperçoit de la présence d'une telle impureté à ce que le produit devient gris verdâtre ou gris bleu par chauffage.

Poudre rose saumon, perdant sa molécule d'eau par chauffage vers 120° , sans changer sensiblement d'aspect ; elle fond en se décomposant à 236° .

Soluble en rose orangé dans l'alcool à chaud, peu soluble à froid.

J'ai essayé de préparer un iodure moins riche en aminoantipyrine en traitant cette base par un excès de solution concentrée d'iodure de cobalt : j'ai obtenu des précipités bleu devenant roses au contact de traces d'eau ; les analyses de tels composés ne se sont pas montrées satisfaisantes, aussi n'en sera-t-il pas davantage question ; cependant, il ne fait pas de doute qu'ils soient de même nature que les bromures précédemment étudiés.

Retenons de tout cela que le bromure de cobalt fixe au plus 4 molécules de base, tandis que l'iodure fixe au plus 2 molécules de base et une molécule d'eau : c'est là un fait assez curieux dont il a été donné une explication dans la première partie de ce mémoire.

Thiocyanates de cobalt et aminoantipyrine.

Les faits observés en ce qui concerne le thiocyanate de cobalt et le pyramidon, se reproduisent avec l'aminantipyrine ; à cause de cette identité, l'étude n'en a pas été poussée plus avant. La combinaison qui est stable en milieu neutre se formule $(\text{CoAm}_2)(\text{CSN})_2$.

Trouvé	Co 10,10	Am 70,03	Calculé	Co 10,15	Am 69,80
--------	----------	----------	---------	----------	----------

Poudre rose violacé, ayant les mêmes propriétés que la combinaison correspondante du pyramidon, mais moins soluble dans les divers solvants. Elle fond à 247° .

III. *Complexes de nickel.*

Les complexes de cobalt dans lesquels le cobalt entre en partie ou en totalité dans un anion complexe (autrement dit les sels bleus) n'ont pu être reproduits dans le cas du nickel. Je ne prétend pas

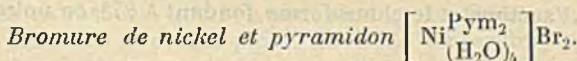
qu'il soit impossible de les obtenir, mais il nous faut constater qu'ils sont beaucoup moins stables, puisque je n'ai pu les obtenir, malgré la diversité des moyens employés.

Les halogénures de nickel et antipyrine n'ont pu être obtenus : l'évaporation des solutions d'halogénures de nickel auxquelles j'avais ajouté de l'antipyrine, donne des masses vertes déliquescents desquelles je n'ai rien isolé de défini.

J'ai essayé de préparer un complexe de nickel analogue au cobaltchlorure de pyramidon en faisant barboter du gaz chlorhydrique anhydre dans une solution de pyramidon et de chlorure de nickel : j'ai obtenu un précipité jaunâtre peu abondant, s'essorant mal, très déliquescant, virant au vert, au bout de peu de temps, et dont la composition ne correspond à rien de défini.

Chlorure de nickel et pyramidon.

En dissolvant du pyramidon dans une solution concentrée de chlorure de nickel, puis abandonnant à l'évaporation, on voit apparaître des filaments blanchâtres, qui se développent ; finalement, la liqueur se prend en masse blanche, légèrement verdâtre, gélatineuse, qui s'essore difficilement et se dissout aisément dans l'eau. Séchée sur chlorure de calcium, elle donne une masse amorphe vert clair qui, chauffée à l'étuve vers 120°, perd 12 à 16 0/0, d'eau en produisant une poudre gris verdâtre qui, soumise à l'analyse, présente une composition variant entre NiCl_2Pym et $\text{NiCl}_2,1,5\text{Pym}$.

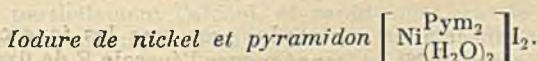


Le mélange des solutions acétoniques des 2 constituants donne un composé analogue à celui obtenu à partir du cobalt.

Trouvé Ni 7,77 Pym 61,40 H₂O 9,53 Calculé Ni 7,81 Pym 61,45 H₂O 9,53

Poudre cristalline vert clair, très peu soluble dans l'alcool, pratiquement insoluble dans l'acétone ; elle perd son eau à 119°, en donnant le sel anhydre $(\text{NiPym}_2)\text{Br}_2$ jaune vif, qui fond, en carbonnant à 248°.

Les extractions au toluène bouillant n'enlèvent pas de pyramidon, contrairement à ce qui se produit pour le sel correspondant de cobalt.



J'ai indiqué, à propos de l'iodure de cobalt et antipyrine, les difficultés qu'il y avait à se procurer rapidement une solution d'iodure de cobalt : il en est de même en ce qui concerne l'iodure de nickel. Voici à cet effet un procédé rapide dont je me suis servi on pulvérise finement et mélange intimement 12 g. de nitrate de

nickel cristallisé et 20 g. d'iodure de potassium, on humecte le tout avec un peu d'acétone de façon à obtenir une bouillie que l'on agite énergiquement. Au bout de 20 minutes, la masse rougeâtre obtenue est épuisée par le moins d'alcool possible; la solution filtrée est traitée par 10 g. de pyramidon en poudre que l'on y dissout rapidement; bientôt, dans la liqueur jaune vert, apparaît un précipité vert clair qu'on essore et sèche; il a la composition : $\text{NiI}_2 \cdot 2\text{Pym} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Trouvé Ni 7,24 Pym 57,16 H_2O 4,39 Calculé Ni 7,25 Pym 57,08 H_2O 4,42

Poudre cristalline vert clair, très peu soluble dans l'alcool et l'acétone, soluble dans l'alcool chaud en vert jaune: à 110° , elle perd son eau et devient anhydre et rouge brique; le produit devient rouge très foncé et visqueux au-dessus de 157° . Le sel anhydre se réhydrate très facilement.

Thiocyanate de nickel et pyramidon (NiPym_2)(CSN_2).

En opérant comme pour les thiocyanate de cobalt et pyranidon, on obtient, quelles que soient les conditions (*), un précipité vert clair soluble à chaud et cristallisant par refroidissement en fines aiguilles.

Trouvé Ni 9,27 CSN 17,95 Pym 72,75 Calculé Ni 9,29 CSN 18,13 Pym 72,55

Petites aiguilles vert clair très peu solubles dans l'alcool froid ou chaud, l'acétone et le chloroforme, fondant à 273° en noircissant.

Bromure de nickel et aminoantipyrine (NiAm_4) Br_2 .

Ce complexe s'obtient facilement par mélange des solutions acétoniques des 2 constituants.

Trouvé Ni 5,69 Am 78,65 Calculé Ni 5,72 Am 78,67

Cette combinaison est donc analogue à celle de cobalt. Poudre cristalline vert très clair, jaunissant après une longue exposition à l'air, peu soluble dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme; elle fond en charbonnant à 251° .

IV. Complexes de manganèse.

L'ion manganèse a un rayon plus gros que les ions cobalt ou nickel (0,85 contre 0,76), en conséquence l'énergie F de fixation des dipôles décroîtra, de même que le terme U_E , mais F décroîtra plus vite que U_E ainsi que nous l'avons montré au début de ce mémoire. En conséquence, il faudra s'attendre pour les chlorures et bromures

(*) En particulier, et conformément à ce qui a été dit au début de ce chapitre, je n'ai pu obtenir de composé analogue à $[\text{Co}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$.

à une coordinence inférieure, ou au plus égale à celle des mêmes halogénures de cobalt; il n'en est pas de même en ce qui concerne les iodures et thiocyanates: pour ces séries, le terme U_p , très important en ce qui concerne le cobalt, est presque négligeable en ce qui concerne le manganèse, car ce terme décroît très vite lorsque croît le rayon ionique: il se peut donc que la quantité Q ne soit pas inférieure pour le Mn à la valeur qu'elle atteint pour Co et Ni: il ne faudra donc pas s'étonner si les iodures de Mn adoptent une coordinence égale ou supérieure à celle des composés correspondants de Co et Ni.

Effectivement, si aux complexes $\left[\text{Ni} \begin{matrix} (\text{H}_2\text{O})_4 \\ \text{Pym}_2 \end{matrix} \right] \text{Br}_2$, $(\text{Ni Am}_4) \text{Br}_2$, correspondent les complexes de coordinence inférieure: $(\text{Mn Pym}_2) \text{Br}_2$, $\left[\text{Mn} \begin{matrix} (\text{H}_2\text{O})_4 \\ \text{Am}_2 \end{matrix} \right] \text{Br}_2$, j'ai préparé les iodures de coordinence élevée: $(\text{Mn Ant}_6) \text{I}_2$ et $\left[\text{Mn} \begin{matrix} \text{Pym}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{matrix} \right] \text{I}_2$. Le lecteur se rapportera aux considérations théoriques du 1^{er} paragraphe pour plus de détails.

Chlorure de manganèse et antipyrine $(\text{Mn Ant}_2) \text{Cl}_2$.

Dans 60 cm³ d'alcool amylique, dissoudre 25 g. d'antipyrine, puis dissoudre à l'ébullition 15 g. de chlorure de manganèse préalablement déshydraté à l'étuve. Séparer, s'il y a lieu, le chlorure de manganèse non dissous. Laisser refroidir. Au bout de 1 jour, apparaissent, au milieu d'un dépôt blanc rosé plastique, des plaques blanc jaunâtre de la combinaison cherchée, formée de fines aiguilles groupées en rosaces, que l'on peut séparer du dépôt mou environnant en les triant avec une pince. Le dépôt accessoire, qui est très abondant, peut être soumis à de nouvelles cristallisations. La combinaison est pressée sur des feuilles de papier filtre.

Trouvé Mn 10,99 11,02 Ant 71,71 71,84 Calculé Mn 10,93 Ant 71,9

Plaques blanc jaunâtre formées d'aiguilles groupées en rosaces, peu solubles dans l'alcool et l'acétone, fondant à 133°.

Bromure de manganèse et antipyrine $(\text{Mn Ant}_2) \text{Br}_2$.

Dans 60 cm³ d'alcool absolu, dissoudre 35 g. d'antipyrine et 25 g. de bromure de manganèse préalablement déshydraté à l'étuve et chauffer. Généralement la cristallisation se produit par refroidissement, en l'amorçant au besoin. Dans le cas contraire, il faut évaporer partiellement l'alcool, et rapidement, car le liquide ne tarde pas à brunir par exposition à l'air. J'ai fait plusieurs essais, et dans tous les cas la poudre cristalline obtenue renfermant un léger excès d'antipyrine, 2 recristallisations sont nécessaires pour l'en débarrasser, et comme la solubilité du complexe dans l'alcool est notable, le rendement est mauvais.

Trouvé Mn 9,23 9,20 Ant 63,70 63,42 Calculé Mn 9,32 Ant 63,72

Poudre blanc jaunâtre, soluble dans l'alcool et l'acétone, se décomposant à partir de 110° en brunissant, et fondant à 140°.

Iodures de manganèse et antipyrine.

1. A une solution concentrée de nitrate de manganèse, ajouter de l'iodure d'ammonium cristallisé, puis un excès d'antipyrine, en chauffant pour activer la dissolution, et ajoutant 2 ou 3 cristaux d'hyposulfite de sodium (jusqu'à décoloration de la liqueur) pour éliminer l'iode qui pourrait se produire et dont de petites quantités favoriseraient la décomposition du complexe.

Abandonner le tout une nuit : le lendemain, les cristaux qui tapissent les parois du vase, et qui renferment la combinaison cherchée avec un petit excès d'antipyrine, sont recristallisés dans une très petite quantité d'eau chaude à laquelle on a ajouté un cristal d'hyposulfite de sodium. On obtient ainsi le sel $(\text{MnAnt}_6)\text{I}_2$.

Trouvé Mn 3,85 3,83 Ant 78,30 78,31 Calculé Mn 3,82 Ant 78,50

Cristaux bien formés, assez gros, ce qui est rare dans ce genre de complexe, peu solubles dans l'alcool et l'acétone, solubles dans le chloroforme, fondant à 171°, et jaunissant légèrement au bout d'un certain temps.

Remarquons que dans ce iodure, le métal atteint une coordination de 6, chose qui n'a été constatée jusqu'ici que dans certains iodures de terres rares.

2. En opérant dans des conditions semblables, mais sans excès d'antipyrine, j'ai obtenu une poudre d'un blanc pur lorsqu'elle vient d'être essorée, mais jaunissant très rapidement, surtout au contact de l'air. Elle est très altérable également à l'humidité, et répond à la composition $\text{MnI}_2 2\text{Ant}$.

Trouvé Mn 8,22 Ant 52,09 Calculé Mn 8,03 Ant 54,89

Les analyses ne sont guère satisfaisantes : la combinaison est difficile à reproduire et à analyser à cause de sa grande altérabilité.

Thiocyanate de manganèse et antipyrine $(\text{MnAnt}_2)(\text{CSN})_2$.

Dans une solution concentrée de nitrate de manganèse, je dissous de l'antipyrine, puis ajoute une solution de thiocyanate d'ammonium ; les premières gouttes produisent un précipité se redissolvant par agitation, mais si l'on continue l'addition, un précipité abondant se forme : il est mou, mais durcit au bout de quelques heures et devient cristallin ; dans ce cas, comme dans celui du bromure, il renferme un léger excès d'antipyrine dont on le débarrasse par recristallisation dans l'eau à l'abri de l'air.

Trouvé Mn 9,98 9,96 Ant 68,79 68,72 Calculé Mn 10,05 Ant 68,73

Masses rosacées jaunâtres, blanc pur lorsqu'il est en poudre.

Soluble dans l'alcool et l'acétone : ces solutions brunissent à l'air. Il dévient mou et commence à se décomposer au-dessus de 115°.

Chlorure de manganèse et pyramidon (MnPym₂)Cl₂.

Le mode opératoire est le même qu'avec l'antipyrine, mais ici la cristallisation est plus facile, et le rendement meilleur. Par refroidissement, on obtient un dépôt cristallin blanc que l'on essore et lave à l'alcool amylique.

Trouvé Mn 9,34 Pym 78,62 Calculé Mn 9,32 Pym 78,65

Poudre cristalline blanche, un peu soluble dans l'acétone, soluble dans l'alcool et le chloroforme, fondant à 166°.

J'ai voulu vérifier sa constitution de sel normal par des mesures de transport.

Mode opératoire. — Intensité : voisine de 2,5 mill./amp. Temps : 4 heures. Poids Cu déposé, 9,8 mg.

Analyse du compartiment cathodique. — Recueilli 10.044 mg. de liq. renferment une quantité de manganèse correspondant à 307,5 mg. de sulfate de manganèse.

Primitivement, à 10.044 mg. de liq. correspondaient 319 mg. de SO₄Mn.

La perte, en atomes de Mn pour un faraday, sera donc :

$$\frac{(319 - 307,5) \times 31.800}{151 \times 1.000 \times 9,7} = 0,348;$$

La formule (I) dans laquelle on fait $n=0,53$ donne alors : $a=0,475c - 0,06$.

Analyse du compartiment anodique. — Recueilli 10.036 mg. de liquide renfermant 978,7 mg. de pyramidon; primitivement, la même quantité de liquide contenait 1.015 mg. de pyramidon.

La perte, en molécule de pyramidon, pour 1 faraday, se chiffre à :

$$\frac{(1.015 - 978,7) \times 9,8}{232 \times 1.000 \times 31.800} = 0,507.$$

L'application de la formule (II) donne, en faisant $u=0,507$ et $n=0,53$.

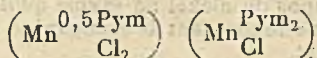
$$y = 2(a + 1) \times 0,47 - 0,507(2 - c).$$

$$\text{Si } c = 0, \quad a = 0 \quad y = -0,07 = 0.$$

$$\text{Si } c = 1, \quad a = 0,41 = 0,5 \quad y = 0,90 = 1.$$

Dans le 1^{er} cas, le complexe s'écrira (MnPym₂)Cl₂.

Dans le même cas, le complexe s'écrira :



Nous voyons que la 2^e formule, et toutes les formules obtenus en prenant des valeurs de c différentes de o conduisent à des absurdités.

Le complexe a donc bien la structure d'un sel normal, soit : $(\text{MnPy}_2)\text{Cl}_2$.

En faisant alors, dans la formule (1) $a = c = o \varphi = 0,248$, on obtient : $n = 0,496$.

La mobilité du cation $(\text{MnPy}_2)^{++}$ étant supposée égale à 21,4, on en déduit la mobilité de l'anion Cl^- , soit : 21,1, alors que Walden indique 21,2. La concordance est parfaite, si l'on considère le degré de précision des mesures.

Bromure de manganèse et pyramidon $(\text{MnPy}_2)\text{Br}_2$.

Cette combinaison précipite très facilement par mélange des solutions acétoniques concentrées des constituants.

Trouvé	Mn 8,08	Py 68,41	Calculé	Mn 8,10	Py 68,34
--------	---------	----------	---------	---------	----------

Poudre blanc rosé, beaucoup plus stable que la combinaison analogue d'antipyrine, peu soluble dans l'alcool et l'acétone, fondant à 192° ; brunit à 187°.

Iodure de manganèse et pyramidon $\left[\text{Mn} \begin{matrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{Py}_2 \end{matrix} \right] \text{I}_2$.

S'obtient de la même façon que l'iodure de manganèse et antipyrine.

Trouvé	Mn 6,94	7,00	Py 57,37	56,90	I 31,11	31,00
Calculé	Mn 6,80		Py 57,28		I 31,35	

Combinaison peu stable, jaunissant facilement par action de l'air et de la lumière ; fond et devient brunâtre au-dessus de 115°.

Thiocyanate de manganèse et pyramidon (*) $[\text{MnPy}_2](\text{CSN})_2$.

A une solution concentrée de nitrate de manganèse, ajouter du pyramidon, dont on facilitera la dissolution par addition de quelques gouttes d'acide acétique ; ajouter une solution concentrée de thiocyanate d'ammonium ; s'il se produit un précipité, l'essorer en le lavant avec très peu d'eau ; s'il ne se forme pas de précipité, abandonner une nuit : le lendemain, le fond du vase est tapissé de fines aiguilles que l'on essore et sèche à l'étuve.

Trouvé	Mn 8,65	Py 73,00	Calculé	Mn 8,66	Py 73,07
--------	---------	----------	---------	---------	----------

Fines aiguilles d'un blanc pur, peu solubles dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme, fondant à 199°.

(*) En ce qui concerne les complexes du manganèse, je répète ici la remarque faite à propos du nickel : à savoir qu'il n'a pas été possible d'obtenir de complexe renfermant le manganèse dans l'anion, totalement ou partiellement.

Bromure de manganèse et aminoantipyrine $\left[\text{Mn}^{\text{Am}_2}(\text{H}_2\text{O})_4 \right] \text{Br}_2$.

Dans une solution acétonique de bromure de manganèse, délayer un excès d'antipyrine en poudre : la base se dissout, puis il précipite peu après une poudre blanche qu'on essore et lave à l'acétone.

Trouvé	Mn	7,97	Am	58,49	H ₂ O	10,30
Calculé	Mn	7,93	Am	58,58	H ₂ O	10,38

Poudre cristalline blanche, soluble dans l'alcool et le chloroforme. Elle perd son eau vers 105°, en se colorant en jaune brun, à cause d'une destruction partielle de l'antipyrine entrant dans sa constitution.

Notons que sa formule diffère profondément de celles des combinaisons de cobalt et nickel; nous avons donné une explication de ce fait.

V. Complexes de cadmium.

Les considérations du début de ce mémoire nous font prévoir que, dans le cas du cadmium, la coordinence des complexes tend à diminuer : c'est ainsi que, si j'ai préparé des complexes à 2 molécules de pyrimidon, tel $(\text{CdPym}_2)\text{Cl}_2$, il en existe également 1 molécule : tel $(\text{CdPym})\text{Cl}_2$.

Contrairement à ce qui a lieu pour le manganèse et le nickel, le cadmium tend à former des anions complexes; j'ai obtenu des cadmiobromures, des cadmiiodures de pyrimidon, mais non pas de cadmichlorures ni de cadmithiocyanates.

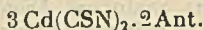
Notons enfin que l'étude des complexes cadmiques a abouti à une application analytique intéressante, concernant le dosage de faibles quantités de cadmium, que j'ai développé dans le premier de cette série de mémoires.

Halogénures de cadmium et antipyrine.

Ils précipitent facilement par mélange des solutions concentrées de leurs constituants; ils ont été préparés par Schuyten; nous renvoyons, pour plus de détails, au mémoire de cet auteur (32).

J'ai préparé le thiocyanate de cadmium et antipyrine, que cet auteur n'a pas étudié : dans une solution chaude concentrée de chlorure de cadmium, et d'antipyrine, verser une solution concentrée de thiocyanate d'ammonium, et laisser refroidir. Au bout de 2 jours, le fond du récipient est tapissé par une croûte cristalline légèrement jaunâtre (si le thiocyanate est employé en trop grand excès, il ne se dépose rien).

Les combinaisons d'halogénures de cadmium et d'antipyrine répondaient toutes aux formules : $\text{CdX}_2 \cdot 2\text{Ant}$. Le complexe thiocyanique répond au contraire à la formule inattendue :



Trouvé	Cd 31,71	31,73	CSN 32,90	33,02	Ant 35,40	35,32
Calculé	Cd 31,69		CSN 32,83		Ant 35,47	

Il fond à 219°.

Chlorures de cadmium et pyramidon $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Pym}$ (*)
 $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{Pym}$ (*)

Si l'on n'observe pas certaines précautions dans la préparation des combinaisons d'halogénures de cadmium et de pyramidon, on s'expose à obtenir des complexes de composition variable suivant le mode opératoire, et qui sont des mélanges. Quelques auteurs (18) ont mentionné la formation de tels complexes, mais ils se sont souvent bornés à constater leur existence sans déterminer leur composition, ils n'ont pas cherché si cette composition pouvait varier avec le mode opératoire. Le présent chapitre a pour but d'éclaircir ces divers points :

1° Si, à une solution aqueuse concentrée de chlorure de cadmium, on ajoute du pyramidon, dissous dans l'acide acétique à 40 0/0 en quantité juste suffisante pour dissoudre ce pyramidon, dont la quantité employée doit être à peu près le 1/3 de celle qui serait nécessaire pour réagir complètement sur le sel de cadmium, la solution, claire d'abord, donne bientôt naissance à un précipité blanc, cristallin et granulé, sépoudant à la formule $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Pym}$.

Trouvé	Cd 26,89	26,87	Cl 17,03	17,02	Pym 56,00	56,27
Calculé	Cd 26,93		Cl 17,10		Pym 55,97	

Poudre cristalline blanche, fondant à 274°, en charbonnant ensuite, soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool et l'acétone chauds.

2° Dans une solution aqueuse concentrée de chlorure de cadmium, ajouter du pyramidon en poudre en excès (environ 4 fois la quantité qui serait nécessaire pour réagir entièrement sur le sel de cadmium), puis verser de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la dissolution du pyramidon soit totale. Abandonné à lui-même, le liquide ne dépose rien, mais si l'on y dissout des cristaux d'acétate d'ammonium, il ne tarde pas à se former un précipité cristallin, d'aspect analogue au précédent, mais de composition :

$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{Pym}$.

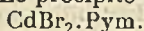
Trouvé	Cd 17,34	17,37	Cl 10,95	10,93	Pym 71,94	71,77
Calculé	Cd 17,31		Cl 10,97		Pym 71,70	

Poudre cristalline légère, fond à 171° en donnant la combinaison précédente, un peu soluble dans l'acétone, assez soluble dans l'alcool chaud.

(*) Quelque temps après l'achèvement de ce travail, j'ai trouvé tout à fait par hasard, en lisant les Comptes-rendus du 10^e Congrès International de Chimie, que M. Fusaroli avait préparé (par une méthode un peu différente de la mienne) et analysé, les composés $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Pym}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{Pym}$, ainsi que les combinaisons analogues bromées et iodées (41). Nous reconnaissons à cet auteur la priorité de leur découverte.

Bromures de cadmium et pyramidon $\text{CdBr}_2 \cdot \text{Pym}$
 $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{Pym}$

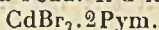
1° Dans une solution aqueuse concentrée de sulfate de cadmium et bromure de potassium, verser, en agitant, une solution aqueuse concentrée et froide de pyramidon. On arrêtera l'addition de pyramidon lorsqu'on aura obtenu environ 2 g. de précipité, qu'on essorera et lavera à l'eau. Le précipité a la composition :



Trouvé	Cd 22,16	22,18	Pym 47,52	47,64	Calculé	Cd 22,22	Pym 46,04
--------	----------	-------	-----------	-------	---------	----------	-----------

Cette combinaison est très peu soluble dans l'alcool et l'acétone; elle fond à 263°.

2° Dans une solution aqueuse froide et saturée de pyramidon, dissoudre un peu de cadmium (on emploiera par exemple 2 g. de SO_4Cd , 8/3 H_2O pour 12 g. de pyramidon), ajouter, en agitant, une solution concentrée de bromure de potassium en s'arrêtant à peu près lorsque les 2/3 du cadmium seront précipités. Le précipité obtenu est essoré et lavé à l'eau. Il a la composition :



Trouvé	Cd 15,18	15,16	Pym 63,17	63,17	Calculé	Cd 15,21	Pym 63,05
--------	----------	-------	-----------	-------	---------	----------	-----------

Poudre blanche, légère, fondant à 186°, en se décomposant, assez soluble dans l'alcool et l'acétone.

3° Dans une solution aqueuse étendue de sulfate de cadmium, ajouter du pyramidon en poudre, puis verser de l'acide acétique jusqu'à dissolution du pyramidon. Verser dans la liqueur obtenue une solution de bromure de potassium : il se forme un abondant précipité blanc qu'on peut faire recristalliser dans l'eau chaude en fines aiguilles, fondant à 204°, de composition $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{HBr} \cdot 2\text{Pym}$, ou mieux $(\text{CdBr}_4)(\text{PymH})_2$.

Trouvé	Cd 12,49	Br 33,68	Pym 51,82
Calculé	Cd 12,48	Br 33,67	Pym 51,84

Iodures de cadmium et pyramidon.

Une étude détaillée, en vue des applications analytiques, en a été faite dans le premier mémoire : le lecteur voudra bien s'y reporter.

Thiocyanates de cadmium et pyramidon.

Les 2 combinaisons $\text{Cd}(\text{CSN})_2\text{Pym}$ et $\text{Cd}(\text{CSN})_2 \cdot 2\text{Pym}$ se préparent comme les bromures correspondants, en remplaçant le bromure de potassium par le thiocyanate; je n'ai pu obtenir de cadmithiocyanate de pyramidon.

Ce sont des poudres blanches, peu solubles dans l'acétone et l'alcool; la 2° est peu soluble dans l'alcool chaud; elles fondent respectivement à 237° et 204°.

Trouvé	CSN 25,36	25,39	Pym 50,41	50,47	} Cd (CSN) ₂ Pym
Calculé	CSN 25,21		Pym 50,43		
Trouvé	CSN 16,80	16,92	Pym 67,00	56,90	} Cd (CSN) ₂ 2Pym
Calculé	CSN 16,76		Pym 67,06		

Constitution de ces complexes. — Elle n'a pu être établie par des mesures de transport, parce que leur faible solubilité s'y oppose. J'ai eu recours à des mesures de conductibilité dans l'alcool. On remarquera leur faible conductibilité due fort probablement à une ionisation faible; nous reviendrons sur ce point dans le dernier mémoire, à propos des halogénures doubles de cadmium et cobalt.

Voici les résultats obtenus à 17°, température à laquelle la solubilité maxima de ces complexes se situe aux environs de 4 millimolécules par litre.

		Concentration											
en		millimolécules par litre		0,4	0,8	1,2	1,6	2,2	2,7	3,2	3,9	4,2	
10 ₃ × conductibilité	CdCl ₂ 2Pym.....					1,13	1,42	1,84	2,11	2,42		2,88	
	CdBr ₂ 2Pym.....	0,42	0,78	1,11	1,39	1,79	2,08						
	Cdi ₂ 2Pym.....	0,41	0,75	1,04	1,32	1,68	1,98	2,27				2,78	
	CdCl ₂ Pym.....	0,41	0,72	1,01	1,28	1,70	2,01	2,31				2,82	
	CdCl ₂ 2 Ant.....	0,41	0,72	1,02	1,28	1,69	2,02	2,33				2,84	
	CdBr ₂ Pym.....		0,31	0,30	0,66	0,88	1,07	1,23	1,44				
	Cdi ₂ Pym.....		0,29	0,27	0,64	0,89	1,10	1,27	1,48				
	CdBr ₂ 2 Ant.....		0,30	0,38	0,66	0,59	1,07	1,22	1,43				
	Cdi ₂ 2 Ant.....				0,23	0,33	0,48	0,60	0,71	0,71			

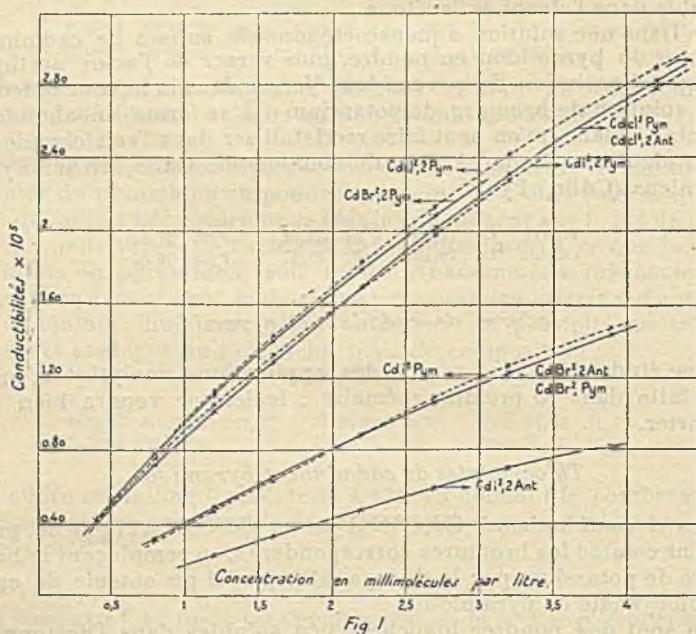
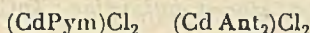


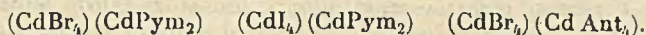
Fig 1

Il apparaît que tous les complexes se rangent en 3 séries nettement différentes.

1° La 1^{re} série, dont les conductibilités sont les plus élevées, renferme en particulier les sels à 2 molécules de pyramidon : dans le cours de notre étude, nous avons vu que, pour des considérations d'ordre stérique, un atome métallique ne pouvait s'entourer de plus de 2 molécules de pyramidon : ces complexes répondent donc à la formule de constitution $(\text{CdPym})_2\text{X}_2$. Les conductibilités des autres complexes de cette série étant identiques, ils ont probablement la même constitution de sels normaux, soit :



2° Dans la 2^e série, les conductibilités sont sensiblement la moitié de ce qu'elles sont dans la première. On en conclut que l'ionisation de ces complexes, dans l'alcool, donne moitié moins d'ions, par atome de cadmium, que celle des composés de la série précédente. Les formules suivantes rendent compte de ce fait :



Ces formules sont en accord, avec l'existence d'anions complexes $(\text{CdBr}_4)^{--}$ et $(\text{CdI}_4)^{--}$ dans les sels tels que : $(\text{CdBr}_4)(\text{PymH})_2$ et $(\text{CdI}_4)(\text{PymH})_2$.

On notera, de même, que cette série ne renferme pas de composé chloré, en accord également avec le fait que je n'ai pas pu obtenir de sel tel que $(\text{CdCl}_4)(\text{PymH})_2$.

3° Dans la 3^e série, qui ne comprend que le composé $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{Ant}$, les conductibilités sont moitié moindres que dans la série précédente : ce complexe émet donc très peu d'ions en solution alcoolique : je n'ai pu expliquer pourquoi cette conductibilité est si faible, alors que j'espérais obtenir une valeur de même ordre que pour $\text{CdI}_2 \cdot \text{Pym}$.

VI. Complexes de zinc et antipyrine.

Leur étude ne s'est pas révélée aussi intéressante que celle des complexes d'autres métaux. Les relations entre le rayon de l'ion Zn^{++} et leur coordinence n'ont pu être clairement définies : évidemment leur coordinence devra être plus faible que celle des composés analogues du cobalt et du nickel, mais on ne peut pas établir un rapport entre cette coordinence, et, par exemple, celle des complexes du manganèse, car les rayons des 2 ions Zn^{++} et Mn^{++} sont du même ordre de grandeur, et mal connus. D'ailleurs, la structure des complexes zinciniques n'a pu être élucidée par les méthodes qui m'avaient donné satisfaction en d'autres cas ; leur faible solubilité s'oppose à des mesures de transports et les mesures de conductibilité ne m'ont permis de ne tirer aucune conclusion ; de plus, il est assez difficile de les obtenir à un état de pureté satisfaisante.

Néanmoins, leur étude a fourni un certain nombre de faits nouveaux :

a) Elle a permis de montrer l'existence d'anions complexes du

zinc avec une coordinence de 3 dans les sels : $(\text{ZnCl}_3)(\text{PyH})$; $(\text{ZnBr}_3)(\text{PyH})$, chose que je n'avais pas constatée chez les autres métaux, soit que j'aie obtenu des anions tétracoordonnés (cobalt, cadmium), soit que je n'en aie obtenu aucun (manganèse, nickel).

b) Elle a abouti à une application analytique intéressante, concernant le dosage de faibles quantités de zinc, que j'ai développée dans le premier de cette série de mémoires.

Chlorure de zinc et antipyrine : $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{Ant}$.

En versant une solution concentrée de chlorure de zinc, dans une solution aqueuse concentrée d'antipyrine en excès, on obtient un précipité gluant, se transformant bientôt en une poudre blanche cristalline, fondant à 159° , un peu soluble dans l'acétone et l'alcool (0,6 0/0).

Trouvé	Zn	12,60	12,58	Ant	74,96	74,00	Calculé	Zn	12,69	Ant	73,43
--------	----	-------	-------	-----	-------	-------	---------	----	-------	-----	-------

Bromure de zinc et antipyrine $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{Ant}$.

En versant une solution de bromure alcalin dans une solution concentrée de sel de zinc et d'antipyrine, on obtient un précipité qui s'essore facilement, et qu'on lave avec un peu d'eau. Poudre blanche cristalline, fondant à 194° , peu soluble dans l'alcool froid (0,4 0/0); un peu plus soluble à chaud.

Trouvé	Zn	10,70	10,64	Ant	63,16	64,02	Calculé	Zn	10,81	Ant	62,56
--------	----	-------	-------	-----	-------	-------	---------	----	-------	-----	-------

Iodure de zinc et antipyrine : $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{Ant}$.

S'obtient par précipitation d'une solution d'antipyrine et d'iodure de potassium, par une solution de chlorure de zinc.

Trouvé	Zn	9,01	9,09	Ant	54,62	55,52	Calculé	Zn	9,35	Ant	53,81
--------	----	------	------	-----	-------	-------	---------	----	------	-----	-------

Le sel manifeste un déficit en zinc, qui est certainement dû à la présence de quantités notables d'un complexe plus riche en antipyrine, probablement $\text{ZnI}_2 \cdot 6\text{Ant}$.

Ce déficit semble moins accentué lorsqu'on emploie un gros excès de sel zinc par rapport à l'antipyrine, et lorsque ce sel de zinc est le sulfate.

Il fond à 172° ; peu soluble dans l'alcool et l'acétone. Comme tous ces complexes de zinc, il est bien plus soluble dans l'eau que le complexe de cadmium correspondant.

Thiocyanates de zinc et antipyrine.

Wilhe-Dörfurt et Müreck ont obtenu les deux composés :

$(\text{ZnAnt}_2(\text{CSN})_2)$ et $(\text{ZnAnt}_6)(\text{CSN})_2$ en précipitant une solution de sel de zinc et d'antipyrine par un thiocyanate alcalin. Dans le

premier cas, le sel de zinc employé est le sulfate ; dans le deuxième cas, c'est le chlorure.

On remarquera :

1° La coordinence élevée du zinc dans le dernier de ces complexes ;

2° Le fait que la composition du complexe varie avec la nature du sel de zinc que l'on précipite.

Bromure de zinc et pyramidon : $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{Pym}$.

Iodure de zinc et pyramidon : $\text{ZnI}_2 \cdot \text{Pym}$.

Dissoudre du pyramidon dans l'eau chaude, puis refroidir brusquement ; avant que la base ne cristallise sous l'effet du refroidissement, ajouter une solution concentrée de chlorure (*) de zinc, puis une solution de bromure ou d'iode alcalin ; il se produit un précipité qui se redissout par agitation ; arrêter l'addition d'halogénure alcalin lorsque le précipité devient persistant, et abandonner le tout ; il se produit un dépôt cristallin de la combinaison cherchée, que l'on essore et lave à l'éther.

$\text{ZnBr}_2 \cdot \text{Pym}$	}	Trouvé	Zn	14,12	14,10	Pym	51,24	51,98
		Calculé	Zn	14,22		Pym	50,76	
$\text{ZnI}_2 \cdot \text{Pym}$	}	Trouvé	Zn	11,00	11,18	Pym	45,06	44,97
		Calculé	Zn	11,79		Pym	42,10	

Ces combinaisons accusent également un déficit en zinc, comme si elles renfermaient des quantités notables d'un complexe plus riche en pyramidon : $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{Pym}$, ou $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{Pym}$.

Poudres cristallines blanches fondant respectivement à 268° et 300° en charbonnant. Légèrement solubles dans l'alcool et l'acétone.

Thiocyanates de zinc et pyramidon.

Ils ont été étudiés dans le premier mémoire de cette série : rappelons que j'ai préparé le composé $\text{Zn}(\text{CSN})\text{Pym}_2$, et que l'on a des indices de l'existence du composé $\text{Zn}(\text{CSN})_2\text{Pym}$.

Zincitrichlorure de pyramidon . $(\text{ZnCl}_3)(\text{PymH})$.

A de l'acide chlorhydrique concentré, ajoutons du chlorure de zinc en solution concentrée, puis dissolvons du pyramidon dans la liqueur obtenue. Au bout d'un certain temps apparaissent des germes autour desquels se développe la cristallisation du composé cherché, en aiguilles finissant par tapisser le fond et les parois du récipient. Le dépôt cristallin ainsi obtenu doit être traité par l'alcool bouillant ; le résidu est constitué par la combinaison cherchée que l'on essore et sèche sur le chlorure de calcium. Quant à

(*) Si l'on ajoutait cette solution à chaud, le pyramidon provoquerait la précipitation partielle d'hydrate de zinc.

l'alcool bouillant, il laisse déposer, par refroidissement, le composé à l'état très pur, et bien cristallisé; il suffit de l'essorer avec un peu d'alcool froid anhydre.

Trouvé	Zn	16,06	Cl	26,41	Pym	57,40
Calculé	Zn	16,03	Cl	26,36	Pym	57,42

Poudre cristalline blanche se décomposant au-dessus de 250°; peu soluble dans l'acétone, un peu soluble dans l'alcool froid; notablement soluble dans l'alcool chaud.

Zincitribromure de pyramidon $(\text{ZnBr}_3)(\text{PymH})$.

A une solution chlorhydrique concentrée de pyramidon, ajoutons du sulfate de zinc en solution concentrée, puis un volume égal, à celui de la liqueur obtenue, de solution concentrée de bromure de sodium. Au bout de plusieurs heures, on obtient un dépôt de cristaux, parfois assez gros et bien formés, de la combinaison désirée, à laquelle on fait subir un traitement identique à celui effectué sur le complexe précédent en vue de sa purification.

Trouvé	Zn	12,04	Br	41,73	Pym	43,13
Calculé	Zn	12,03	Br	41,60	Pym	43,12

Même aspect que le zincitribromure; il se décompose au-dessus de 250°; un peu soluble dans l'alcool chaud.

Zincitétraiodure de pyramidon $(\text{ZnI}_4)(\text{PymH})_2$.

A une solution de pyramidon dans l'acide acétique à 20 0/0, ajoutons une solution concentrée de sulfate de zinc, puis une solution d'iodure alcalin. Il se produit un précipité (non immédiat si la liqueur est trop diluée) dont la composition diffère de celle des sels précédents.

Trouvé	Zn	6,23	I	46,88	Pym	44,72	Calculé	Zn	6,23	I	46,91	Pym	44,61
--------	----	------	---	-------	-----	-------	---------	----	------	---	-------	-----	-------

Poudre cristalline blanche, peu stable; elle jaunit rapidement, e fond vers 197°. Elle est un peu soluble dans l'acétone et l'alcool chaud; elle est beaucoup plus soluble dans l'eau que la combinaison correspondante de cadmium, d'où une application analytique qui a été développée dans le premier mémoire.

Zincitétrathiocyanate de pyramidon $[\text{Zn}(\text{CSN})_4](\text{PymH})_2$.

Ce sel a été étudié en détail, surtout au point de vue analytique, dans la 1^{re} série de mémoires.

Il a une constitution analogue à celle de l'iodure, et différant de celle des chlorure et bromure.

Conclusion.

1° Dans la première partie de ce travail, nous avons montré que les halogénures complexes de métaux divalents et de certaines bases convenablement choisis, pouvaient passer par un maximum de coordinence pour le bromure, à condition que l'ion métallique simple ait un faible rayon, et soit fortement chargé.

2° Dans la deuxième partie, nous avons illustré ce qui vient d'être dit, en particulier pour le cobalt. Ajoutons qu'il doit exister un état de choses analogue, pour des métaux : tels que lithium, glucinium, zirconium, et qu'il serait intéressant que des travaux fussent faits en ce sens.

Dans cette seconde partie, nous nous sommes également attachés, à fixer la constitution de la plupart de ces complexes.

3° Nous avons étudié l'influence de la grosseur de l'atome métallique sur la coordinence, et montré que, contrairement à une opinion parfois admise, la coordinence, pour des atomes métalliques comparables, ne croît pas avec le volume de l'ion simple correspondant, les exceptions constatées étant dues à des causes d'ordre spatial provenant de la forme particulière de la molécule dipôle intervenant dans la formation du complexe.

Je tiens ici à remercier vivement la Société Prolabo, qui a bien voulu me préparer spécialement, de l'aminoantipyrine pure ; cette amabilité m'a valu une économie de temps appréciable.

NOTA. — Les bibliographies relatives à ce mémoire, ainsi qu'aux mémoires précédent et suivant, se trouvent à la fin du 1^{er} mémoire.

(Laboratoire d'Analyse et Mesures Chimiques,
Faculté des Sciences de Paris.)

N° 93. — Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon. 4° mémoire : Complexes du cuivre ; halogénures mixtes de cadmium, métaux et antipyrine ; par Pierre SOUCHAY.

(5.2.1940.)

I. — Considérations théoriques sur l'existence des complexes cuivreux et cuivriques.

Il arrive fréquemment qu'en voulant préparer un complexe cuivrique, on obtienne le complexe cuivreux correspondant ; nous allons rechercher s'il est possible d'expliquer, et peut-être même de prévoir certains résultats expérimentaux quant à la stabilité ou l'existence de l'un ou l'autre de ces types de complexes ; comme dans le précédent mémoire, ces explications se feront à la lumière de la théorie électrostatique de la valence.

Comme dans le précédent mémoire, nous désignerons par :
 r_c le rayon du cation complexe :

r_a le rayon de l'anion halogène.

Comme le rayon du cation Cu^+ ou Cu^{++} est faible vis-à-vis du rayon du cation complexe r_c , nous pouvons admettre en première approximation que r est le même, qu'il s'agisse d'un cation complexe dérivé du cuivre monovalent ou divalent.

Si Z est la formule de la molécule dipôle, la formule du complexe halogéné du cuivre bivalent peut s'écrire $(\text{CuZ})\text{X}^2$, celle du complexe dérivé du cuivre monovalent peut s'écrire $(\text{CuZ}^n)\text{X}$, avec, en général $n \leq m$; nous supposons, pour que les résultats soient plus comparables, $m = n$.

Nous désignerons enfin par A_x l'affinité électronique d'un atome halogène.

E l'énergie d'ionisation relative au second électron, de l'atome de cuivre, énergie particulièrement élevée, puisqu'elle se chiffre à 20,2 électrons volts, soit 465.710 cal.

F_I sera l'énergie de fixation des n dipôles par l'ion Cu^+ , soit, avec les notations utilisés au début du précédent mémoire :

$$F_I = \frac{ne(p + p_a)}{d^2}$$

en négligeant les termes d'ordre supérieur.

F sera l'énergie de fixation de n dipôles par l'ion Cu^{++} , soit :

$$F_{II} = \frac{2ne(p + p'_a)}{d^2}$$

On suppose que, dans les 2 cas, la distance d du centre de l'ion Cu^+ ou Cu^{++} au centre du dipôle est de même ordre; on supposera de même p'_a , dipôle induit dans la molécule dipôle, par Cu^{++} , est du même ordre que p_a , dipôle induit, par Cu^+ , quoiqu'il soit en réalité supérieur; il vient donc, approximativement :

$$F_{II} - F_I = \frac{ne(p + p_a)}{d^2}$$

Nous allons calculer l'énergie dégagée dans la transformation du complexe $(\text{CuZ}^n)\text{X}^2$ en complexe $(\text{CuZ}^n)\text{X}$ et atome neutre X : si cette énergie est positive, le complexe cuivreux sera le plus stable; si elle est négative, le complexe cuivrique sera le plus stable; si elle est faiblement positive ou négative, l'un ou l'autre pourront exister.

Le calcul d'une telle énergie s'opérera de la manière suivante :

1° On éloigne à l'infini les 3 ions $(\text{CuZ}^n)^{++}$ et X^- , ce qui absorbe l'énergie de formation d'une molécule $(\text{CuZ}^n)\text{X}^2$, soit : $\frac{7}{2} \frac{e^2}{(r_a + r_c)}$;

2° On éloigne les n dipôles de l'ion (Cu^{++}) ; ce qui absorbe l'énergie F_{II} ;

3° L'électron d'un ion X^- se fixe sur l'ion Cu^{++} , pour donner un ion Cu^+ et un atome neutre X , ce qui dégage l'énergie d'ionisation

de l'atome Cu (relative à son 2^o électron), et absorbe l'affinité électronique A_x de l'halogène X ;

4^o L'ion Cu^+ formé s'entoure des n dipôles Z, ce qui dégage l'énergie F ;

5^o L'ion $(\text{CuZ}^n)^+$ ainsi formé, donne, avec l'ion X^- restant, une molécule $(\text{CuZ}^n)\text{X}$, ce qui dégage l'énergie moléculaire $\frac{e^2}{r_a + r}$ (*).

L'énergie Q a donc pour expression :

$$Q = (E - A_x) - (F_{II} - F_I) + \frac{e^2}{r_a + r_e} - \frac{7}{2} \frac{e^2}{r_u + r_c}, \text{ soit :}$$

$$Q = (E - A_x) - \frac{ne(p + p_a)}{d^2} - 2,5 \frac{e^2}{r_a + r_c}$$

1^o Examinons les variations de Q lorsque r_a croît, c'est-à-dire varie dans le sens $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$.

$$\text{On a : } \begin{array}{lll} A_{\text{Cl}} = 86.500^{\text{cal}} & A_{\text{Br}} = 81.500 & A_{\text{I}} = 74.200 \\ r_{\text{Cl}} = 1,81 & r_{\text{Br}} = 1,96 & r_{\text{I}} = 2,20. \end{array}$$

Les 1^{er} et 3^o terme de Q (le 2^o reste approximativement constant) varient de manière à augmenter Q, la variation étant surtout sensible entre le bromure et l'iode : par conséquent, pour une même molécule Z ce sera, dans la série des composés halogénés, l'iode qui formera le plus facilement des complexes cuivreux ;

2^o Examinons les variations de Q lorsque la nature de Z varie, pour un même halogénure : dans ce cas le 2^o terme seul varie : pour les faibles valeurs de d , c'est-à-dire pour les molécules dipôles Z peu volumineuses, il sera grand, donc Q sera faible : par conséquent, il sera d'autant plus facile d'obtenir des complexes cuivriques, que le volume de la molécule Z sera plus faible.

C'est ainsi qu'on a pu préparer des complexes de l'iode de cuivre bivalent avec l'ammoniac, la pyridine, l'éthylène diamine.

Par contre, aucun complexe de l'iode de cuivre bivalent n'a pu être obtenu avec l'antipyrine et le pyramidon, donc Q est fortement positif.

En ce qui concerne le bromure de cuivre et l'antipyrine, Q doit être voisin de 0, mais légèrement négatif, car j'ai obtenu un complexe cuivrique, peu stable, et un complexe cuivreux-cuivrique mixte assez stable ; enfin, pour le chlorure, Q est sans doute négatif, car j'ai obtenu un complexe cuivrique, et pas de complexe cuivreux.

Cette série de complexes, qui sera étudiée ci-après, offre un bel exemple de l'influence de la nature de l'anion halogéné sur la stabilité du complexe.

Il eût été intéressant de calculer plus précisément certaines valeurs de Q : mais dans l'état actuel de nos connaissances, trop de données nous manquent sur les valeurs de d et p . Je crois

(*) Comme il a été dit, on a supposé les rayons des 2 ions $(\text{CuZ}^n)^+$ et $(\text{CuZ}^n)^{++}$ égaux entre eux, soit r_c , ce qui n'est qu'approximatif.

néanmoins avoir montré qualitativement d'une manière satisfaisante que la formation de complexes cuivreux, sera d'autant plus facile, et leur stabilité sera d'autant plus grande, que l'halogène et la molécule dipôle Z ont un volume plus grand.

II. — Etude de quelques complexes de cuivre.

Cupritétrachlorure de pyramidon : $(\text{CuCl}_4)(\text{PymH}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$.

A une solution de chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique concentré, ajouter du pyramidon en poudre ; chauffer pour activer la dissolution, puis laisser refroidir : il se forme de petits cristaux orangés, de la combinaison cherchée qu'on essore et lave à l'éther. Ces cristaux deviennent assez gros, si la cristallisation se produit lentement, après avoir ajouté de la pyridine à la liqueur (*).

Trouvé	Cu	12,80	12,82	Cl	28,99	29,16	Pym	47,10	47,12
Calculé	Cu	12,88		Cl	28,80		Pym	47,05	

Cristaux orangés, solubles en orangé dans l'acétone ; solubles dans l'alcool en vert, solubles en jaune brun dans le chloroforme. Par exposition à l'air, les parties superficielles deviennent brunes et déliquescentes. Par chauffage au-dessus de 100°, l'eau se dégage en même temps que de l'acide chlorhydrique : il y a destruction du complexe qui devient brun noir, et donne dans l'eau, une solution rougeâtre ou brune, tandis que le sel primitif se comporte, dans ce liquide, comme un mélange d'acide chlorhydrique, de chlorure de cuivre, et de pyramidon. Poids de fusion instantanée : 127°.

Cupritétrachlorure d'antipyrine : $(\text{CuCl}_4, (\text{AntH})_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$.

En abandonnant à l'évaporation une solution chlorhydrique du complexe $\text{CuCl}_2, 2\text{Ant}$ (voy. plus loin), on obtient des plaques cristallines orangées. Celles-ci, imprégnées de leurs eaux-mères, sont pressées entre des feuilles de papier filtre, puis portées dans un dessiccateur ; la substance se raccornit et se présente sous forme d'une poudre orangée, un peu grisâtre, déliquescente, soluble en jaune ou jaune orangé dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme, et fondant dès 60° en un liquide brun noirâtre.

Trouvé	Cu	10,29	10,10	Cl	23,10	23,04	Ant	58,54	58,62
Calculé	Cu	9,96		Cl	22,29		Ant	59,02	

Les analyses sont peu satisfaisantes ; l'eau n'étant pas dosée directement, il n'est pas prouvé absolument que ce sel renferme 3 molécules d'eau ; cependant nous supposerons qu'il en est ainsi par analogie avec le sel de pyramidon.

(*) Ici, comme dans le cas du cobalt, on n'a pas pu obtenir de cupri-chlorures renfermant de la pyridine et du pyramidon simultanément, comme cela a lieu pour le fer.

Cupritrichlorure de pyramidon : $(\text{CuCl}_3)(\text{Pym H})$.

Dans une solution saturée de pyramidon dans l'alcool, verser le $\frac{1}{3}$ de son volume d'acide chlorhydrique concentré, puis dissoudre jusqu'à saturation des cristaux de chlorure de cuivre, et abandonner le tout. Au bout de quelques heures s'est formé un dépôt d'aiguilles brun rougeâtre, assez longues et enchevêtrées.

Trouvé	Cu	15,83	Cl	26,40	Pym	57,60
Calculé	Cu	15,81	Cl	26,49	Pym	57,71

Aiguilles brunes décomposables par l'eau avec formation de chlorure cuivreux, un peu solubles dans le chloroforme et l'alcool en jaune brun ; solubles dans l'acétone, fondant à 147° .

Nous voyons que le pyramidon se comporte parfois comme une monobase, et parfois comme ayant 2 fonctions basiques (comparer avec ce qui a été dit pour les dérivés analogues du cobalt).

Chlorure de cuivre et antipyrine : $\text{CuCl}_2, 2\text{Ant}$.

Ce composé a été étudié par Schuyten (17), puis Pfeiffer et Witka (10).

Je le prépare d'une manière différente de ces auteurs, et très facilement, par mélange de solutions acétoniques tièdes et saturées des constituants : il y a alors formation d'un précipité cristallin orangé peu soluble dans l'acétone et l'alcool.

J'ai recherché la constitution de ces complexes : les mesures de transport sont délicates et peu précises à cause de sa faible solubilité ; comme la substance est un peu plus soluble dans l'alcool que dans l'acétone, j'ai choisi le 1^{er} solvant ; il passe, dans les solutions étudiées, des intensités de 1,5 milliamp. (*).

Tout d'abord, rappelons que la coloration de ce complexe est orangée ; comme le cation cuivre-antipyrine est vert très clair, il n'influera pas beaucoup sur la couleur du complexe ; nous pouvons donc dire que sa couleur orange est due à l'anion. Or, dans les cupritétrachlorures d'antipyrine et pyramidon, le cation est incolore, et l'anion, qui est $(\text{CuCl}_4)^{++}$ a exactement la même couleur que l'anion du complexe que nous étudions : il y a donc une assez forte probabilité pour que ce dernier anion soit également $(\text{CuCl}_4)^{-}$.

S'il en est bien ainsi, la formule (I) du début du second mémoire, où nous faisons $a = 1$ $c = 0$ $n = 0,53$, donne :

$$\varphi = \text{perte en atomes Cu après passage de 1 faraday} = 0,53.$$

Or, j'ai obtenu expérimentalement 0,47 ; la concordance est satisfaisante si l'on considère la difficulté des mesures et la constitution de cette combinaison peut bien se représenter par $(\text{CuCl}_4)(\text{CuAnt}_4)$.

(*) Il n'est pas question d'opérer à chaud, car l'action prolongée de la chaleur réduit le complexe et donne un dépôt de chlorure cuivreux en même temps que la couleur vire au vert.

Chlorures de cuivre et pyramidon.

Il ne m'a pas été possible d'obtenir de combinaison analogue à la précédente, avec le pyramidon.

En chauffant à l'ébullition, une solution de pyramidon et de chlorure de cuivre dans l'alcool amylique, j'ai obtenu un précipité brunâtre qui, essoré fortement et lavé à l'alcool amylique, devient blanc légèrement gris brun, et a l'aspect cristallin; mais, tandis qu'il paraît stable à chaud, ce composé ne se conserve pas à froid: au bout de très peu de temps, il devient noirâtre: son analyse n'a pu être entreprise, mais son mode de formation et son aspect le rapprochent beaucoup du composé $(\text{CuBr}_2)(\text{PymH})$ qui sera étudié plus loin, ce qui en ferait un cuprodichlorure de pyramidon $(\text{Cu}^1\text{Cl}_2)(\text{PymH})$.

Bromure de cuivre et antipyrine: $\text{CuBr}_2 \cdot 2 \text{Ant.}$, ou mieux:
 $(\text{CuBr}_4)(\text{CuAzt}_4)$.

Dans un tube contenant une solution saturée d'antipyrine dans l'alcool anhydre, ajouter, par petites portions une solution alcoolique de bromure de cuivre: ne pas agiter, mais retourner le tube après chaque addition de bromure de cuivre: ce dernier semble se dissoudre en jaune rougeâtre, mais bientôt apparaît un précipité rouge brique qu'on essore et lave avec un peu d'alcool.

Trouvé	Cu	10,48	Br	26,68	Ant	63,08
Calculé	Cu	10,58	Br	26,71	Ant	62,78

Poudre cristalline rouge brique, un peu soluble dans l'alcool et l'acétone en jaune orange; la solution chloroformique, jaune d'or, ne tarde pas à se troubler en donnant un résidu gris jaunâtre. Par analogie avec le chlorure correspondant, on lui attribuera la structure d'un cupritétrabromure de cuivre tétrantipyrine: $(\text{CuBr}_4)(\text{CuAnt}_4)$. Il fond à 130° .

Cuprobromure de cuivre penta-antipyrine:

$\text{CuBr}_2 \cdot 2 \text{CuBr} \cdot 5 \text{Ant} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ou mieux: $(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuAnt}_5) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

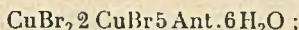
Si l'on fait bouillir une solution alcoolique de bromure de cuivre, et d'antipyrine, le liquide se colore en brun noir; en abandonnant au refroidissement, les parois du vase se tapissent, au bout de 1 à 3 jours, de cristaux vert clair qu'on recueille facilement, et qu'on essore en lavant avec un peu d'alcool anhydre froid.

Trouvé	Cu	12,27	Br	20,70	Ant	60,15	H ₂ O	7,02
Calculé	Cu	12,23	Br	20,55	Ant	60,36	H ₂ O	6,93

Lamelles jaune vert, onctueuses, peu solubles dans l'alcool froid, solubles en jaune orangé dans l'alcool chaud (la solution se décompose à la longue) solubles en jaune rougeâtre, avec décomposition,

dans le chloroforme; très solubles dans l'acétone en vert émeraude; au bout d'un temps assez long, cette solution hrunit légèrement, il se forme un dépôt verdâtre et l'acétone acquiert une odeur piquante provoquant les larmes, odeur sans doute due à la formation d'un dérivé bromé de l'acétone.

Nous avons vu que ce composé a la formule brute :



il renferme du cuivre sous ses 2 valences. Il m'a paru intéressant de déterminer sa constitution par des mesures de nombres de transport, en solution acétonique, puisque c'est dans ce solvant qu'il est le plus facilement soluble sans décomposition.

Mode opératoire. — Il est absolument indispensable que la solution ne présente pas de réaction acide, sans quoi les mesures seraient faussées; il ne faut pas faire passer le courant trop longtemps.

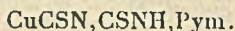
Intensité : voisine de 25 mill./amp. Temps : 1 h. Poids Cu déposé : 28,5 mg.

Anode : fil d'argent. Cathode : petite plaque de platine.

Analyse du compartiment cathodique. — Après le passage du courant, le dépôt noirâtre formé sur la cathode (*) est dissous dans l'acide nitrique, et le cuivre mis en solution est dosé à l'état de CuCSN , CSNH , Pym de poids moléculaire 413 (voy. 1^{er} mémoire).

On trouve ainsi qu'il s'est déposé un poids de cuivre sensiblement égal à celui déposé dans le voltamètre, soit : 28,5 mg. On en conclut que le cuivre entrant dans le cation complexe γ est tout entier à l'état divalent.

Dans le compartiment cathodique, on recueille 9.897 mg. de solution acétonique auxquels correspondent 491 mg. de :



Primitivement, à 9.897 mg. de solution correspondaient 768 mg. de CuCSN , CSNH , Pym .

La perte en atome Cu pour 1 faraday s'élève donc à :

$$\frac{(768 - 491) \times 31,800}{1.000 \times 412 \times 28,5} = 0,75$$

Si l'on admet que le nombre de transport des ions est voisin de 0,50 (voy. mémoires précédents), la participation du cation divalent à la perte en cuivre sera : 0,25; on voit que l'anion transporte 2 fois plus de cuivre que le cation, ce qui est compatible avec la formule $(\text{CuBr}_2)_2\text{Cu}^{\text{II}}$, et permet de considérer le complexe comme le sel cuivrique de l'acide cuprobromhydrique $(\text{CuBr}_2)\text{H}$; les résultats obtenus montrent également que le nombre de transport des ions est exactement ; 0,50.

Analyse du compartiment anodique. — Recueilli 10.009 mg. de liq. renfermant 593,4 mg. d'antipyrine.

(*) L'anode est recouverte d'un dépôt de bromures d'argent et cuivreux.

Primitivement, 10.009 mg. de liq. renfermaient 803,4 mg. d'antipyrine.

La perte en molécules d'antipyrine pour 1 faraday s'élève à :

$$\frac{(803,4 - 593,4) \times 31,800}{188 \times 1.000 \times 28,5} = 1,24$$

Nous allons utiliser ce résultat à la recherche de la répartition de l'antipyrine entre l'anion et le cation :

Soit : $(\text{CuBr}_2^{\text{Ant}^x})^2 (\text{CuAnt}^y)$ la formule du complexe dans laquelle nous avons fait entrer les molécules d'antipyrine.

Puisque le nombre de transport est 1/2, la perte en molécule d'antipyrine, par faraday, du compartiment anodique sera : $\frac{\gamma}{4} - x = 1,24$

avec la relation évidente : $\gamma + 2x = 5$.

On en tire $x = 0,006 = 0$.

La formule de constitution à adppter est donc : $(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuAnt}_5)$ aux molécules d'eau près. Ces molécules d'eau jouent certainement un rôle dans cette structure : elles se dégagent, par chauffage à 109°, et le complexe change complètement d'aspect : il devient brun foncé, et ne redonne plus le corps primitif ; il y a eu décomposition. Jusqu'ici, je n'ai pu préciser le rôle de ces molécules d'eau.

On remarquera la pentacoordination du cuivre du cation, mais il n'y a pas lieu de s'en étonner, car elle existe également dans le perchlorate.

Ajoutons que cette substance, traitée par l'eau, est immédiatement décomposée avec dépôt blanc de bromure cuivreux.

Cuprodibromure de cuivre-dipyramidon : $(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuPym}_2)$.

La préparation de ce complexe est analogue à celle du complexe $\text{CuBr}_2 \cdot 2 \text{Ant}$, à cela près que l'on remplace l'antipyrine par le pyramidon ; dans un cas comme dans l'autre, il faut éviter de chauffer. Au bout d'un certain temps, il se forme un précipité cristallin vert sombre, en même temps qu'un deuxième produit brun gluant s'attachant aux parois du tube, et n'apparaissant qu'en petite quantité si l'on opère avec précaution. On essore et lave avec une petite quantité d'alcool froid anhydre.

Trouvé	Cu	19,54	19,37	Br	33,01	33,03 (*)	Pym	47,78	47,90
Calculé	Cu	19,60		Br	32,95		Pym	47,03	

Poudre cristalline vert sombre, soluble dans l'acétone aisément ; l'alcool la dissout médiocrement ; la solution obtenue est rougeâtre

(*) L'analyse des complexes contenant du cuivre monovalent se fait en dissolvant le complexe dans l'ammoniaque concentrée en évitant de chauffer. Par exposition à l'air, la solution bleuit ; lorsqu'on estime que l'oxydation est complète, on neutralise par l'acide nitrique dilué, et l'on y dose les éléments par les méthodes habituelles ; ce procédé semble délicat pour le complexe dont il ici question, et j'ai obtenu parfois des résultats aberrants en ce qui concerne le pourcentage de Br.

et acide. et ne dépose que des traces de cuivre à la cathode, par électrolyse; le complexe est donc détruit en solution alcoolique; il donne entre autres le sel dont il va être question ci-dessous.

A cause de ses analogies avec la combinaison d'antipyrine, on doit le formuler: $(\text{CuBr}_2)_2(\text{CuPym}_2)$; le cuivre bivalent conserve toujours sa tétracoordination vis-à-vis du pyramidon.

Il est encore plus facilement décomposable que la combinaison d'antipyrine sous l'action de la chaleur: dès 70° , il brunit rapidement, et la redissolution ultérieure dans l'ammoniaque donne une liqueur où, au bleu du cuivre, se superpose une coloration brune due aux produits de décomposition.

Cuprodibromure de pyramidon: $(\text{CuBr}_2)(\text{Pym H})$.

En opérant dans les mêmes conditions que lors de la préparation du cuprobromure de cuivre antipyrine (à cela près qu'on remplace l'antipyrine par le pyramidon) on obtient une liqueur brun rougeâtre qui dépose bientôt une poudre cristalline presque blanche: on essore et lave à l'alcool froid

Trouvé	Cu	13,87	13,81	Br	34,98	34,91	Pym	51,37	51,32
Calculé	Cu	13,94		Br	35,10		Pym	50,87	

Poudre cristalline légèrement gris brun, soluble dans l'acétone, très peu soluble dans l'alcool et le chloroforme, fondant à 162° ; elle noircit par exposition prolongée à l'air et à l'humidité.

Ce sel se produit également en versant une solution alcoolique concentrée de bromure de cuivre dans une solution alcoolique concentrée de pyramidon contenant de l'acide bromhydrique: il se précipite au début de fines aiguilles brunes qui blanchissent presque immédiatement en donnant $(\text{CuBr}_2)(\text{Pym H})$.

On remarquera que, dans les mêmes conditions, le chlorure de cuivre donne $(\text{CuCl}_3)(\text{Pym H})$.

Cupritétrabromure de pyramidon: $(\text{CuBr}_4)(\text{Pym H}_2)$.

A une solution de bromure de cuivre dans l'acide bromhydrique concentré, ajouter du pyramidon en poudre et dissoudre sans chauffer: il se forme au bout de quelque temps des aiguilles violet noir qu'on essore et lave à l'éther.

Trouvé	Cu	10,28	Br	52,44	Pym	37,40
Calculé	Cu	10,30	Br	51,86	Pym	37,00

Petites aiguilles violet noir, insolubles dans le chloroforme, solubles dans l'acétone en vert émeraude; la chaleur les ramollit sans changer leur aspect: il y a cependant décomposition, car l'eau qui, primitivement les dissolvait facilement, laisse alors un résidu blanchâtre de sel cuivreux. Elles fondent peu nettement à 133° .

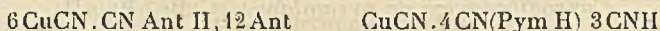
Remarquons que ce sel est anhydre, tandis que le composé correspondant du chlore renferme 3 molécules d'eau.

Autres complexes.

Korenman (25) indique qu'il peut précipiter et déceler des traces de cuivre avec l'iodure de potassium et l'antipyrine. Je n'ai pas obtenu de complexes cuivriques; par contre il est possible d'obtenir des complexes cuivreux, mais il est difficile de les préparer en quantités notables si on veut les séparer de l'iode qui se forme simultanément.

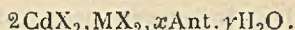
J'ai préparé des complexes thiocyaniques dont il a été question à la fin du 1^{er} mémoire: la plupart sont fort instables.

Enfin, indiquons que M. Mesnard (16) a obtenu des cuprocyanures d'antipyrine et pyramidon, dont la structure paraît compliquée:



III. — *Halogénures doubles de cadmium, métaax, et antipyrine.*

J'ai recherché si les métaux, dont nous avons précédemment étudié les combinaisons avec l'antipyrine, pouvaient donner, entre eux, des sels doubles. La chose ne m'a été possible qu'avec le cadmium: ce métal donne des halogénures doubles du type:

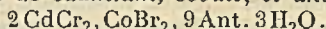


x variant de 6 à 9, et y de 0 à 3. En particulier je n'ai pu obtenir de combinaison analogue avec le zinc.

Les méthodes de dosage utilisées sont les mêmes que celles indiquées précédemment; en ce qui concerne les métaux, la solution chaude du complexe est traitée par une solution acétique de pyramidon, puis par de l'iodure d'ammonium selon un mode déjà exposé: la combinaison $(\text{CdI}_4)(\text{Pym H})_2$ précipite par refroidissement: on la pèse, après l'avoir séparée du filtrat, dans lequel on dose le second métal M.

Faisons remarquer que pour certains de ces complexes, il est difficile de déterminer avec précision leur teneur en eau: c'est le cas des complexes de manganèse, d'abord parce que leur pourcentage en eau est très faible, vu leur poids moléculaire élevé, et ensuite parce que, dans ce dernier genre de complexes, le départ de l'eau se fait, sous l'action de la chaleur, lorsque le composé est devenu visqueux, ou a commencé à se décomposer. C'est qu'en effet, ces composés de manganèse ont un point de fusion instantané déterminé, mais lorsqu'on les chauffe longtemps à une température inférieure de plusieurs degrés, ils deviennent visqueux et brunissent.

Bromure de cadmium, cobalt, et antipyrine:



Dans une solution alcoolique bleue de bromure de cobalt et antipyrine, mettre en suspension du bromure de cadmium et antipyrine: il se forme un dépôt rose qui est la combinaison cherchée.

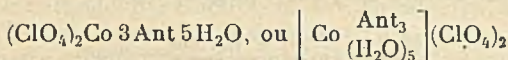
Il est plus simple de la préparer de la manière suivante. A une solution aqueuse bouillante de bromure de cobalt, et d'antipyrine, ajouter une solution de bromure de cadmium (le bromure de cobalt doit être en fort excès par rapport à celui de cadmium) : il se forme, par refroidissement, une poudre rose cristalline brillante, dont la composition correspond à : $2\text{CdBr}_2, \text{CoBr}_2, 9\text{Ant} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Trouvé	Cd 9,01	8,99	Co 2,38	2,35	Br 19,17	19,20	Ant 67,30	67,32	H ₂ O 2,15
Calculé	Cd 8,92		Co 2,35		Br 19,13		Ant 67,43		H ₂ O 2,16

Cette combinaison est peu soluble dans l'alcool froid, en rose ; plus soluble à chaud, à l'ébullition, la solution bleuit. Les solutions acétoniques sont bleues.

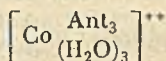
A une température mal définie, mais située aux environs de 105°, le complexe perd son eau, et devient bleu, il a alors la formule : $2\text{CdBr}_2, \text{CoBr}_2, 9\text{Ant}$: ce dernier composé est extrêmement avide d'eau, dans l'atmosphère ambiante, il absorbe la vapeur d'eau en redonnant le complexe rose primitif.

Remarquons de suite que le composé $2\text{CdBr}_2, \text{CoBr}_2, 9\text{Ant} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a des propriétés tout à fait analogues à celles du complexe :



étudié dans le 2^e mémoire.

Constitution du complexe rose. — D'après ce que nous savons sur les relations entre la couleur et la structure des sels cobalteux, tant par ce qui vient d'être dit dans le mémoire précédent que par de nombreux travaux antérieur relatifs à ces relations, il est hors de doute que, dans le cas présent, le cobalt fait intégralement partie du cation, d'autre part, le départ d'eau faisant passer la couleur du rose au bleu, affecte le cation cobalt : les molécules d'eau sont donc bien liés à l'atome de cobalt, et le cation se formulera :



Von Hauer a préparé un composé $2\text{CdCl}_2, \text{CoCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$, identique au mien, de par ses propriétés. M. Duval a montré que l'on pouvait lui attribuer la constitution : $(\text{CdCl}_6) \left[\text{Cd} \begin{array}{c} (\text{H}_2\text{O})_6 \\ \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 \end{array} \right]$. J'ai été conduit à attribuer, par analogie, à mon composé d'antipyrine, la

constitution : $(\text{CdBr}_6) \left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{CdAnt}_6 \\ \text{Ant}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{array} \right]$, ce qui en fait un cadmihexabromure double de cadmium hexantipyrine et cobalt triantipyrine-trihydrine. J'ai essayé de vérifier cette constitution par les expériences de transport qui vont suivre.

Mode opératoire. — Il a fallu opérer en solution alcoolique, et à 60°, à cause de la faible solubilité du produit. Notons que le complexe rose et le complexe bleu donnent tous les 2 une solution alcoolique rose, et tous les 2 une solution acétonique bleue : il se

produit vraisemblablement un fait analogue à celui constaté lors de l'étude des perchlorates de cobalt et antipyrine (2^e mémoire), à savoir que le cobalt donne, dans les solvants non aqueux, 2 sortes d'ions complexes en équilibre : la forme rose prédominant en solution alcoolique, la forme bleue en solution acétonique.

Intensité : voisine de 3 milli./amp. Temp. : 2 h. 1/2. Poids Cu déposé : 6,6 mg.

1^o Recueilli, dans le compartiment cathodique, 10.009 mg. de liq. auxquels correspondent 170 mg. de BrAg ; primitivement, à 10.009 mg. de liq. correspondaient 229,9 mg. de BrAg.

La perte en atome Br pour 1 faraday sera :

$$\frac{(229,9 - 170) \times 31.800}{188 \times 6,6 \times 1.000} = 1,53.$$

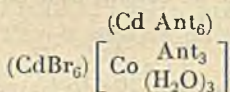
2^o Dans une 2^e expérience, dans laquelle le poids de cuivre déposé a été de 6 mg., j'ai recueilli, dans le compartiment cathodique, 10.230 mg. de liq. contenant 36,5 mg. de cadmium, primitivement, 10.230 mg. de liq. renfermaient 46,2 mg. de Cd.

La perte en atomes Cd pour 1 faraday sera :

$$\frac{(46,2 - 36,5) \times 31.800}{112 \times 6 \times 1.000} = 0,46.$$

3^o Enfin, le dépôt noirâtre formé sur la cathode, a été dissous dans l'acide nitrique ; la solution, neutralisée, a été traitée par le réactif pyramidon-iodure d'ammonium, pour y rechercher le cadmium : il ne s'est produit qu'un dépôt insignifiant, donc, fait très important : il ne se dépose pas de cadmium à la cathode, dans l'électrolyse du complexe en question.

Discussions des résultats. — L'existence d'une structure telle que :



se trouve fortement remise en question.

a) Si l'on n'adopte pas une telle structure, nous pouvons remarquer que les résultats précédents : pertes à la cathode de 1,53 (1,50) atome de Br et 0,46 (0,50) atome de Cd (pour 1 faraday), concordent remarquablement avec une structure telle que $(\text{CdBr}_3)_2\text{Co}$, aux molécules d'antipyrine près (*). Cependant, malgré les apparences, cette structure est loin d'être satisfaisante : d'abord parce que, dans l'étude des complexes cadmiques, nous n'avons jamais rencontré d'anions tels que $(\text{CdBr}_3)^-$, mais plutôt $(\text{CdBr}_4)^{--}$, et ensuite parce qu'il ne faut pas oublier que le complexe renferme 9 molécules d'antipyrine dont 3 sont rattachées au cobalt comme nous l'avons montré, il reste donc 6 molécules d'antipyrine qui ne

(*) On suppose toujours, par analogie avec les résultats obtenus dans des expériences précédentes, que le nombre de transport des ions est voisin de 0,50.

peuvent faire partie que de l'anion ; par suite le complexe s'écrirait :

$\left(\text{Cd} \begin{smallmatrix} \text{Br}_3 \\ \text{Ant}_3 \end{smallmatrix} \right)_2 \left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Ant}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{smallmatrix} \right]$: ce serait la première fois, dans l'étude de ces complexes, que nous aurions obtenu un anion complexe renfermant des molécules d'antipyrine, quoique possible, la chose est peu probable. D'ailleurs, si dans ce cas la constitution donnée ici était acceptable, nous pourrions en appeler à l'existence du complexe $2\text{CdI}_2, \text{CoI}_2, 7\text{Ant}3\text{H}_2\text{O}$, dont il va être prochainement question et qui, par analogie avec ce qui vient d'être dit, devrait s'écrire :

$\left(\text{Cd} \begin{smallmatrix} \text{I}_3 \\ \text{Ant}_2 \end{smallmatrix} \right) \left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Ant}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{smallmatrix} \right)$, formule peu probable de par sa différence avec la 1^{re}, et de par la pentacoordination du cadmium. Ces différentes raisons, dont aucune n'est péremptoire, mais dont la concordance n'est pas négligeable, m'ont conduit à abandonner cette représentation.

b) Si l'on adopte la structure primitivement admise, et je précise que c'est sur celle-là que portera mon choix, il faut tâcher d'expliquer, à la lumière d'un tel schéma, pourquoi l'on n'obtient pas de cadmium à la cathode, par électrolyse, car, en principe, les 2 métaux devraient s'y déposer en quantités égales ?

Une première explication est la suivante : le cadmium et le cobalt se portent bien, en quantités égales vers la cathode, mais, dans le solvant utilisé, le cobalt ayant une tension de dépôt inférieure au cadmium se décharge de préférence à celui-ci ; les ions cobalt, contenus dans la solution au voisinage de la cathode, se déchargeront et se déposeront donc à la place des ions cadmium transportés par le courant ; quant aux ions cadmium, ils s'accumuleront autour de la cathode sans s'y déposer, si l'électrolyse ne dure pas trop longtemps.

En réalité, la diminution de concentration en cadmium, observée dans le compartiment cathodique, ne correspond pas à cette explication séduisante ; d'autre part, avec un tel mécanisme, la perte serait de 0,75 Br par faraday, c'est-à-dire 2 fois plus faible que la perte observée.

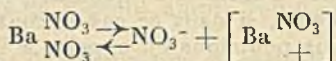
Nous nous arrêterons alors au mode d'explication suivant, qui permet de concilier l'existence de la formule adoptée, et les résultats obtenus expérimentalement.

Le composé $(\text{CdBr}_6) \begin{smallmatrix} (\text{CdAnt}_6) \\ \left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Ant}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{smallmatrix} \right) \end{smallmatrix}$ s'ioniserait, dans les solutions étudiées, en ne donnant que des quantités très faibles d'ions $(\text{CdAnt}_6)^{++}$; autrement dit, l'ionisation ne s'effectuerait pas en donnant les ions :

$(\text{CdBr}_6)^{==}, (\text{Cd Ant}_6)^{++}$ et $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_3 \\ \text{Ant}_3 \end{smallmatrix} \right]^{++}$, mais en donnant

$\left[(\text{CdBr}_6) \text{---} \text{---} (\text{Cd Ant}_6) \right]$ et $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Ant}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{smallmatrix} \right]^{++}$ ou $(\text{Co Ant}_6)^{++}$, ce qui expliquerait que le cadmium se dirige en totalité à l'anode.

Ce mode d'ionisation n'est pas nouveau: même pour des solutions aqueuses de sels purement minéraux, on a été obligé d'admettre son existence, par exemple en ce qui concerne le nitrate de baryum; en solution aqueuse concentrée, le processus suivant aurait lieu en partie:



de plus, l'explication proposée est grandement étayée par le fait que l'ionisation de beaucoup de sels de cadmium en solution organiques est quasi nulle si la solution n'est pas très diluée; dans le cas qui nous intéresse, et pour utiliser un langage imagé, sinon scientifique, le cobalt se détacherait beaucoup plus facilement, dans la molécule dissoute, que le cadmium qui resterait accolé à l'anion, l'ensemble étant devenu négatif par départ du cobalt.

Constitution du complexe bleu, ou plutôt des solutions bleues du complexe bleu et du complexe rose.

Nous allons montrer que le composé solide bleu obtenu par déshydratation du complexe rose est bien un corps défini et non un mélange; en effet, dans ce dernier cas, il serait tout à fait fortuit que les 2 constituants du mélange aient même solubilité dans l'acétone, donc en épuisant par l'acétone le corps solide, au bout de plusieurs extractions, le résidu solide se serait éloigné de la composition primitive, ce qui n'a pas lieu; nous avons donc affaire à une espèce chimique définie.

Si nous électrolysons les solutions acétoniques, nous remarquons qu'il se dépose du cobalt, et seulement du cobalt à la cathode: le cobalt fait donc partie du cation; mais il entre aussi partiellement dans l'anion, puisque la solution est bleue; précisons maintenant ces données par des expériences de transport; nantis des renseignements recueillis précédemment, nous admettrons que le cadmium ne prend aucune part au passage du courant, même s'il est à l'état de cation, ce qui se trouve en concordance avec le fait qu'il ne s'en dépose pas à la cathode.

J'opère en solution acétonique, sans excès d'antipyrine, et à 37° (à cause du peu de solubilité du complexe).

Intensité voisine de 3 milli./amp. Temps 2 h, Poids Cu déposé: 5,4 mg.:

1° Recueilli dans le compartiment cathodique, 10.007 mg. de liq. auxquels correspondent 138,8 mg. de BrAg. Primitivement, 10.007 mg. de liq. contenaient 238,5 mg. de BrAg.

La perte sera, pour 1 faraday, et en atome de Br:

$$\frac{(238,5 - 138,8) \times 31.800}{188 \times 5,4 \times 1.000} = 3,12 \text{ voisin de 3.}$$

2° Dans une 2° expérience dans laquelle le poids de cuivre déposé est de 5,2 mg., on a recueilli 9.872 mg. de liq. contenant 7,2 mg. de Co.

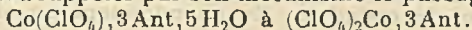
Primitivement, 9,872 mg. de liq. contenaient 12,2 mg. Co.

La perte sera, en atome de Co, pour 1 faraday :

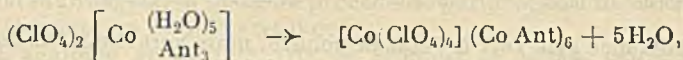
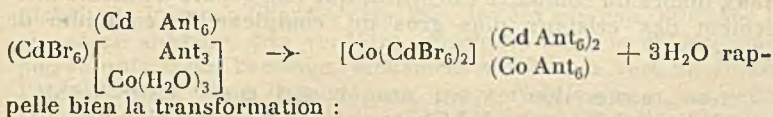
$$\frac{(12,2 - 7,2) \times 31800}{59 \times 5,2 \times 100} = 0,52 \text{ voisin de } 0,50.$$

Discussion des résultats. — Comme en tant que cation, le cobalt seul prend part au transport du courant, l'appauvrissement du compartiment cathodique dû au transport du cobalt-cation est : 0,25 atome par faraday (*). Comme, en réalité, l'appauvrissement est de 0,50 atome, on en conclut que le cobalt entre à parts égales dans l'anion et le cation.

Le complexe bleu dérivant du complexe rose très facilement, le cadmium cation devra conserver sa coordinence de 6 vis-à-vis de l'antipyrine et le cadmium anion sa coordinence 6 vis-à-vis de Br ; enfin, le passage du complexe rose hydraté au complexe bleu anhydre, devra rappeler par son mécanisme le passage de :

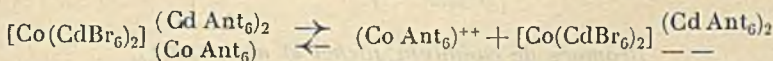


La formule que je propose : $[\text{Co}(\text{CdBr}_6)_2] \begin{matrix} (\text{Cd Ant}_6)_2 \\ (\text{Co Ant}_6) \end{matrix}$ répond bien à toutes ces exigences ; en particulier, la transformation :

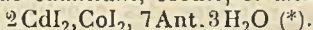


l'anion (CdBr_6) remplaçant ici 2 anions $(\text{ClO}_4)^-$.

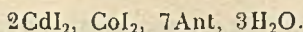
Quant au mode d'ionisation, nous avons admis qu'il était le même que celui admis pour le complexe rose, soit :



Iodure de cadmium, cobalt, et antipyrine :



A une solution concentrée et bouillante d'iodure de cobalt et antipyrine, dans l'acétone. ajouter de l'iodure de cadmium-antipyrine en poudre fine, puis un peu d'antipyrine. Par refroidissement. il se dépose une poudre rose de formule :



(*) On suppose toujours ici le nombre de transport des ions voisin de 0,50.

(*) Le chlorure ne semble pas devoir exister dans les conditions ordinaires où l'on se place.

Trouvé	Cd 0,25	Co 2,45	I 31,55	Ant 54,51	H ₂ O 2,24
Calculé	Cd 0,27	Co 2,44	I 31,55	Ant 54,49	H ₂ O 2,25

Poudre cristalline rose, moins soluble que le bromure dans l'alcool et l'acétone. Ses propriétés sont identiques à celles du bromure. A 102°, elle perd son eau en devenant bleue, puis visqueuse au-dessus

de 115°. On peut lui attribuer la constitution: $(\text{CdI}_6) \left[\begin{array}{c} (\text{CdAnt}_4) \\ \text{Co} \begin{array}{l} \text{Ant}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{array} \end{array} \right]$.

Chlorure de cadmium, nickel et antipyrine :
2 CdCl₂, NiCl₂, 6 Ant.

Dans une solution aqueuse concentrée de chlorure de nickel, dissoudre de l'antipyrine, de façon qu'à froid la solution soit presque saturée en cette dernière; ajouter une solution de chlorure de cadmium, en ayant soin que le chlorure de nickel soit en excès par rapport à celui du cadmium. En abandonnant un ou 2 jours, la combinaison cherchée apparaît en formant des amas de cristaux assez gros mais fragiles sur les parois du récipient. En prolongeant la durée de cristallisation, il peut se former également de fins cristaux blancs du complexe CdCl₂Ant, que l'on sépare d'ailleurs facilement des cristaux plus gros du complexe de cadmium de nickel.

Trouvé	Cd 13,80	13,82	Ni 3,61	3,60	Cl 13,18	13,25	Ant 69,80	69,54
Calculé	Cd 13,79		Ni 3,63		Cl 13,14		Ant 69,47	

Substance gris vert à l'état de poudre, mais vert rougeâtre lorsque les cristaux sont assez gros. Insoluble dans le chloroforme, très peu soluble dans l'alcool et l'acétone, fondant à 223°.

Sa constitution, par analogie avec le complexe de manganèse (voy. plus loin) doit être: $(\text{CdCl}_6) \begin{array}{c} (\text{CdAnt}_4) \\ (\text{NiAnt}_2) \end{array}$.

Bromure de cadmium, nickel et antipyrine :
2 CdBr₂, NiBr₂, 6 Ant.

Mêmes proportions relatives des constituants que ci-dessus, mais on remplacera le chlorure de nickel par le bromure, et le chlorure de cadmium par le nitrate.

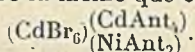
La liqueur est chauffée à l'ébullition, puis additionnée de bromure de potassium en solution: il se forme un précipité blanc qui se redissout par agitation. En refroidissant, la combinaison cherchée se dépose facilement en une poudre cristalline jaune.

Trouvé	Cd 11,84	11,87	Ni 3,11	3,15	Br 25,11	25,16	Ant 59,64	59,78
Calculé	Cd 11,84		Ni 3,12		Br 25,38		Ant 59,65	

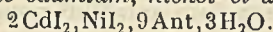
Poudre cristalline jaune, très peu soluble dans l'alcool froid, soluble en jaune dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'acétone, insoluble dans le chloroforme.

Elle fond à 211° en un liquide bistré.

Sa constitution doit être la même que celle du chlorure, soit :



Iodure de cadmium, nickel et antipyrine :

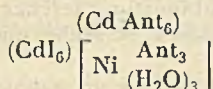


Dans une solution aqueuse concentrée de nitrate de nickel, ajouter un peu de nitrate de cadmium (il faut que le rapport Ni/Cd soit très grand), et dissoudre l'antipyrine. Ajouter une solution d'iodure alcalin, en petite quantité : il y a formation d'un précipité blanc gluant qu'on étale, à l'aide d'un agitateur, sur les parois du récipient, et au sein du liquide : le précipité devient alors vert sale ; abandonné 2 jours, il prend une couleur rougeâtre et se laisse facilement pulvériser ; on le sèche sur chlorure de calcium.

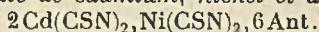
Trouvé	Cd 8,07	8,05	Ni 2,10	i 27,28	Ant 60,05	60,71	H ₂ O 1,04
Calculé	Cd 8,02		Ni 2,11	i 27,30	Ant 60,02		H ₂ O 1,93

Poudre rougeâtre, couleur peu commune pour un complexe de nickel non interne : Chauffé vers 115°, il perd son eau, et donne le complexe anhydre gris verdâtre ; insoluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'acétone, facilement soluble en vert bleu dans l'alcool chaud, d'où il se dépose, par refroidissement, en petits cristaux rougeâtres (d'où un procédé de purification). Il fond à 192°, en donnant un liquide vert bleu.

L'analogie de formule avec le bromure de cobalt, cadmium et antipyrine, permet de prévoir une constitution identique, soit :



Thiocyanate de cadmium, nickel et antipyrine :

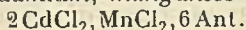


Mêmes dispositions qu'en ce qui concerne l'iodure, mais en remplaçant l'iodure alcalin par un thiocyanate alcalin ; on obtient un précipité gluant vert tendre, se transformant au bout de quelques jours, en une poudre cristalline.

Trouvé	Cd 12,70	Ni 3,36	CSN 17,70	19,72	Ant 63,72	H ₂ O 0,36	0,42	0,20
Calculé	Cd 12,72	Ni 3,35	CSN 19,77		Ant 64,06	H ₂ O 0.		

Poudre cristalline jaune, un peu soluble dans l'acétone bouillante, insoluble dans le chloroforme, insoluble dans l'alcool froid, aisément soluble dans l'alcool chaud en bleu vert.

Par analogie avec les chlorures et bromures, sa constitution doit se représenter par : $[\text{Cd}(\text{CSN})_6](\text{CdAnt}_4)(\text{NiAnt}_2)$.

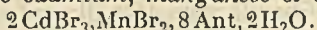
Chlorure de cadmium, manganèse et antipyrine :

Même mode opératoire qu'en ce qui concerne la combinaison analogue du nickel. Après une nuit de repos, il se forme une croûte cristalline de la combinaison cherchée ; les rendements ne sont jamais très bons en raison de la solubilité notable de ces composés.

Trouvé	Cd 13,94	13,95	Mn 3,46	3,44	Cl 13,20	Ant 69,00	H ₂ O 0,25	0,22
Calculé	Cd 13,82		Mn 3,30		Cl 13,14	Ant 69,62	H ₂ O 0.	

Petits cristaux incolores insolubles dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool froid, très peu solubles dans l'acétone, fondant à 176°.

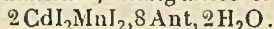
La coordinence du manganèse vis-à-vis de l'antipyrine étant en général de 2 dans les composés simples de manganèse que nous avons étudiés jusqu'alors, la constitution du complexe peut donc se représenter par $(\text{CdCl}_6)_{\text{MnAnt}_4}$; la coordinence 4 du cadmium se retrouve dans le composé $2\text{CdI}_2, \text{CoI}_2, 7\text{Ant}, 3\text{H}_2\text{O}$.

Bromure de cadmium, manganèse et antipyrine :

Dans une solution à 50 0/0 de chlorure de manganèse, dissoudre de l'antipyrine et du bromure de potassium, porter à l'ébullition, puis ajouter une solution de nitrate de cadmium, en ayant soin que le manganèse soit en fort excès par rapport au cadmium ; si la liqueur est trop concentrée, elle se séparera en 2 couches, on agitera alors énergiquement pour bien émulsionner le tout, puis on laissera refroidir. La combinaison cherchée se dépose facilement en cristaux fragiles qu'on essore et sèche une semaine sur chlorure de calcium.

Trouvé	Cd 9,60	Mn 2,34	Br 21,10	Ant 65,31	H ₂ O 1,70	1,66	1,67	1,50 (*)
Calculé	Cd 9,73	Mn 2,39	Br 20,86	Ant 65,39	H ₂ O 1,56			

Même apparence que le chlorure, un peu soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'acétone et dans le chloroforme, fondant peu nettement à 132° Comme toutes les combinaisons de manganèse et antipyrine, elle est peu stable ; chauffée un certain temps bien au-dessous de son point de fusion, elle devient visqueuse, et jaunit, puis brunit

Iodure de cadmium, manganèse et antipyrine ;

Le mode de préparation est le même que pour la combinaison précédente : on remplacera le bromure de potassium par l'iode

(*) Se rapporter à ce qui a été dit au début pour les difficultés de dosage de l'eau dans les halogénures de cadmium, manganèse et antipyrine.

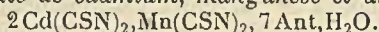
d'ammonium. Si la liqueur se sépare en deux couches, il est bon d'ajouter de l'eau jusqu'à ce que l'une des 2 couches disparaisse presque complètement (cette remarque s'applique au cas précédent), sans quoi le produit obtenu renfermera un léger excès d'antipyrine abaissant son point de fusion.

Trouvé	Cd 8,64	Mn 2,08	i 29,65	Ant 58,00	H ₂ O 1,33	1,64	1,59
Calculé	Cd 8,66	Mn 2,12	i 29,45	Ant 58,27	H ₂ O 1,39		

Poudre incolore, mais jaunissant au bout de peu de temps; un peu soluble dans l'alcool et l'acétone, plus soluble dans l'acétone chaude, insoluble dans le chloroforme.

Ce composé fond peu nettement à 158°; au-dessus de 100°, il brunit très vite.

Thiocyanate de cadmium, manganèse et antipyrine:

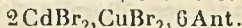


Même mode de préparation que pour le complexe correspondant de nickel. On obtient une masse gluante qui, au bout de quelques jours, devient dure et se laisse pulvériser.

Trouvé	Cd 11,33	11,37	Mn 2,87	2,83	CSN 17,54	17,69	Ant 67,29	67,33
							H ₂ O 0,94	0,97
Calculé	Cd 11,42		Mn 2,80		CSN 17,74		Ant 67,11	H ₂ O 0,91

Poudre cristalline d'un blanc légèrement rosé, ses caractères de solubilité sont les mêmes que ceux du bromure de la même série; elle fond à 121° en brunissant.

Bromure de cadmium, cuivre et antipyrine:



Dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, sulfate de cadmium, et antipyrine, verser une solution de bromure de sodium sans excès: il se produit un précipité gluant blanchâtre, puis jaunâtre qui, abandonné à lui-même, se recouvre d'une poudre vert tendre qui ne tarde pas à se développer aux dépens du précipité primitif. Finalement, cette poudre cristalline est recueillie, essorée, et séchée à la température ordinaire.

Trouvé	Cd 11,80	11,78	Cu 3,37	3,39	Br 25,35	25,35	Ant 59,47	59,55
Calculé	Cd 11,82		Cu 3,35		Br 25,33		Ant 59,41	

Poudre cristalline vert clair, soluble dans l'acétone, insoluble dans le chloroforme, très peu soluble dans l'alcool froid, soluble aisément dans l'alcool chaud, à l'ébullition la solution se colore en brun, mais se décolore par refroidissement en laissant déposer des cristaux vert clair, groupés, du complexe cupro-cadmique.

A 134°, cette combinaison brunit en se décomposant, ses propriétés la rapprochent beaucoup du cuprobromure étudié précédemment.

Constitution de ce complexe. — Sa composition étant identique à celle des complexes précédents, on peut prévoir qu'il aura une structure identique. Des expériences de transport ont été effectués pour rechercher s'il se comportait de la même façon.

Intensité voisine de 1,5 milli./amp. Temps 4 h. Poids Cu déposé : 5,2 mg. Solution acétonique.

Recueilli 9.300 mg. de liq. auxquels correspondent 70,5 mg. de BrAg.

Primitivement, à 9.300 mg. de liq. correspondaient 120,1 mg. de BrAg.

La perte en atome Br pour 1 faraday sera :

$$\frac{(120,1 - 70,5) \times 31.800}{188 \times 1.000 \times 5,2} = 1,61 \text{ voisin de } 1,50,$$

chiffre correspondant à ce qui était théoriquement prévu.

Quant à la répartition des 6 molécules d'antipyrine entre les cathions cuivre et cadmium, je n'ai rien trouvé de définitif à ce sujet.

Conclusion.

Ce mémoire comporte :

1° Une étude des complexes d'halogénures de cuivre avec le pyramidon et l'antipyrine, et en particulier l'étude de la constitution d'un bromure mixte cuivreux-cuivrique. Ce chapitre a été précédé de considérations théoriques permettant de prévoir dans quels cas le complexe cuivreux se formera de préférence au complexe cuivrique correspondant ;

2° Une étude des halogénures mixtes de cadmium et autres métaux avec l'antipyrine, avec détermination, et discussion de la constitution de certains d'entre eux.

Laboratoire d'Analyse et Mesures chimiques,
Faculté des Sciences de Paris.

N° 94. — Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones (Effet Raman et spectres d'absorption ultra-violet). 1^{er} Mémoire : Influence de la cyclisation ; par M^{lle} Dinah BIQUARD.

(6.2.1940.)

L'auteur indique dans l'introduction l'effet provoqué sur les spectres Raman et ultra-violet de quelques cétones par différentes modifications de la molécule cétonique :

1° Déformation des angles valentiels provenant de la formation de cycles de grandeurs variables.

2° Substitution des H situés en α vis-à-vis du carbonyle cétonique par des groupes CH_3 et C_2H_5 .

3° Variation de la position du groupe C=O par rapport à certains radicaux (C_6H_5- , $C_6H_4<$, $C_6H_{11}-$, $C_6H_{10}<$).

4° Passage de l'isomère *cis* à l'isomère *trans* dans le cas des décalones α et β .

Dans ce premier mémoire l'auteur donne les résultats concernant l'influence de la cyclisation sur la fréquence Raman de la raie caractéristique de la liaison C=O et sur les spectres d'absorption ultraviolets de quelques cétones. De plus, il indique les méthodes de préparation des substances étudiées.

Introduction.

Ces recherches ont eu pour objet l'étude des spectres Raman de certaines cétones et en particulier l'étude des variations de la fréquence caractéristique du carbonyle cétonique sous diverses influences.

J'ai étudié dans quelques cas comment cette fréquence se trouve modifiée lorsque la valeur normale des angles valentiels de certains des atomes présents dans la molécule varie (variation provoquée soit par la formation d'une chaîne fermée, soit par l'introduction de radicaux très ramifiés au voisinage du carbonyle).

J'ai également étudié l'influence qu'exerce sur cette même fréquence Raman de la liaison cétonique la proximité de certains radicaux.

Les changements dans les propriétés physiques et dans le comportement chimique des molécules provenant d'une déformation des angles valentiels ont été étudiés à diverses reprises.

Pour expliquer les différences dans la stabilité des cycles suivant le nombre d'atomes qui les forment, Baeyer dans sa « théorie des tensions » suppose qu'il se produit un état de tension chaque fois que l'on passe d'un corps à chaîne ouverte à un corps cyclique, la tension étant d'autant plus grande que la déviation imposée à la direction normale des valences du C est plus grande.

On a admis que lorsque le nombre d'atomes formant le cycle est suffisant, les angles valentiels peuvent garder leur valeur normale si le cycle subit un gauchissement.

M^{me} Ramart et ses collaborateurs (1) ont établi que la variation dans la valeur normale des angles valentiels (variation provoquée soit par la fermeture d'une chaîne, soit encore par suite de la présence dans la molécule de radicaux à chaîne ramifiée) était susceptible d'avoir une influence, parfois très importante, sur les spectres d'absorption des molécules dans l'ultra-violet et dans le visible.

Kohlrausch et ses collaborateurs (2) ont étudié l'influence de la « tension des cycles » sur la fréquence Raman de certaines liaisons endocycliques et exocycliques. En ce qui concerne les cyclanones, ils ont noté que la fréquence de la liaison C=O de ces cétones se déplace vers des valeurs plus grandes lorsque le rétrécissement du cycle et la tension théorique augmentent.

Indépendamment de ces auteurs, et à la même époque, j'ai fait la

quelques cyclanones et benzocyclanones entreprise afin de déterminer l'influence de l'élargissement du cycle sur la raie caractéristique de la liaison C=O.

Toutes les cétones aliphatiques à chaînes linéaires étudiées jusqu'ici possèdent une raie nette de fréquence sensiblement égale à 1714 cm^{-1} , ce qui peut justifier pour celle-ci la dénomination de raie caractéristique de la liaison cétonique. Par contre, les diverses cyclanones que j'ai étudiées présentent, lorsque l'on augmente le nombre de chaînons du cycle, une diminution systématique de $\nu_{\text{C=O}}$, les écarts entre les deux termes consécutifs décroissant successivement à mesure que le cycle devient plus grand, de telle sorte qu'entre les cyclanones en C₇ et C₈ il n'y a pas de différence sensible (voir tableau p. 000); notons que c'est la cyclohexanone qui possède la même valeur de la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ que les cétones aliphatiques à chaîne normale.

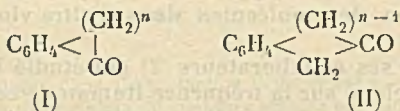
Par ailleurs, il m'a paru intéressant de rechercher si les résultats que j'avais observés dans le cas des cyclanones et des cétones aliphatiques étaient modifiés par l'introduction dans la molécule des groupes C₆H₅- et C₆H₄<.

J'ai constaté que l'influence exercée par le radical C₆H₅- sur la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ n'est sensible que lorsque les groupes C₆H₅- et C=O sont liés directement. Ainsi pour la benzylméthylcétone, $\nu_{\text{C=O}}$ a la même valeur que pour les cétones aliphatiques, tandis que pour la propiophénone, où C₆H₅- et C=O sont liés directement, on observe une diminution importante de cette fréquence ($\nu_{\text{C=O}} = 1686\text{ cm}^{-1}$). Cette diminution se trouve accentuée dans le cas de la benzophénone où deux groupes C₆H₅- sont liés directement au même C=O.

$\nu_{\text{C=O}}$ en cm^{-1} acétone : 1709 acétophénone : 1686 benzophénone fondue : 1658

Relativement à l'intensité de cette raie caractéristique, il est à remarquer que, dans tous les cas étudiés ici, la diminution de $\nu_{\text{C=O}}$ provoquée par le groupe C₆H₅- (ou C₆H₄<) est accompagnée d'une augmentation très nette de l'intensité de la raie. Ainsi, par exemple, lorsque l'on passe de l'acétone à l'acétophénone et à la benzophénone on observe, d'une part une diminution de la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ mentionnée ci-dessus et, d'autre part, une augmentation de l'intensité de la raie.

En ce qui concerne l'influence du groupe C₆H₄< sur la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$, lorsque l'on passe des cyclanones aux benzocyclanones on observe, de même, des effets différents suivant qu'il s'agit d'une benzocyclanone α (I) ou β (II), c'est-à-dire suivant que le C=O est lié



directement au noyau benzénique ou s'en trouve séparé par au moins un groupe CH₂ (4). Par exemple, pour la tétralone β , on trouve $\nu_{\text{C=O}} = 1717\text{ cm}^{-1}$, valeur sensiblement identique à celle de la fréquence caractéristique des cétones aliphatiques à chaînes nor-

même observation (3) au cours de l'étude des spectres Raman de males, tandis que pour la tétralone α on trouve $\nu_{C=O} = 1682 \text{ cm}^{-1}$, valeur sensiblement égale à celle observée pour la propiophénone et, en général, pour les cétones du type $C_6H_5-CO-(CH_2)^n-CH_3$.

De plus, l'étude comparée de quelques benzocyclanones m'a permis de constater, comme dans le cas des cyclanones, une diminution systématique de $\nu_{C=O}$ lorsque le nombre de chaînons du cycle comprenant le groupe $C=O$ augmente.

J'ai également étudié l'influence, sur la fréquence $\nu_{C=O}$, du groupe $C_6H_{10}<$ provenant de l'hydrogénation complète du radical $C_6H_4<$. Dans le cas considéré (décalones α et β) (5) l'influence de $C_6H_{10}<$ est très faible et se manifeste seulement, comme dans les cas précédents, pour la décalone α où les groupes $C_6H_{10}<$ et $C=O$ sont liés directement. Dans la décalone β où les deux groupes $C_6H_{10}<$ et $C=O$ sont séparés par un CH_2- , l'influence est nulle et on retrouve la même valeur de la fréquence que pour la cyclohexanone et, par suite, la même que pour les cétones aliphatiques normales.

Après avoir étudié la déformation des angles valentiels provoquée par la formation de cycles de grandeurs variables, j'ai étudié l'effet de la substitution des H situés en α vis-à-vis du groupe $C=O$ par des radicaux CH_3 et C_2H_5 , en comparant les spectres Raman des cétones à chaînes linéaires à ceux des isomères ramifiés à même nombre d'atomes de carbone, ceci pour des cétones aliphatiques et arylaliphatiques.

Comme précédemment dans le cas des cyclisations, j'ai noté que l'influence de la substitution des H en α de $C=O$ se manifestait dans le cas de l'acétone et de l'acétophénone par une diminution de la fréquence caractéristique de la liaison cétonique.

Dans le cas de l'acétophénone, j'ai noté que l'intensité de la raie caractéristique $C=O$ était nettement plus grande que celles des acétophénones di- et tri-substituées par des groupes CH_3 et C_2H_5 .

On peut rapprocher ce fait de ce qui a été observé dans le cas des oximes de l'acétophénone et de la diméthylbutylacétophénone en ce qui concerne l'intensité des raies Raman de ces substances (6).

Jusqu'ici j'avais étudié l'influence des groupes C_6H_5- et $C_6H_4<$, et du produit de réduction de ce dernier, $C_6H_{10}<$, sur la fréquence de la liaison $C=O$. Mais dans le cas des décalones, il existe des influences structurales très nettes; ceci m'a amenée à étudier les variations de la fréquence caractéristique $\nu_{C=O}$ correspondant au passage des décalones *cis* aux décalones *trans*; on peut noter une légère augmentation de la fréquence $\nu_{C=O}$ lorsque l'on passe des isomères *cis* aux isomères *trans* (5).

D'autre part, pour chaque couple de stéréoisomères étudiés, l'intensité de la raie caractéristique de la liaison $C=O$ est nettement plus grande pour l'isomère *cis*.

De plus, les isomères *trans* présentant une plus grande symétrie, leurs spectres Raman se sont montrés plus riches en raies que ceux des isomères *cis*.

Parallèlement à ces recherches sur les spectres Raman des cétones j'ai étudié l'absorption dans l'ultra-violet moyen de toutes ces substances; certaines de celles-ci avaient déjà été étudiées, en par-

ticulier par M^{mo} Ramart et ses collaborateurs (7) et par Forster, Skrabal et Wagner (8).

De même que les spectres Raman de toutes les cétones aliphatiques à chaîne normale possédaient très sensiblement la même valeur de la fréquence caractéristique de la liaison C=O, toutes ces substances présentent sensiblement la même absorption dans l'ultra-violet moyen, ce qui avait déjà permis de définir une absorption « limite » du chromophore C=O (9).

En ce qui concerne les cyclanones, tandis que l'on observait pour les spectres Raman de ces composés une variation systématique de la valeur de $\nu_{C=O}$ suivant l'élargissement du cycle, ces substances possèdent dans l'ultra-violet des spectres très voisins; on peut observer dans le cas de la cyclobutanone et de la cyclopentanone des bandes fines qui n'apparaissent pas dans les spectres d'absorption des termes supérieurs étudiés.

Lorsque l'on introduit dans la molécule cétonique aliphatique à chaîne normale un groupe C₆H₅-, on avait observé, pour la raie Raman caractéristique de la liaison cétonique, un abaissement considérable de la fréquence $\nu_{C=O}$ seulement lorsque les deux groupes étaient liés directement. Dans l'ultra-violet cette introduction s'accompagne d'un déplacement de la courbe d'absorption vers le visible, d'une augmentation de l'intensité et d'un changement profond de la courbe, ceci lorsque les deux chromophores sont liés directement et, quand ceux-ci sont séparés par un CH₂-, d'une modification de la forme et d'une augmentation de l'intensité, l'absorption ayant lieu dans la même région spectrale pour les cétones aliphatiques et les benzylalcoylcétones.

Lorsque l'on passe des cyclanones aux benzocyclanones, on note des modifications analogues à celles observées dans le cas précédent, l'influence mutuelle du carbonyle et du noyau benzénique provoque un changement important dans l'absorption de ces chromophores, changement qui consiste en une forte augmentation de l'intensité de cette absorption; lorsque le groupe CO est directement lié au groupement C₆H₄ (benzocyclanones α) il y a de plus un déplacement des bande vers le visible.

On constate ici encore que l'influence du solvant sur le spectre d'absorption des cétones étudiées est notablement plus importante dans le cas où les deux chromophores sont liés directement que lorsqu'ils sont séparés par un groupe CH₂ (10); d'autre part, on observe dans les solutions hexaniques des bandes fines que les solutions alcooliques ne présentent pas dans les conditions expérimentales utilisées.

En ce qui concerne les α -benzocyclanones, tandis que pour les spectres Raman de ces substances l'on observait une variation systématique de la valeur de la fréquence de la raie caractéristique cétonique quand on passait de l'indanone à la tétralone et à la benzosubérone, en ce qui concerne les spectres d'absorption ultra-violet on note que ces trois composés absorbent dans la même région spectrale.

Si l'on considère maintenant les courbes d'absorption des inda-

none et tétralone β (4), on note de même que ces substances absorbent dans la même région spectrale.

L'introduction d'un groupe cyclohexyl (C_6H_{11} -) dans la molécule cétonique aliphatique normale, ou cyclohexénique ($C_6H_{10}<$) pour les cyclanones, qui n'amenait pas de variation sensible de la valeur de la fréquence de la raie Raman cétonique $\nu_{C=O}$, n'introduit pas de changement important dans la forme des courbes d'absorption des cétones aliphatiques et des cyclanones; on note un léger déplacement des courbes vers le visible et une faible augmentation du coefficient d'absorption.

L'isomérisie cis-trans dans le cas des décalones, qui se manifestait très nettement dans les spectres Raman de ces substances, se traduit, pour les spectres d'absorption ultra-violet, par une très faible différence sensible seulement pour les décalones α : déplacement vers le visible de la courbe du composé *cis* accompagné d'une légère augmentation de l'intensité d'absorption.

Dans le présent mémoire, je donnerai les résultats concernant l'influence de la cyclisation sur la fréquence de la raie caractéristique de la liaison $C=O$ ainsi que certains résultats relatifs à l'étude de l'absorption de ces cétones dans l'ultra-violet moyen.

Les composés qui sont étudiés ici sont les suivants :

- 1° Méthyléthylcétone et cyclobutanone.
- 2° Méthylpropylcétone, propione et cyclopentanone.
- 3° Méthylbutylcétone, éthylpropylcétone et cyclohexanone.
- 4° Méthylamylcétone, éthylbutylcétone, butyrene et cycloheptanone.
- 5° Propylbutylcétone et cyclooctanone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. *Etude spectrale.*

Les spectres Raman des cétones dont l'étude fait l'objet de ce mémoire ont été réalisés à la température ordinaire.

Pour obtenir le spectre Raman de chacun de ces produits deux clichés ont été faits, l'un sans filtre donnant l'excitation par les raies 4046,5 Å du mercure, l'autre avec un filtre noviol A de pyrex qui laisse passer la raie excitatrice 4358,3 Å et absorbe complètement la raie 4046,5 Å.

Les spectres Raman sont représentés par des schémas dans lesquels on porte en abscisses la fréquence en cm^{-1} ; à chaque raie Raman on fait correspondre une raie dont la hauteur indique l'intensité approximative, sa largeur correspondant à la largeur de la raie repérée sur la plaque photographique.

En ce qui concerne la détermination des spectres d'absorption dans l'ultra-violet moyen, les mesures ont été faites sur les solutions alcooliques et cyclohexaniques des cétones à la concentration N/10.

Les courbes d'absorption ultra-violettes ont été tracées en portant en ordonnées le logarithme du coefficient d'absorption et en

abscisses les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

Dans le tableau ci-joint sont données, dans la colonne de gauche, les valeurs de la fréquence caractéristique de la liaison C=O pour les différentes cétones aliphatiques à chaînes normales : méthyléthylcétone, méthylpropylcétone, propione, méthylbutylcétone, éthylpropylcétone, méthyl-*n*-amylcétone, éthylbutylcétone, butyrene, propylbutylcétone.

Cétones aliphatiques	ν_0 en cm^{-1}	Cyclanones	ν_0 en cm^{-1}
Méthyléthylcétone.....	1714	Cyclobutanone*.....	$1774 \pm 8,5$
Méthylpropylcétone.....	1715	Cyclopentanone..... ν_1	1727
Propione.....	1716	Cyclohexanone..... ν_2	1744
Méthylbutylcétone.....	1716	Cyclohexanone.....	1714
Ethylpropylcétone.....	1715		1698
Méthylamylcétone.....	1715	Cycloheptanone.....	1697
Ethylbutylcétone.....	1715		
Butyrene.....	1713	Cyclooctanone.....	
Propylbutylcétone.....	1714		

* D'après Kohlrausch et Skrabal (11).

Pour toutes ces cétones normales, la valeur de la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ est très sensiblement la même quel que soit le nombre d'atomes de carbone de la chaîne et, pour un même nombre de chaînons, quelle que soit la position du groupe carbonyle dans la molécule.

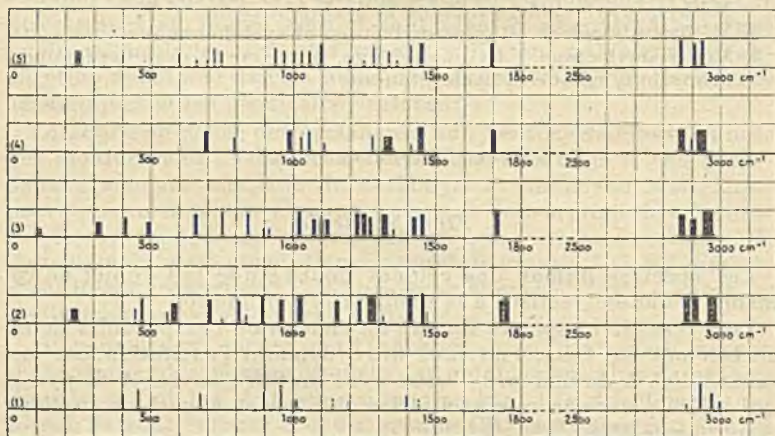


Fig 1 - (1) cyclobutanone*, (2) cyclopentanone, (3) cyclohexanone, (4) cycloheptanone, (5) cyclooctanone

* d'après Kohlrausch et Skrabal (11).

Cette fréquence caractéristique sensiblement invariable dans le cas des cétones aliphatiques à chaîne normale lorsque l'on augmente la longueur de la chaîne carbonée, subit, lorsqu'il s'agit des cyclanones, des variations systématiques avec l'élargissement des cycles.

Dans la colonne de droite du tableau sont données les valeurs de $\nu_{\text{C=O}}$ correspondant aux cyclanones en C₅, C₆, C₇ et C₈. De plus j'ai porté également dans cette colonne la valeur $\nu_{\text{C=O}}$ correspon-

nant à la cyclobutanone d'après Kohlrausch (11). Remarquons que pour la cyclopentanone on observe pour la liaison C=O deux raies très proches et très intenses.

Ces valeurs montrent nettement qu'à mesure que le nombre de chaînons du cycle croît, la valeur de $\nu_{C=O}$ diminue. On peut remarquer que la différence observée entre deux termes consécutifs dans les cas étudiés diminue lorsque le nombre de carbone augmente, de telle sorte que pour la cycloheptanone et la cyclooctanone, la valeur de $\nu_{C=O}$ est sensiblement la même.

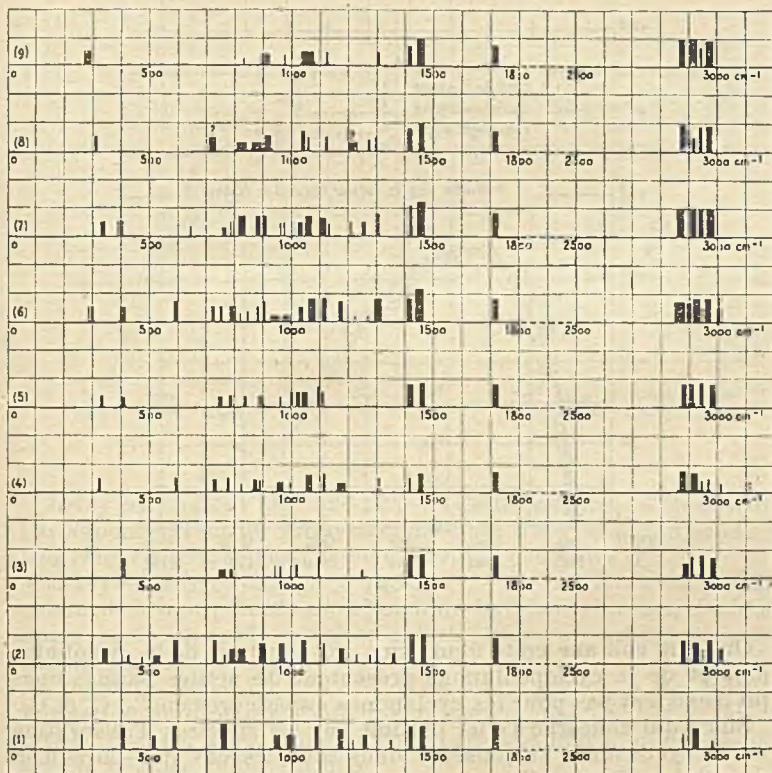


Fig 2. — (1) méthyléthylcétone; (2) méthylpropylcétone; (3) propiane; (4) méthylbutylcétone; (5) éthylpropylcétone; (6) méthyl. n. amylocétone; (7) éthylbutylcétone; (8) butyrons; (9) propylbutylcétone.

Maintenant si l'on considère le passage des cétones acycliques aux cyclanones, on observe que la formation d'un cycle se traduit par une variation de la fréquence $\nu_{C=O}$ sauf pour la cyclohexanone. Comme on a vu précédemment que la valeur de $\nu_{C=O}$ était sensiblement constante pour toutes les cétones aliphatiques ici étudiées, il s'ensuit que lorsque l'on passe des cétones aliphatiques aux cyclanones, quand le nombre d'atomes de C, n , est inférieur à 6 il correspond à la formation d'un cycle une augmentation de la valeur

de $\nu_{C=O}$ et pour $n > 6$ la formation d'un cycle entraîne une diminution de cette valeur.

Parallèlement à ces recherches sur les spectres Raman, j'ai étudié les spectres d'absorption ultra-violetts de toutes ces cétones. Certaines de ces substances avaient déjà été étudiées à ce point de vue par différents auteurs.

Sur la figure 3 sont tracées les courbes d'absorption dans l'U.-V. moyen des cyclanones étudiées en solution dans le cyclohexane (*).

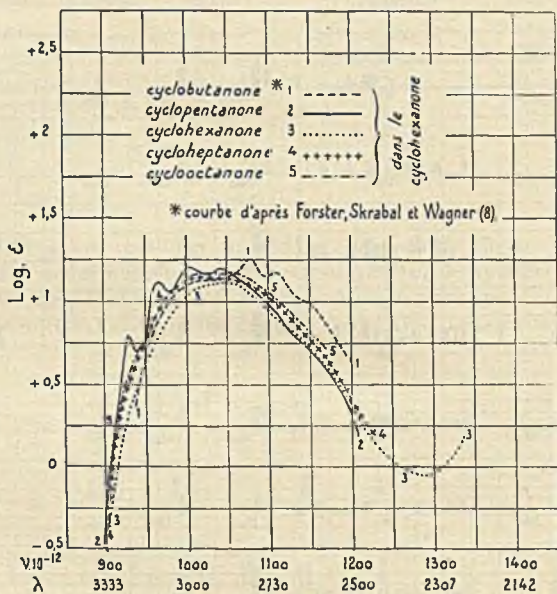


Fig. 3

On peut voir sur cette figure que les spectres de la cyclobutanone et de la cyclopentanone présentent de petites bandes fines qui n'existent pas pour les cyclanones supérieures en C_6 , C_7 et C_8 .

En ce qui concerne l'effet produit sur les spectres d'absorption par la cyclisation, j'ai observé dans tous les cas que, lorsqu'on passait des cétones aliphatiques normales aux cyclanones à même nombre d'atomes de carbone, cet effet se traduisait par un léger déplacement de la courbe d'absorption vers le visible et par une faible diminution de l'intensité du maximum d'absorption. A titre d'exemple j'ai tracé sur la figure 4 les courbes de la cycloheptanone et des cétones aliphatiques normales correspondant à un même nombre d'atomes de carbone: la butyrene, l'éthylbutylcétone et la méthyl-*n*-amylcétone.

On voit de plus sur cette figure que les cétones aliphatiques à

(*) La courbe d'absorption de la cyclobutanone a été empruntée à Forster, Skrabal et Wagner (8).

chaîne normale ont la même absorption quelle que soit la position du groupe C=O dans la chaîne.

II. Préparation et purification des substances.

La cyclopentanone, la cyclohexanone, la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone, la propione, l'éthylpropylcétone, la butyrene sont des produits commerciaux. J'ai purifié ces substances par des distillations fractionnées répétées dans un appareil de pyrex entièrement rodé.

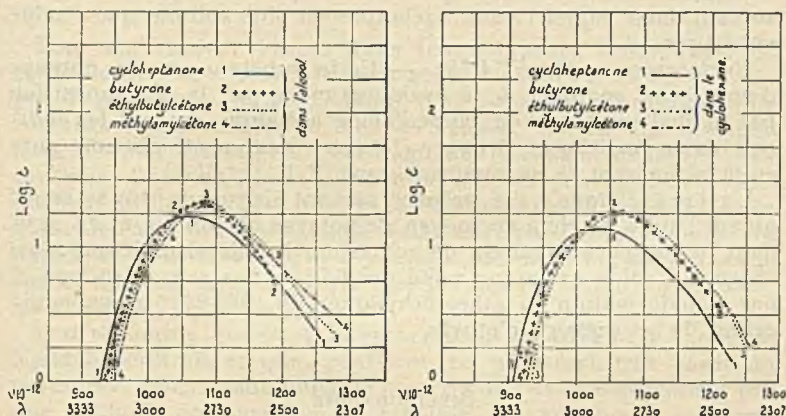


Fig. 4

Méthylbutylcétone Eb. : 126-128°. — Cette substance a été obtenue par saponification du propylacétylacétate d'éthyle par la soude et traitement ultérieur par l'acide sulfurique concentré (12).

Méthyl-n-amylcétone Eb₇₅₀ : 148-151°. — Ce produit a été préparé comme la cétone précédente à partir du butylacétylacétate d'éthyle; après avoir saponifié cet éther acétylacétique on traite par l'acide sulfurique concentré (12).

Ethylbutylcétone Eb. : 142-145°. — Cette cétone a été obtenue par action du bromure d'éthylmagnésium (1 mol. 1/4) sur le valéronitrile (1 mol.). Après quelques heures de chauffage, on décompose sur de la glace chlorhydrique.

Le produit obtenu qui contient à côté de la cétone une certaine quantité d'imine est agité avec de l'acide chlorhydrique, puis laissé en contact plusieurs heures avec cet acide afin de décomposer l'imine.

Le valéronitrile a été préparé en chauffant au bain-marie une solution hydroalcoolique de CNK avec du BrC₄H₉.

Propylbutylcétone Eb. : 162-164°. — Cette cétone a été obtenue, avec un rendement de 35 0/0, comme la précédente en faisant agir le bromure d'éthylmagnésium (1 mol. 1/4) sur le valéronitrile (1 mol.). Le traitement est celui indiqué pour l'éthylbutylcétone.

Cycloheptanone Eb.: 177°. — Cette cyclanone a été préparée par décomposition par la chaleur du sel de Th de l'acide subérique (13). La cétone obtenue a été purifiée par transformation en semicarbazone (P. F. 163°) et régénération ultérieure de la cétone au moyen de l'acide oxalique.

L'acide subérique (P. F. 126°) a été préparé en chauffant 36 heures à reflux 4 parties d'acide nitrique de poids spécifique 1,35 avec 1 partie de liège (14). Le mélange d'acides subérique, azélaïque et oxalique ainsi obtenu est débarrassé de l'acide oxalique par suite de la plus grande solubilité de ce dernier acide dans l'eau. Ensuite on sépare les acides subérique et azélaïque au moyen de l'éther, solvant dans lequel l'acide azélaïque est plus soluble que l'acide subérique.

Cyclooctanone Eb₁₅: 74-78°. — Cette substance a été obtenue d'une façon analogue à la cycloheptanone par la décomposition par la chaleur du sel de Th de l'acide azélaïque suivant les indications de Ruzicka et Brugger (15). La cétone a été obtenue pure en la régénérant de sa semicarbazone (P. F. 154-155°).

L'acide azélaïque a été préparé suivant Maquenne (16) en saponifiant l'huile de ricin au moyen de potasse alcoolique et en oxydant par le permanganate de potassium l'acide ricinoléique ainsi obtenu. L'acide azélaïque a été purifié par des cristallisations et par transformation en éther éthylique (Eb.: 282-284°) et saponification de cet azélaate d'éthyle.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M^{me} RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 1, 738.
- (2) KOHLRAUSCH, *Z. Elektrochemie*, 1937, 43, 282, 285, 288, 290; *Ber.*, 1936, 69 B, 729-743.
- (3) M^{lle} D. BIQUARD, *C. R.*, 1937, 204, 1721.
- (4) M^{lle} D. BIQUARD, *C. R.*, 1939, 208, 1096.
- (5) M^{lle} D. BIQUARD, *C. R.*, 1938, 207, 1415.
- (6) M^{lle} D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1230.
- (7) M^{me} RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 327.
- (8) FORSTER, SKRABAL et WAGNER, *Z. Elektrochemie*, 1937, 43, 290.
- (9) M^{me} RAMART-LUCAS, *Traité de Chimie organique de V. Grignard*, t. 2, p. 70, Paris, 1934.
- (10) M^{me} RAMART-LUCAS, *Traité de Chimie organique de V. Grignard*, t. 2, p. 78, Paris, 1934.
- (11) KOHLRAUSCH et SKRABAL, *Z. Elektrochemie*, 1937, 43, 282.
- (12) DRAKE et RIEMENSCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 5005. *Synthèses organiques*, p. 343, Paris, 1935.
- (13) RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 515.
- (14) MARKOWNIKOFF, *Ber.*, 1893, 26, 3089; *Lieb. Ann.*, 1879, 199, 146.
- (15) RUZICKA et BRUGGER, *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 339-354.
- (16) MAQUENNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, 21, 1061.

(Laboratoire de Chimie organique à la Sorbonne.)

N° 95. — Caractérisation de l'azote dans les substances organiques ; par M. Marcel DELÉPINE.

(11.2.1940.)

On fait bouillir la substance une minute avec de l'acide sulfurique concentré, puis décolore par quelques cristaux de permanganate de potassium en chauffant à nouveau. Il se forme ainsi assez d'ammoniaque pour qu'on puisse la caractériser dans les corps les plus diversifiés.

Pour caractériser l'azote dans les composés organiques, on conseille comme réaction la plus générale de les chauffer avec un peu de potassium (ou de sodium), d'où formation de cyanure que l'on transforme ensuite en bleu de Prusse, suivant une méthode imaginée par Lassaigne. Cela demande forcément quelques précautions. Dans un grand nombre de cas, on peut se servir simplement de chaux sodée dont la calcination avec la matière azotée libère de l'ammoniaque facile à reconnaître par le bleuissement du papier de tournesol rouge ; il y aurait, dit-on, défaillance dans le cas de certains composés, tels que les dérivés nitrés ou nitrosés, les azoïques, etc...

Il m'a semblé que pour la recherche qualitative la méthode de Kjeldahl suffirait et que, peut-être, en un temps très court on produirait assez d'ammoniaque pour qu'on pût la caractériser par une méthode convenablement sensible. L'expérience a confirmé cette vue. Comme une minute, temps qui sera préconisé, il reste notablement de matière organique non minéralisée, on achève la destruction par addition de permanganate de potassium solide ; on s'étonnera peut-être de l'emploi de cet oxydant violent, en redoutant qu'il ne brûle le peu d'ammoniaque formée, mais cette appréhension sera calmée si on se rappelle que la méthode primitive de Kjeldahl en recommandait précisément l'emploi. Il y a eu de si nombreuses modifications depuis qu'on peut l'oublier.

Quoi qu'il en soit, voici comment, en quelques minutes (cinq au plus), on trouve l'azote d'un composé organique, ce qui est plus long à décrire qu'à faire.

Dans un petit tube d'essai de 12 à 15 cm. de long et de 10 à 15 mm. de large, on introduit quelques milligrammes (1 à 10) de la substance essayée ; on y verse 0,3 cm³ d'acide sulfurique concentré et on fait bouillir une minute en agitant bien. Il y a charbonnement plus ou moins intense. On agite le tube quelques secondes à l'air, et, le tenant verticalement, on y fait tomber quelques petits cristaux de permanganate de potassium ; on fait bouillir à nouveau ; si le liquide n'est pas décoloré (ou presque incolore), on ajoute de nouveaux cristaux et fait bouillir ; on recommence, s'il le faut. Pendant que le tube est abandonné au refroidissement que l'on achèvera par arrosage d'eau à l'extérieur, on prépare un cristallisateur, sans bec, où aura lieu le dégagement d'ammoniaque. Ce cristallisateur peut avoir 5 à 6 cent. de large ; on y dispose, sur le

bord, un gramme environ de potasse en pastilles avec $1/2$ cm³. d'eau ; on agite légèrement sans mouiller tout le fond du vase. On prépare, d'autre part, deux verres de montre plus larges que le cristalliseur et au centre de leur partie convexe, au moyen d'une goutte d'eau, on colle un papier de tournesol bien rouge de 1 centimètre carré environ.

Ceci fait, on ajoute 1 cm³ d'eau pour diluer l'acide sulfurique, dans lequel du sulfate acide de potassium a pu cristalliser ; on refroidit quelques instants sous un robinet d'eau ; on verse le contenu du tube dans la partie du cristalliseur qui n'est pas mouillée par la potasse. On agite pour mêler le tout ; il y a échauffement, parfois même projection. Aussitôt, on recouvre le cristalliseur du verre de montre portant le papier de tournesol. Il bleuit très rapidement s'il y a de l'ammoniaque. Le deuxième verre sert à remplacer le premier pour le cas éventuel de projections de gouttellettes de potasse.

Un tel dispositif que je me rappelle avoir vu enseigner par Berthelot donne facilement le bleuissement du tournesol si, sur quelques pastilles de potasse, on verse deux gouttes d'une solution de chlorure d'ammonium contenant un centième de milligramme d'azote (solution à 0,315 g. de ClNH_4 par litre). Cela indique qu'il suffit que la destruction sulfurique produise quelques centièmes de milligrammes d'azote pour que la recherche réussisse.

J'ai traité de cette façon des corps assez variés :

Chlorhydrate de triméthylamine.

Sulfate de spartéine.

Narcotine.

Benzonitrile.

Pyridine. Bleu de quinoléine.

Antipyrine.

Aldazine de l'aldéhyde $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$.

Trinitrosotriméthylène-triamine.

P.-nitrosophénol.

Trinitrophenol.

Trinitrobenzène.

Nitrates de méthyle et d'éthyle.

Nitrite d'isoamyle.

Aniline quintichlorée.

Sulfate d'hydrazine.

Sulfate de quinine.

Sulfate de strychnine.

Acridine.

Nitrile phénylpropionique.

Caséine. - Pain.

Oso-tétrazone du méthylglyoxal.

Diazoacétate d'éthyle.

Azobenzène.

O.-nitrophenol.

Nitro- et dinitrobenzène.

Chloro- et dichloro-nitrobenzène.

Trinitrocellulose.

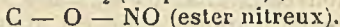
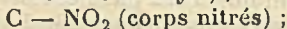
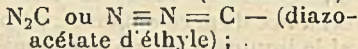
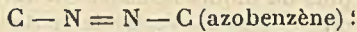
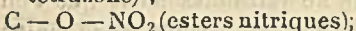
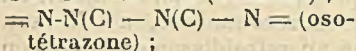
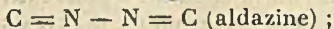
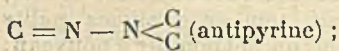
Nitrométhane

Diméthylglyoxime, acétoxime.

Chl. d'hydroxylamine.

Dans tous les cas, on a décélé l'ammoniaque, même avec les nitro-, di-nitro et dichloro-nitrobenzènes, l'o-nitrophenol, l'aniline perchlorée, bien qu'ils se volatilisent en partie lors du chauffage.

Quelques observations méritent d'être notées ; la triméthylamine et la pyridine ne sont détruites qu'en partie et lors de l'action de la potasse, on en reconnaît aisément l'odeur. D'autre part, on voit que les liaisons :



donnent suffisamment d'ammoniaque avec l'acide sulfurique bouillant pour qu'on puisse la caractériser.

L'action du permanganate doit être considérée comme déterminant une combustion du carbone attaché à l'azote, de telle sorte que les composés intermédiaires aminés formés sous l'influence de l'acide sulfurique se changent en acide carbonique et ammoniacque.

A titre de complément, on a ajouté dans la liste ci-dessus le sulfate d'hydrazine et le chlorhydrate d'hydroxylamine. Comme ils donnent aisément de l'ammoniacque, on ne trouvera pas étonnant que leurs dérivés organiques en donnent également.

Ce qui m'a le plus surpris, c'est que les esters nitriques y compris le coton-poudre, donnent aussi très facilement de l'ammoniacque; il y a lieu d'admettre que lors de la décomposition à chaud, l'acide azoteux ou les vapeurs nitreuses libérées forment du sulfate de nitrosyle que la matière organique réduit à l'état d'ammoniacque. J'avais examiné ces éthers nitriques pensant rencontrer un échec; l'expérience montre qu'il se produit de l'ammoniacque quand même.

Il y a mieux : en partant d'un nitrate ou d'un nitrite il est aisé de passer en quelques instants à l'ammoniacque. Pour faire l'expérience, on prend 0,3 cm³ d'acide sulfurique comme précédemment, on ajoute une goutte d'alcool éthylique et agite, puis 0,01 g. de nitrite ou de nitrate de potassium. On fait bouillir une minute et continue comme plus haut. On constate une formation abondante d'ammoniacque. Il est évident que ce cas se ramène à celui des esters nitriques ou nitreux, mais l'expérience seule pouvait décider s'ils se formeraient en quantité suffisante pour donner ensuite de l'ammoniacque.

* * *

Ce travail était présenté à la Société, lorsque je fus informé, lors de la séance, que M^{me} Gauduchon-Truchot, dans sa thèse de Docteur de l'Université (Pharmacie, Paris, 1936) avait proposé l'emploi du mélange sulfurique-perchlorique pour le même objet, avec le même succès. Voir aussi : Kahane, action de l'acide perchlorique sur les matières organiques, fasc. 167, des Actualités scientifiques et industrielles, Hermann et C^o, Paris. On ne trouve pas d'indications bibliographiques dans les tables des matières de nos périodiques. Le lecteur a donc à sa disposition deux procédés efficaces entre lesquels il pourra choisir.

N° 96. — Sur la vie moyenne de l'azote obtenu par électrolyse des solutions de N_3Na ; par René AUDUBERT et Charles RACZ.

(13.2.40).

Généralités. — L'énergie mise en jeu au cours des processus chimiques peut, dans de nombreux cas, apparaître sous forme de lumière. À côté de l'oxydation lente du phosphore, qui est sans doute la plus ancienne chimie luminescence observée, on connaît de nombreuses réactions luminescentes, dont certaines (composé

organo-magnésiens par exemple) ont été étudiés au point de vue spectral. Mais toutes les émissions sont en général situées dans le visible, c'est-à-dire qu'elles mettent en jeu un quantum d'énergie qui n'est pas disproportionné avec le bilan thermique de la réaction. Ces émissions classiques sont, en outre, décelables par les moyens ordinaires : plaque photographique, cellule photoélectrique normale.

L'emploi des dispositifs de haute sensibilité (1), tels ceux qui ont été réalisés dans mon Laboratoire avec des compteurs photoélectriques, révèle qu'un très grand nombre de réactions les plus banales même, comme la neutralisation d'un acide fort par une base forte s'accompagne d'une émission de rayonnement ultra-violet dans un domaine allant au moins jusqu'à 2000 Å, mais avec des intensités incomparablement plus petites que celle des luminescences connues. C'est la raison pour laquelle les moyens habituels sont impuissants à déceler ces phénomènes.

Le caractère essentiel des microluminescences ainsi découvertes, est de mettre en jeu un quantum d'énergie considérable. Dans certains cas, en effet, la connaissance de la région spectrale a permis de déterminer que le quantum correspondait à 150.000 à 160.000 cal. mol. g. Les valeurs élevées de ces énergies soulèvent au point de vue de la mécanique chimique des difficultés : c'est pourquoi ces nouveaux phénomènes présentent de l'intérêt pour la connaissance du mécanisme intime de la réaction chimique.

En étudiant par ce nouveau moyen d'exploration les réactions, il nous a été ainsi possible, dans certains cas, de préciser les processus intermédiaires dont l'ensemble constitue la réaction chimique.

Parmi toutes les réactions étudiées, celles dont l'intensité d'émission est assez grande pour permettre des mesures quantitatives, sont particulièrement intéressantes, il est alors possible en effet de suivre la marche du phénomène en fonction de différents facteurs (temps, température, concentration...) de déterminer les énergies d'activation des réactions photogéniques et parfois même de préciser le spectre d'émission avec un monochromateur. Dans ce cas, la détermination se fait de la manière suivante : la réaction est placée devant la fente d'entrée d'un monochromateur à optique de quartz, un photocompteur sensible étant disposé devant la fente de sortie. A partir des résultats obtenus, et de la courbe de sensibilité spectrale du compteur, on obtient le spectre de l'émission.

Radiochimie des azotures. — Existence de l'azote activé électroniquement.

La thermolyse lente dans l'azote ou dans le vide de

N_3Na , N_3K , $(N_3)_2Ca$, $(N_3)_2Ba$, N_3Ag , $(N_3)_2Pb$, N_3Tl , N_3Hg , $(N_3)_3Fe$... s'accompagne d'une émission ultra-violette (2) dont la variation

(1) R. AUDUBERT, *C. R.*, 1933, 196, 1588 ; *J. Chim. Phys.*, 1936, 33, 507 ; *C. R.*, 1936, 202, 1931 ; *C. R.*, 1936, 202, 1047 ; *C. R.*, 1937, 202, 1504.

(2) R. AUDUBERT et H. MURAOUR, 1937, 204, 431. — R. AUDUBERT, 1937, 204, 1192 ; 1937, 205, 133 ; *C. R.*, 1938, 205, 748 ; *C. R.*, 1938, 206, 1639. — R. AUDUBERT et RALEA, *C. R.*, 1939, 208, 983. — R. AUDUBERT et C. RACZ, *C. R.*, 1939, 208, 1810.

avec la température permet de déterminer les énergies d'activation des processus intermédiaires (3). On trouve ainsi en kg.-calories

$E = 40$ à 46 pour N_3K ; $E = 40$ à 43 pour N_3Ag ; $E = 20$ à 23 pour $(N_3)_2Pb$.

Pour certaines substances on trouve, suivant la température plusieurs énergies d'activation. Par exemple pour N_3Na , $E = 46$ à 50 et $E = 20$ à 22 ; pour N_3Tl , $E = 40$ à 45 et $E = 20$ à 24 ; pour N_3Hg , $E = 20$ à 25 et $E = 42$ à 46 .

Il existe donc pour les différents azotures, 2 types de réactions (4) photogéniques qui peuvent se présenter l'une et l'autre suivant la température dans certains de ces composés. Ces faits conduisent donc à admettre que les processus sont indépendants de la nature du métal associé et qu'ils caractérisent le groupement N_3 .

Les spectres d'émission que l'on obtient pour les différents azotures confirment cette dernière conclusion.

Le tableau suivant donne la position en Å des bandes d'émission observées pour un certain nombre de ces corps avec l'erreur moyen de la position du maximum :

N_3Ag	—	2150 ± 23	2300 ± 35	2400 ± 40	—	—
N_3Na	1975 ± 25	2150 ± 25	2300 ± 35	2400 ± 40	—	—
N_3Tl	2040 ± 30	2110 ± 25	2280 ± 35	2390 ± 40	2500 ± 40	$2650 ?$
N_3Hg	1930 ± 23	2100 ± 28	2290 ± 20	2475 ± 36	—	2620 ± 24

D'un autre côté, l'électrolyse de solutions aqueuses de N_3Na , N_3K , N_3H donne lieu anodiquement à une émission décelable non seulement au-dessus de l'anode mais encore dans une direction tangentielle à celle-ci, ce qui semble montrer que l'origine de l'émission serait dans la phase gazeuse. Le spectre du rayonnement émis est constitué par les bandes suivantes :

N_3Na	1990 ± 25	2130 ± 25	2270 ± 35	2425 ± 35	2550 ± 40
N_3H	1950 ± 25	2140 ± 25	2300 ± 35	2430 ± 35	2600 ± 40

Il est facile de voir que ces différents spectres aux erreurs d'expériences près, sont identiques et indépendants du cation associé.

D'un autre côté, si l'on examine le spectre électronique de la molécule d'azote, on trouve des états d'excitation qui peuvent rendre compte d'une manière satisfaisante des bandes d'émission observées expérimentalement :

$$(2009 \text{ \AA}, 2113 \text{ \AA}, 2255 \text{ \AA}, 2373 \text{ \AA}, 2549 \text{ \AA}, 2720 \text{ \AA}).$$

Sans entrer dans le détail des mécanismes possibles de la thermolyse et de l'électrolyse, signalons que le rendement extrêmement petit de l'émission fait songer à l'existence de réactions par chaîne coupées lors de la désactivation des molécules d'azote activées électroniquement :



(3) Tous ces résultats ont été obtenus avec une photocathode de CuI dont le maximum de sensibilité est situé aux environs de 2350 \AA .

(4) A une pression d'oxygène assez élevée, on obtient une 3^e énergie d'activation $E = 65$ à 75 (N_3Tl), (N_3)₂Fe, N_3Hg , N_3Na .

Détermination de la vie moyenne de (N₂) ().*

On sait que l'azote est un élément qui se présente parfois sous forme instable à longue vie moyenne. C'est ainsi en particulier que Lord Rayleigh (Strutt), le premier, a montré que le passage de la décharge électrique sous pression réduite dans une atmosphère d'azote normal s'accompagne de la transformation de celui-ci en azote actif caractérisé par des propriétés particulières. Cet azote en se désactivant, émet une luminescence jaune orangée qui disparaît en fonction du temps. La vie moyenne de cet azote varie en fonction de la pression : sous 1 mm. de Hg. elle est de 1 seconde et sous 0,05 mm. elle est de 150 secondes. D'autres formes d'azote actif ont été signalées : Newmann trouve que les rayons α communiquent à l'azote des propriétés différentes de l'azote normal, Usher et Venkastewaren (5) en comparant la force électromotrice d'une électrode de platine saturée d'azote normal dans une solution de N₃Na à la variation de la polarisation anodique dans cette même solution en fonction de la densité du courant, ont admis que l'azote obtenu ainsi électrolytiquement devait se trouver dans un état d'activation.

Cependant Briner et Winckler (6) ont vérifié que l'azote obtenu par électrolyse de solutions aqueuses d'acide azohydrique ou d'azotures alcalins ne s'accompagnait d'aucune luminescence visible caractérisant l'azote de Strutt. Les conclusions de ces différents auteurs sont du reste compatibles, puisque la désactivation est située dans l'ultra-violet et non dans le visible.

Quoiqu'il en soit, cet ensemble de faits suggérait comme possible que l'azote actif obtenu par l'électrolyse de N₃H ou N₃Na et par dissociation thermique des azotures, pouvait se trouver dans un état métastable dont il était intéressant de déterminer la vie moyenne.

En raison des facilités particulières qu'elle offrait, nous avons d'abord songé, pour déceler l'existence d'un état métastable de N₂ à l'électrolyse d'une solution de N₃Na qui donne lieu à une émission d'intensité assez élevée pour se prêter à des déterminations quantitatives.

L'électrolyse (7) est effectuée au moyen d'un contact tournant qui ouvre et ferme le circuit périodiquement. Entre la cellule située au-dessus de l'anode se trouve disposé un secteur à diaphragme entraîné par le même axe que l'interrupteur rotatif et qui, 2 fois par tour, démasque synchroniquement le compte-photon avec un retard sur l'interruption du courant de l'électrolyse.

Dans ces conditions, en faisant tourner le dispositif, si la désactivation est instantanée, en régime stationnaire, la cellule ne doit

(5) USHER et VENKASTEWAREN, *J. Chem. Soc.*, 1919, 445, 613.

(6) BRINER et WINCKLER, *J. Chim. Phys.*.

(7) Afin d'avoir une émission aussi grande que possible, l'anode était constituée par une toile de platine placée horizontalement aussi près que possible de la surface à cause de l'absorption énorme des solutions de N₃Na.

décélérer aucun rayonnement. Or, on observe au contraire une émission qui est fonction de la vitesse de rotation et de l'angle de décalage.

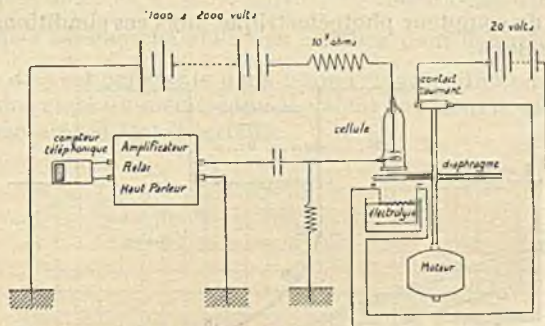


Fig 1

Par ailleurs, nous nous sommes assurés par des enregistrements du courant à l'oscillographe cathodique, que cet effet ne pouvait être attribué à un étalement du courant d'ouverture. L'oscillogramme donné ici à titre d'indication montre bien, comme on pouvait du reste le prévoir à partir des constantes électriques du circuit, que la rupture est trop brusque pour rendre compte du rayonnement observé.

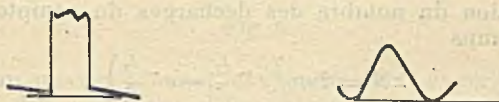


Fig. 2

La persistance de la luminosité ultra-violette après ouverture du courant d'électrolyse est donc la preuve de l'existence d'un état métastable du système émetteur, et il est logique d'attribuer cette propriété à l'azote activé électroniquement, dont nous avons vu que la désactivation rend compte du spectre d'émission de la réaction photogénique.

Si l'on désigne par τ la vie moyenne de $(N_2)^*$, par n_0 et n les nombres de molécules activées à l'instant zéro et à l'instant t , on a :

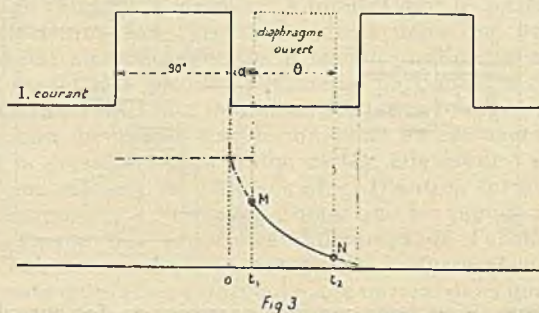
$$(1) \quad n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Pour plus de clarté, considérons le diaphragme représentatif du fonctionnement du dispositif.

La courbe supérieure représente la variation du courant en fonction du temps, la courbe inférieure se rapporte à la variation du nombre de molécules activées en fonction du temps, la portion en traits pleins M. N. correspond aux molécules activées dont l'émission par désactivation est décelable au photocompteur.

Pendant l'électrolyse il y a équilibre entre la natalité et la mortalité des molécules actives.

Par suite, l'émission J , mesurée en courant continu est donnée par $J = \Delta N_0 = \frac{n_0}{\tau}$, où ΔN_0 désigne l'accroissement du nombre des décharges du compteur photoélectrique dans ces conditions pendant l'unité de temps.



Considérons maintenant le fonctionnement en électrolyse intermittente, avec 2 interruptions par tour et un diaphragme circulaire comportant deux ouvertures, l'intensité de l'émission pour chaque tour correspond à la désactivation dans l'intervalle de temps $t_2 - t_1$ en prenant pour origine des temps l'instant de l'ouverture du courant, on a donc, en tenant compte de (1) et en désignant par ΔN l'augmentation du nombre des décharges du compteur pendant l'unité de temps

$$(2) \quad \Delta N = 2\nu n_0 \left(e^{-\frac{t_1}{\tau}} - e^{-\frac{t_2}{\tau}} \right)$$

et en tenant compte de (2)

$$(3) \quad \frac{\Delta N}{\Delta N_0} = 2\nu\tau \left(e^{-\frac{t_1}{\tau}} - e^{-\frac{t_2}{\tau}} \right)$$

D'autre part, en exprimant t_1 et t_2 en fonction de l'angle de décalage α et de l'ouverture du diaphragme θ ,

$$t_1 = \frac{\alpha}{2\nu\tau} \quad t_2 = \frac{\alpha + \theta}{2\nu\tau}$$

On a enfin :

$$(4) \quad \frac{\Delta N}{\Delta N_0} = 2\nu\tau \left[e^{-\frac{\alpha}{2\nu\tau}} - e^{-\frac{\alpha + \theta}{2\nu\tau}} \right]$$

Cette relation permet de déterminer τ en fonction des valeurs expérimentales de $\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$

En effet posons $y = \frac{\Delta N}{\Delta N_0}$ $x = \nu\tau$

on a :

$$(5) \quad y = 2x \left[e^{-\frac{\alpha}{2x}} - e^{-\frac{\alpha + \theta}{2x}} \right]$$

Pour déterminer τ à partir de cette relation, on construit des abaques représentant la variation de γ en fonction de valeurs arbitraires données à x . A partir des valeurs expérimentales de $\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$ et de γ on cherche celle des courbes pour laquelle la valeur calculée de τ est constante dans toute l'étendue du domaine étudié. On obtient ainsi du même coup la valeur de α dont la détermination expérimentale est fort incertaine.

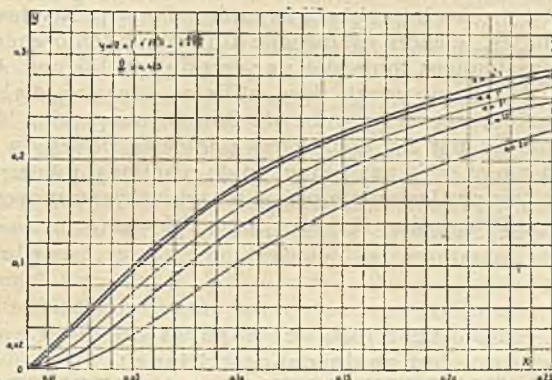


Fig. 3.

Le tableau suivant contient les résultats de 7 expériences correspondant à des conditions d'électrolyse différentes d'une solution 0,5 N de N_3Na .

Expérience	Tension	Intensité	τ	α	$\theta = 76^{\circ}30'$
1	20 volts.	1 amp.	$2,50 \times 10^{-3}$ sec.	$0,1^{\circ}$	
2	10 —	0,5 —	3,05 —	5°	
3	10 —	0,5 —	2,68 —	$0,5^{\circ}$	
4	20 —	1,2 —	2,33 —	10°	
5	12 —	0,6 —	3,13 —	20°	
6	22 —	1,5 —	1,67 —	1°	
7	20 —	0,8 —	2,05 —	$0,1^{\circ}$	

La moyenne de ces résultats est $\tau = 2,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$ second.

CONCLUSION.

Ces faits permettent donc d'admettre que lors de la décomposition électrolytique de solution d'azoture de sodium, l'azote formé anodiquement, doit avant de devenir de l'azote normal, passer par un état intermédiaire dont la vue moyenne serait environ $2,5 \cdot 10^{-3}$ second.

Conformément aux conclusions fournies par l'étude spectrale des émissions U.-V. présentées par les azotures et l'acide azothydrique au cours de leurs transformations, cette forme métastable serait la molécule d'azote activée électroniquement, cet azote étant différent

de l'azote de Strutt dont il n'a ni la vie moyenne ni le spectre de luminescence.

Il serait intéressant d'effectuer des déterminations de vie moyenne sur les produits photogéniques des transformations thermiques des azotures, la réalisation pratique en serait délicate, mais il est probable qu'elles conduiraient à des vies moyennes de valeurs voisines de celles obtenues dans le cas de l'électrolyse.

La cinétique, principalement dans ces dernières années, s'est attachée à analyser les diverses étapes de l'acte chimique, malheureusement entre les hypothèses capables d'interpréter les données expérimentales, le choix est difficile ainsi qu'en témoignent les discussions passionnées soulevées par certains problèmes. A côté des méthodes de recouplement déjà utilisées (spectre d'absorption, spectre de fluorescence, spectre de Raman, dispersion des ultrasons), l'analyse par les compteurs photoélectriques du rayonnement ultra-violet émis par beaucoup de réactions, fournira, comme on peut le voir par l'exemple présenté, un nouveau moyen de pénétrer le mécanisme intime des processus chimiques.

**N° 97. — Mélanges liquides séparés en deux couches
et opalescence critique ;
par P. MONDAIN-MONVAL et J. QUIQUEREZ.**

(27.2.40).

Les auteurs établissent expérimentalement que l'opalescence critique des mélanges liquides dépend étroitement de l'écart des indices de réfraction des constituants. L'opalescence, non observable lorsque cet état est faible, augmente en intensité et en étendue avec l'accroissement de cet écart.

Un phénomène très général que l'on perçoit fréquemment chez les mélanges liquides binaires ou ternaires, dans la zone homogène, au voisinage de la courbe de trouble et, avec plus de netteté encore, près du point critique, est celui de *l'opalescence critique*. L'observation visuelle directe en est aisée et est bien connue des expérimentateurs qui effectuent des déterminations de points de trouble. Ces mélanges, parfaitement transparents lorsqu'on les examine par transmission, montrent, par réflexion, une teinte opaline généralement bleutée ou verdâtre. Un examen au nicol des radiations lumineuses ainsi diffusées révèle qu'elles sont polarisées comme le sont celles émises dans les mêmes conditions par les solutions colloïdales. Cette « opalescence » de mélanges homogènes ne se manifeste que dans le voisinage de la courbe de démixtion. Son intensité varie avec la concentration des mélanges et semble présenter un maximum à proximité immédiate du point critique. Elle dépend beaucoup de la nature des constituants et peut parfois devenir assez importante pour gêner l'observation de la séparation en deux couches,

signalée par un trouble laiteux qui se différencie habituellement avec une grande netteté de l'opalescence elle-même.

La théorie de l'opalescence critique des mélanges a été l'objet des préoccupations de nombreux savants (Donnan, Ostwald, Smolouchowsky, Friedländer, Lehman, etc.). Leurs points de vue et conclusions sont assez sensiblement divergents. En outre, aucun d'eux ne semble avoir abordé, ni par conséquent résolu, un point particulièrement intéressant de la question de l'opalescence critique : Pourquoi certains mélanges, binaires ou ternaires, ne révèlent-ils dans la région critique aucune espèce d'opalescence ? Pourquoi d'autres mélanges, au contraire, montrent-ils dans les mêmes conditions, une opalescence considérable ? Nous pensons donner sur ce point, dans le présent exposé, une solution satisfaisante, appuyée directement par l'expérience et cadrant bien avec les hypothèses généralement admises sur la constitution des solutions opalescentes.

Il n'est pas douteux que, pour les mélanges partiellement miscibles, le cas de beaucoup le plus fréquemment observé est celui d'une opalescence ou forte ou, tout au moins, aisément perceptible. Le cas de l'absence totale d'opalescence est infiniment plus rare et n'est signalé que tout à fait accidentellement, sinon totalement passé sous silence ou même ignoré, dans la littérature. Ce dernier cas, relativement rare à la vérité, est pourtant aisément observable comme nous le montrerons plus loin par de nombreux exemples.

Au cours de nos recherches sur la séparation en deux couches, nous avons en effet été amenés à étudier systématiquement (1) pour de nombreux systèmes ternaires hétérogènes, les variations en fonction de la concentration et de la température de plusieurs propriétés physiques telles que la *densité*, l'*indice de réfraction*, la *tension superficielle* et la *viscosité*. Cette étude nous a conduit à reconnaître le fait suivant, appuyé par d'abondants documents expérimentaux, qui met en évidence une intéressante relation entre l'indice de réfraction et l'opalescence critique :

Les systèmes ternaires composés de trois constituants liquides doués d'indices de réfraction très voisins ne montrent pas le phénomène de l'opalescence critique. Si les indices de ces constituants présentent un léger écart, l'opalescence se manifeste avec une faible intensité dans une zone très étroite et très voisine du point critique. Si les écarts d'indices deviennent notables, la zone d'opalescence s'élargit et surtout s'étend de plus en plus le long de la courbe de trouble. En outre l'intensité de l'opalescence augmente dans le même sens que l'écart des indices.

Pour parvenir à ces conclusions, nous avons effectué toute une série d'essais qui ont roulé sur une cinquantaine de systèmes ternaires partiellement miscibles. Parmi ceux-ci, ce sont naturellement les systèmes où se manifeste l'opalescence critique qui sont de beaucoup les plus nombreux, puisque ce sont aussi ceux dont les

(1) P. MONDAIN-MONVAL et J. QUIQUEREZ, X^e Congrès International de Chimie, Rome, 1938, p. 357 et *Bull. Soc. Chim.* (en cours de parution) J. QUIQUEREZ, Thèses, Paris, 1938, Brinkmann impr., Mulhouse.

constituants présentent les plus grands écarts d'indice, condition évidemment aisée à satisfaire.

Nous avons pu cependant, en nous basant sur le principe des indices que nous venons d'énoncer, parvenir à réaliser une quinzaine de ternaires *sans opalescence* dont la plupart figurent dans le tableau I. Pour chaque ternaire étudié, on déterminait tout d'abord la totalité ou la plus grande partie de la courbe de démixtion par la méthode des points de trouble, au thermostat réglé à 25°. On préparait ensuite un certain nombre de mélanges homogènes très proches de la courbe de trouble, au voisinage immédiat du point critique. On abaissait lentement la température et l'examen très attentif du mélange homogène permettait de se rendre compte avec certitude si la démixtion était, ou non, précédée de l'apparition d'opalescence.

Le tableau I renferme quelques données relatives à une partie des systèmes *ternaires* étudiés. Pour chaque constituant est mentionné son indice de réfraction à 15° (radiation de $\lambda = 5876 \text{ \AA}$). Une colonne indique les différences d'indices des composés constituant chaque ternaire. Une dernière colonne renferme les résultats d'observation de l'opalescence.

Nous avons également effectué une étude toute semblable sur quatre systèmes *binaires* à miscibilité limitée. Ce sont les résultats obtenus qui figurent dans le tableau II.

Il résulte de l'ensemble de ces données que, lorsque l'écart des indices des constituants est de l'ordre de deux ou trois unités de la seconde décimale, l'opalescence critique apparaît à l'observateur comme *rigoureusement nulle*. Lorsque cet écart dépasse quatre unités de la seconde décimale, l'opalescence commence à se manifester dans une zone très étroite de concentration, au voisinage immédiat du point critique et gagne ensuite en intensité et en étendue avec l'accroissement de cet écart. Elle finit même, pour des écarts d'indices considérables, par border la courbe de démixtion dans la totalité de son étendue. Tel est, par exemple, le cas du ternaire *eau-alcool éthylique-sulfure de carbone* chez lequel l'opalescence peut être observée dans une portion considérable de la zone homogène. C'est d'ailleurs sur ce ternaire que l'opalescence critique a été signalée pour la première fois par Guthrie.

Il aurait été intéressant d'expérimenter sur des ternaires à constituants dotés tous trois d'indices de réfraction élevés, de l'ordre de 1,50 par exemple. Malheureusement, nous n'avons pu trouver dans la littérature ni réaliser nous-même de ternaires partiellement miscibles répondant à cette condition.

Il convient de rappeler ici que l'opalescence critique se manifeste également à des températures légèrement supérieures à celle du point critique θ *d'un corps pur*. Si, dans ce dernier cas, on abaisse en effet progressivement de $\theta + \varepsilon$ à θ la température du fluide en expérience, on observe, en général, l'apparition d'une sorte de brouillard qui précède la séparation en deux phases : l'une liquide, l'autre vapeur. Notre principe des différences d'indices permet également l'interprétation du phénomène, liquide et vapeur possédant à quelques degrés au-dessous du point critique des indices de

réfraction sensiblement différents, et aucune distinction de principe ne pouvant être invoquée à cet égard entre un système binaire séparé en deux couches liquides et un système à un seul constituant comportant une phase gazeuse et une phase liquide. Dans ce dernier cas, à la température critique et légèrement au-dessus, la phase liquide apparaît sous la forme d'un brouillard de fines gouttelettes dispersées dans la phase gazeuse d'indice différent, ce qui explique l'opalescence observée.

Fonction chimique et opalescence critique.

Au cours de nos recherches sur les systèmes ternaires hétérogènes *sans opalescence*, nous avons été amenés, avant de reconnaître l'influence des indices de réfraction, à envisager diverses hypothèses, et nous nous sommes demandés, en particulier, si l'absence d'opalescence n'était pas en liaison soit avec la présence d'un constituant déterminé, soit avec celle d'une fonction chimique qui puisse la provoquer.

Sans entrer dans le détail de nos recherches, il suffit d'examiner de près le tableau I (qui ne contient d'ailleurs qu'une partie de nos résultats) pour se rendre compte que ces deux hypothèses ne peuvent être retenues lorsqu'on les contrôle par les faits.

TABLEAU I.

CONSTITUANTS — Indices à 15° ($\lambda = 5876 \text{ \AA}$)			Ecart d'indices	Opalescence
Eau 1,3334	Alcool éthylique 1,3638	<i>n</i> -Pentane.....	1,3603 0,0304	nulle
—	—	Ether de Pétrole....	1,3680 0,0346	nulle
—	—	<i>n</i> -Hexane.....	1,3779 0,0445	très faible
—	—	Pétrole léger.....	1,4060 0,0726	très nette
—	—	Benzène.....	1,5044 0,1710	forte
—	—	Toluène.....	1,4999 0,1665	forte
—	—	<i>m</i> -Xylène.....	1,4998 0,1664	forte
—	—	Aniline.....	1,5889 0,2555	très forte
—	—	Formiate d'éthyle...	1,3625 0,0291	nulle
—	—	Acétate d'éthyle....	1,3751 0,0317	très faible
—	—	Tétrachl. de Carbone.	1,4632 0,1298	forte
—	—	Sulfure de Carbone..	1,6522 0,2988	extrém. forte
—	Alcool méthylique 1,3306	<i>n</i> -Pentane.....	1,3605 0,0271	nulle
—	—	Benzène.....	1,5044 0,1710	forte
—	—	Formiate d'éthyle...	1,3625 0,0291	nulle
—	Oxyde d'éthyle 1,3555	Alcool méthylique...	1,3306 0,0249	nulle
—	—	Alcool éthylique....	1,3638 0,0304	nulle
—	—	Alcool iso-propylique	1,3791 0,0457	très faible
—	—	Alcool <i>n</i> -propylique.	1,3870 0,0536	faible
—	—	Acétone.....	1,3617 0,0283	nulle
—	—	Acide formique.....	1,3734 0,0400	nulle
—	—	Acide acétique.....	1,3739 0,0405	nulle
—	Oxyde de butyle 1,3990	Alcool éthylique....	1,3638 0,0656	nette
—	Acétone 1,3617	<i>n</i> -Pentane.....	1,3605 0,0283	nulle
—	Acide formique 1,3724	Oxyde d'éthyle....	1,3555 0,0400	nulle
—	Acide acétique 1,3739	Oxyde d'éthyle....	1,3555 0,0405	nulle
—	—	Benzène.....	1,5044 0,1710	forte
—	—	Toluène.....	1,4999 0,1665	forte
Anhyd. acétique 1,3923	<i>n</i> -Hexane 1,3779	Acétone.....	1,3617 0,0306	nulle
—	Pétrole léger 1,4060	Acétone.....	1,3617 0,0443	nulle

TABLEAU II.

SYSTEMES		° Crit.	Ecart d'indices	Opalescence
Nitrobenzène 1,5518	n-Hexane 1,3779	20°2	0,1769	très forte
Aniline 1,5880	Cyclohexane 1,4280	30°05	0,1600	très forte
Alcool méthylique 1,3306	n-Pentane 1,3605	14°5	0,0299	très faible
Anhyd. acétique 1,3923	Pétrole léger 1,4060	54°	0,0137	nulle

La *non-influence d'un constituant* est presque immédiatement évidente. Il n'est pas, en effet, un seul des constituants de nos ternaires sans opalescence dont la présence puisse être considérée comme nécessaire, puisque d'autres ternaires sans opalescence ont pu être réalisés en l'absence de ce constituant et que, par ailleurs, la modification d'un des deux autres constituants permet, en sa présence, d'obtenir un ternaire opalescent. C'est ainsi, par exemple, que l'alcool éthylique, qui permet d'obtenir de nombreux ternaires sans opalescence (avec l'eau et l'éther entre autres), peut parfaitement être remplacé par l'acétone qui donnerait également un ternaire sans opalescence; alors que, en présence d'alcool et d'eau, la substitution à l'éther de tétrachlorure de carbone, de sulfure de carbone ou d'aniline, composerait un ternaire doué d'une opalescence considérable. La *non-influence* du rôle particulier d'un constituant est par là même démontrée.

La *non-influence de la fonction chimique* peut être mise en évidence d'une façon toute semblable. Considérant les ternaires *eau-éther-alcools normaux*, on constatera que l'opalescence, nulle pour les mélanges où figurent les premiers termes méthylique et éthylique, se révèle dans le système *eau-éther-alcool n-propylique* et s'accroît avec les termes supérieurs de la série. D'autre part, si nous remplaçons l'éther éthylique par l'oxyde de butyle, nous observons une opalescence nette dans le système *eau-oxyde de butyle-alcool éthylique*. Ce ne sont donc ni la fonction alcool primaire, ni la fonction éther-oxyde qui provoquent la disparition de l'opalescence.

De nombreux exemples confirment cette *non-influence* de la fonction chimique. Lorsque, par exemple, nous remplaçons dans le système sans opalescence : *eau-acétate de méthyle-alcool éthylique* l'ester par l'acétate d'éthyle, l'opalescence se manifeste. Là encore la fonction *ester* ne joue pas de rôle actif vis-à-vis de l'opalescence.

L'examen détaillé de cinquante ternaires nous permet de conclure que ce ne sont ni la présence de tel ou tel constituant, ni la fonction chimique qui motivent l'apparition ou la disparition de l'opalescence critique. En revanche, nous avons pu, à priori, en nous appuyant sur le principe des indices, prévoir un certain nombre de ternaires comme totalement dépourvus de toute opalescence, ce que l'expérience a régulièrement confirmé dans chaque cas, sans aucune exception. En outre, conformément à ce même principe, plus les indices des constituants sont différents, plus l'opalescence critique est intense et s'étend sur une zone plus large de l'isotherme de trouble.

Extension du principe des indices.

Nous avons montré précédemment que, dans un système binaire ou ternaire, il suffisait que les indices de réfraction des constituants ne présentent entre eux qu'un faible écart (quelques unités de la 2^e décimale) pour que ne se manifeste pas le phénomène de l'opalescence critique.

Cette condition n'est toutefois pas nécessaire. Il existe en effet des ternaires composés de trois constituants doués d'indices de réfraction présentant entre eux des écarts beaucoup plus considérables qui ne montrent pas d'opalescence.

Tels sont les deux systèmes :

Eau (1,3334) ; Chloroforme (1,4601) ; Acétone (1,3617)

Eau (1,3334) ; Cyclohexane (1,4289) ; Acétone (1,3617)

qui ne révèlent pas d'opalescence critique, bien que les écarts d'indices atteignent 12 unités de la seconde décimale. Loin de faire échec au principe des indices, ces deux exemples le confirment et même le généralisent. L'étude des indices de réfraction le long de la courbe de démixtion montre, en effet, que loin du point critique, les indices de deux points conjugués sont déjà extrêmement voisins, bien que ceux des constituants soient assez écartés. Ceci tient au fait que le coefficient de partage de l'acétone entre l'eau et le chloroforme est tel qu'elle se distribue de préférence dans la couche qui possède initialement le plus fort indice. Il en résulte une diminution très rapide de l'indice de la couche riche en chloroforme, d'où un affaiblissement rapide de l'écart entre les indices des deux couches. Ces exemples nous permettent de généraliser le principe des indices en l'énonçant sous une forme légèrement différente :

Les mélanges liquides hétérogènes ne présentent pas d'opalescence dans la région critique quand les deux couches, considérées même loin du point critique, ont des indices très voisins. Les systèmes pour lesquels les indices de trois constituants sont peu différents remplissent tout naturellement, pour ainsi dire par construction, cette condition de posséder des couches conjuguées douées d'indices très voisins. Il ne représentent donc, en somme, que des cas particuliers d'un principe beaucoup plus général.

Nous formulerons donc le principe comme il suit :

Le phénomène de l'opalescence critique est en relation étroite avec les indices de réfraction des constituants. Dans tous les mélanges où l'écart maximum entre les indices des constituants est faible (moins de quatre unités de la seconde décimale) l'opalescence est absolument inexistante. Elle peut également faire défaut pour des écarts encore plus importants des indices des constituants, à condition que le coefficient de partage soit tel que, même loin du point critique, les indices de réfraction des couches conjuguées soient extrêmement voisins.

Caractère de l'opalescence critique.

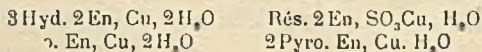
La relation que nous venons de signaler entre les indices de réfraction des couches conjuguées et l'opalescence critique s'accommode bien de la théorie qui identifie les mélanges opalescents à une émulsion colloïdale de sphérules infiniment petits. On conçoit en effet qu'un semblable système hétérogène, à haut degré de dispersion, puisse paraître optiquement homogène si les particules dispersées ont même indice que le milieu de dispersion. Il convient d'ailleurs de remarquer que cette homogénéité optique ne fait pas disparaître l'hétérogénéité de fait du système, hétérogénéité qui peut encore être mise en évidence par l'étude des variations d'autres propriétés physiques telles que la viscosité, en particulier. On sait en effet (et nous en donnerons dans un autre mémoire une étude expérimentale détaillée) que le passage dans la zone homogène voisine de la région critique est accompagné d'une élévation anormale de la viscosité. L'examen, à ce point de vue, de nombreux systèmes hétérogènes nous a permis de reconnaître expérimentalement que cette augmentation de viscosité attribuable, selon les hypothèses les plus généralement admises, à l'existence d'une solution colloïdale peut encore subsister dans des ternaires *sans opalescence* et accuse par là même l'hétérogénéité de ces systèmes. L'opalescence critique ne serait donc, selon nous, que la manifestation visuelle, donc à détection peu sensible, d'un phénomène beaucoup plus général, décelable par d'autres procédés physiques de sensibilité supérieure et qui consisterait en l'existence d'une émulsion colloïdale dans la région homogène voisine du point critique de dissolution. Pour que cette manifestation visuelle soit possible, il est nécessaire que les indices de réfraction des couches soient sensiblement différents. Il en résulte que si l'opalescence ne peut être observée, on ne peut en conclure à la non-existence du système à allure colloïdale.

Laboratoire de chimie-physique
de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

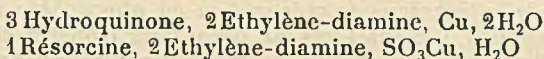
N° 98. — Nouveaux composés d'addition de l'hydroquinone, de la résorcine et de la pyrocatechine, formés en présence de différents sels métalliques et de différentes bases azotées; par M^{lle} Yvonne GARREAU.

(29.2.1940)

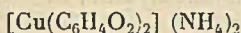
A partir de solutions contenant un diphénol (hydroquinone, résorcine, pyrocatechine), un halogénure, un sulfite ou un sulfate métallique (Ca, Cu, Ni, Co, Zn, Cd) et une base azotée (éthylènediamine, éthanolamine, pyridine), des combinaisons d'addition ont été obtenues, dont les principaux types correspondent à :



Au cours d'un travail concernant les produits d'oxydation de mélanges alcalins de diphénols et de sulfites, en présence d'hydroxydes métalliques (1), j'ai eu l'occasion d'isoler également des composés d'addition, dans la formation desquels aucune oxydation n'intervient, tels que :

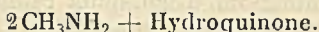


De nombreuses combinaisons analogues avaient déjà été préparées à partir de la pyrocatechine (2), plus généralement à partir de phénols présentant deux groupes OH en ortho, et de toutes sortes d'hydroxydes ou sels métalliques. La plupart sont considérées comme des complexes. C'est ainsi que R. E. Weinland et Edmund Walter (3) écrivent l'une d'elles :



et la nomment dipyrocatechine-cuprate d'ammonium.

Par contre, les produits d'addition de l'hydroquinone et de la résorcine, en nombre très restreint, se limitaient à quelques combinaisons avec des bases ou des sels alcalins et alcalino-terreux ou bien avec des bases azotées, comme par exemple : (4)



Ceux que j'ai obtenus sont d'un type nouveau, et se distinguent par la présence simultanée d'un métal lourd et d'une base aminée. Leur composition moléculaire, différente de celle que donne la pyrocatechine, permettrait cependant d'écrire des formules de constitutions complexes voisines.

Il serait donc intéressant de comparer les propriétés de ces groupes de composés, mais auparavant, il m'a semblé indispensable d'étendre mes investigations à de nouveaux sels métalliques et à de nouvelles bases azotées.

Aussi les résultats qui sont l'objet de ce mémoire concernent-ils la recherche systématique des composés d'addition formés à partir d'un diphénol (hydroquinone, résorcine, pyrocatechine); d'un halogénure, d'un sulfite ou d'un sulfate métallique (Cu, Zn, Cd, Ca, Ni, Co) et d'une base organique (éthylène-diamine, éthanolamine, pyridine).

Préparation.

Les concentrations employées pour la préparation des composés formés avec l'éthylène-diamine en présence de sulfites, sont indiquées dans le mémoire déjà cité (1).

Combinaisons de l'éthylène-diamine. — Une solution contenant : éthylène-diamine 3,2 mol.-g.; halogénure métallique 1,2 mol.-g. par litre, et dans laquelle on fait barboter un courant d'azote, est additionnée de 0,9 mol.-g. de diphénol. Après repos de plusieurs heures dans une atmosphère d'azote, les cristaux sont filtrés, lavés et séchés à l'abri de l'air.

Combinaisons de l'éthanolamine et de la pyridine. — Une solution contenant : éthanolamine ou pyridine 6,5 mol.-g. ; sel métallique 0,3 mol.-g. par litre, est additionnée de 0.4 mol.-g. de diphénol. Cette préparation se fait dans une atmosphère d'azote et les cristaux formés sont traités de la même façon que ci-dessus.

Détails de la technique de préparation en atmosphère d'azote. — Avec les sulfites, il n'avait pas été nécessaire d'opérer sous azote. En effet, il est bien connu que les mélanges alcalins de polyphénols et de sulfites absorbent l'oxygène de l'air beaucoup moins rapidement que ces deux constituants pris isolément ; de plus, la présence de sulfite empêche, dans une certaine mesure, la formation de produits d'oxydation colorés.

Lorsque des halogénures remplacent les sulfites, les mélanges noircissent au contact de l'air avec la plus grande rapidité.

La technique très simple suivante, bien qu'elle ne permette pas de travailler rigoureusement à l'abri de l'oxygène, donne cependant des résultats très satisfaisants : par exemple le composé 3Hyd, 2En, Co, 1,5H₂O, ainsi préparé est rose pâle.

Le mélange des réactifs est effectué dans une fiole cônique dans laquelle, avant l'introduction du diphénol, on fait barboter un courant d'azote, (teneur en oxygène 0,5 0/0). Tout en maintenant le tube abducteur en place, on verse la solution, préparée à part, du diphénol dans le minimum d'eau, puis rapidement ce tube est retiré, et la fiole cônique bien bouchée. On agite violemment ; pendant quelques instants la solution doit rester limpide.

Après repos de plusieurs heures dans l'atmosphère d'azote, les cristaux sont essorés à la trompe sur plaque perforée recouverte de papier durci. Pendant cette opération un aide maintient le plus près possible au dessus de l'entonnoir filtrant, un entonnoir renversé de diamètre un peu plus grand, dont la douille communique avec la bombe d'azote. La filtration étant en général rapide, un courant d'azote suffisamment fort, ne conduit pas à une dépense exagérée de ce gaz. Le précipité est lavé à l'eau sur le filtre, et aussitôt, placé dans un dessiccateur à vide.

Tableau des composés obtenus.

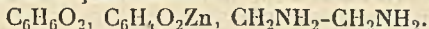
Pour plus de clarté, j'ai réuni l'ensemble des composés que j'ai préparés, en y incluant ceux qui ont déjà fait l'objet d'une publication, mais seules, les combinaisons d'addition non encore décrites le seront en détails plus loin.

Abréviations. — Conformément à une convention généralement adoptée, l'éthylène-diamine sera représentée par En. J'adopterai pour l'éthanol-amine l'abréviation Ethan ; pour la pyridine : Pyrid ; pour l'hydroquinone : Hyd ; pour la pyrocatechine : Pyro ; pour la résorcine : Rés.

Par la suite, il sera également commode de représenter par : Base, une molécule ou une fraction monobasique de molécule.

D'autre part pour l'écriture rigoureuse de certaines formules, il faudrait prendre soin de retrancher 2 atomes d'hydrogène qui ont

été remplacés par un atome de métal. Par exemple : 2 Pyro, En, Zn, serait écrite de façon exacte :



Hydroquinone

3 Hyd, 2 En, Cu, 2 H₂O
 3 Hyd, 2 En, Zn, 2 H₂O
 3 Hyd, 2 En, Cd, 2 H₂O
 3 Hyd, 2 En, Ca, 1,5 H₂O
 3 Hyd, 2 En, Ni, 1,5 H₂O
 3 Hyd, 2 En, Co, 1,5 H₂O
 6 Hyd, 7 En, 4 SO₃Ni, 8 H₂O
 (3 Hyd, 2 En, Zn) + (3 En, ZnI₂) + 5 H₂O

Résorcine

Rés, 3 En, ZnI₂
 Rés, 2 En, SO₃Cu, H₂O
 Rés, 4 Pyrid, SO₃Cu, 3 H₂O

Pyrocatechine

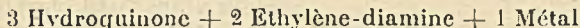
2 Pyro, En, Cu, H₂O
 2 Pyro, En, Zn
 2 Pyro, En, Ni
 2 Pyro, En, Co, 2 H₂O
 (2 Pyro, En, Cd) + (SO₃Cd, En, Pyro)
 2 Pyro, 2 Pyrid, Co, 0,5 H₂O

Pyro, En, Cu, 2 H₂O
 Pyro, 2 Ethan, Cu, 0,5 H₂O
 Pyro, 2 Ethan, Zn, 0,5 H₂O
 Pyro, 2 Ethan, Ni, 0,5 H₂O
 Pyro, 2 Ethan, Co
 Pyro, 2 Ethan, Cd, 1,5 H₂O

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Combinaisons de l'hydroquinone.

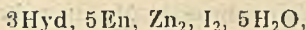
1°) *Ethylène diamine.* — L'hydroquinone donne avec l'éthylène-diamine et les métaux suivants : Cu, Zn, Cd, Ca, Ni, Co, une série remarquable de composés répondant, aux molécules d'eau près, à la formule générale :



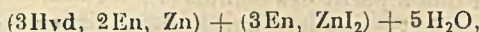
Aux trois premiers métaux correspondent en outre 2 H₂O et aux trois derniers 1,5 H₂O seulement. A ce propos, il faut d'ailleurs remarquer combien il est difficile de trancher avec certitude entre 2 ou 1,5 H₂O pour des substances ne pouvant être recristallisées hors de leurs eaux-mères, et de poids moléculaire élevé.

Toutes ces combinaisons se forment à partir des halogénures des métaux énumérés ci-dessus, y compris NiCl₂, NiBr₂, alors que celle obtenue précédemment à partir du sulfite de nickel contenait SO₃⁻.

Par exception le produit formé avec ZnI₂, correspond à la formule :



qui peut être écrite :



ce qui met en évidence une molécule du type général (3 Hyd, 2 En, Zn) et une molécule d'un sel (3 En, ZnI₂).

2°). *Ethanolamine.* — En présence d'éthanolamine je n'ai pu, dans les conditions indiquées p. 000, isoler aucun produit, que le sel métallique soit un halogénure, un sulfite ou un sulfate.

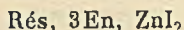
3°) *Pyridine.* — Les cristaux qui ont pris naissance avec l'hydro-

quinone en présence de SO_4Cu et de pyridine ne contiennent pas de cuivre, mais seulement de la pyridine et de l'hydroquinone, je ne ferai donc que les mentionner.

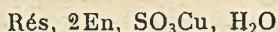
Aucun précipité n'a pu être séparé en présence d'halogénures. Quant au sulfite, il réduit immédiatement Cu^{++} .

Combinaisons de la résorcine.

1°) *Ethylène-diamine*. — Parmi les halogénures métalliques, seul ZnI_2 donne une combinaison cristallisée en présence de résorcine et d'éthylène-diamine :



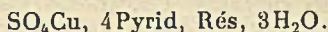
dont la composition moléculaire s'écarte de :



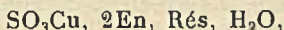
que j'avais obtenu précédemment.

2°) *Ethanolamine*. — En présence d'éthanolamine, dans les conditions indiquées p. 000, je n'ai pu, comme dans le cas de l'hydroquinone, isoler aucun produit.

3°) *Pyridine*. — Avec cette troisième base azotée, il ne m'a été possible de séparer qu'un seul composé :



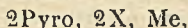
Il doit être rapproché de :



le sulfate remplaçant le sulfite et le nombre d'atomes d'azote restant quatre.

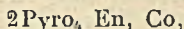
Combinaisons de la pyrocatechine.

1°) *Ethylène-diamine*. — La presque totalité des combinaisons formées avec la pyrocatechine, correspondent à la formule générale :



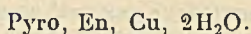
ou X représente une monobase et Me un métal bivalent ; formule déjà indiquée par G. Spacu et M. Kuras (2), pour les composés qu'ils ont préparés à l'aide de chlorure de zinc ou de cadmium et retrouvée par moi à partir des sulfites (1).

Je dois cependant souligner, que la combinaison contenant du cobalt correspond bien à :

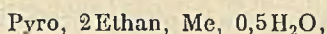


que le sel de cobalt employé soit CoCl_2 ou CoBr_2 , alors que ces derniers auteurs disaient n'avoir rien obtenu de constant avec le cobalt.

Par exception, la combinaison nouvelle que donne CuCl_2 n'est pas du type précédent, elle correspond à la formule :



2°) *Ethanolamine*. — C'est peut-être à toute une série de substances de formule générale :

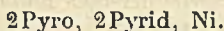


que doit être rattaché le dernier composé de la pyrocatechine mentionné ci-dessus ; deux molécules d'éthanolamine monobasique y jouant le rôle d'une molécule d'éthylène-diamine bibasique.

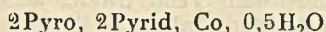
CuCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 ; CuBr_2 , ZnBr_2 , NiBr_2 , CoBr_2 ; So_4Cu , So_4Ni ont tous donné des combinaisons de ce type aux molécules d'eau près en ce qui concerne le cadmium et le cobalt.

Les sels de calcium et de baryum ne m'ont fourni que des pyrocatechinates de calcium et de baryum.

3°) *Pyridine*. — Avec la pyridine, les produits obtenus sont d'un type connu, déjà mentionné par G. Spacu et M. Kuras en ce qui concerne le nickel, et préparé par eux en utilisant des proportions différentes :



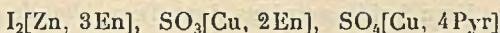
Mais alors que ces auteurs disaient n'avoir rien eu de constant avec le cobalt, le composé qui s'est formé, dans les conditions où j'ai opéré, possède une formule analogue à 0,5 molécule d'eau près, quel que soit l'halogénure utilisé :



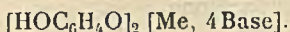
Constitution.

Il paraît simple de considérer les combinaisons de l'hydroquinone et de la résorcine comme des combinaisons d'addition moléculaires.

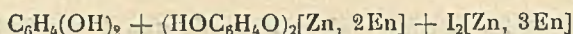
Celles de la résorcine résulteraient de l'union d'une molécule de résorcine avec une molécule de l'un des sels :



Par analogie, supposant que l'hydroquinone se comporte comme un acide monovalent, les six premiers composés du tableau résulteraient de l'union d'une molécule d'hydroquinone avec une molécule d'un sel hypothétique :

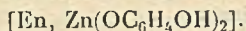


La combinaison de l'hydroquinone contenant ZnI_2 pourrait être considérée comme formée par l'union d'une molécule d'hydroquinone et de deux sels de zinc différents :



Quant à la combinaison contenant SO_3Ni , il semble difficile de la représenter simplement de façon analogue.

En ce qui concerne la pyrocatechine, pour des raisons d'ailleurs peu convaincantes, G. Spacu et M. Kuras (2) proposent :

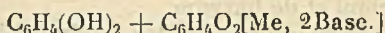


Il est possible qu'une étude plus approfondie montre que les dérivés de la pyrocatechine signalés ici sont des composés d'addition moléculaires.

Par exemple, les six derniers pourraient être considérés comme des sels du diacide pyrocatechine, de formule générale :



et la plupart des autres comme des combinaisons d'addition moléculaires d'un sel de ce type et de la pyrocatechine :



Description des composés nouveaux.

3 Hyd, 2En, Ni, 2H₂O. Gros prismes monocliniques violacés, un peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool froid, solubles à chaud, mais en se décomposant, insolubles dans l'acétone.

Analyse C 48,50 H 6,86 N 10,14 Ni 10,56 (calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4\text{Ni}$: C 48,61 H 6,67 N 10,31 Ni 10,80).

3Hyd, 2En, Co, 3H₂O. Cristaux prismatiques roses légèrement translucides, insolubles dans l'eau froide, se décomposant dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool et l'acétone.

Analyse C 47,60 H 6,87 N 9,72 Co 10,81 (calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{N}_4\text{Co}$: C 47,05 H 6,81 N 9,98 Co 10,40).

3Hyd, 2En, Ca, 1,5H₂O. Prismes incolores solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'acétone.

Analyse C 51,11 H 7,18 N 10,84 Ca 8,00 (calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_7,5\text{N}_4\text{Ca}$: C 51,24 H 6,84 N 10,87 Ca 7,77).

3 Hyd, 5En, 2Zn, 2I, 5H₂O. Lamelles plates incolores peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool et l'acétone.

Analyse C 30,03 H 5,63 N 12,66 Zn 11,77 (calculé pour $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{N}_6\text{Zn}_2\text{I}_2$: C 30,47 H 6,02 N 12,69 Zn 11,84).

Rés, 3En, Zn, I₂. Gros cristaux incolores, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool à 50 0/0, insolubles dans l'acétone.

Analyse C 23,51 H 5,18 N 13,58 Zn 10,52 (calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_6\text{ZnI}_2$: C 23,63 H 4,99 N 13,78 Zn 10,72).

2Pyro, En, Co, 2H₂O. Prismes rose-pâle insolubles dans l'eau, même chaude, l'alcool et l'acétone.

Analyse C 44,00 H 5,83 N 7,14 Co 15,53 (calculé pour $C_{11}H_{11}O_6N_2Co$: C 45,04 H 5,93 N 7,50 Co 15,79).

Pyro, En, Cu, $2H_2O$. Lamelles vert pâle solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool et l'acétone.

Analyse C 35,85 H 6,20 N 10,44 Cu 22,00 Pyrocatechine 40,51 (calculé pour $C_8H_{10}O_4N_2Cu$: C 35,87 H 6,02 N 10,46 Cu 23,73 Pyrocatechine 40,36).

Pyro, 2Ethan, Cu, $0,5H_2O$. Houppes vert-clair, très solubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool à 50 0/0 chaud, insolubles dans l'acétone.

Analyse C 39,01 H 6,17 N 9,39 Cu 21,03 (calculé pour $C_{10}H_{10}O_4N_2Cu$: C 39,65 H 6,32 N 9,22 Cu 20,99).

Pyro, 2Ethan, Co. Petits cristaux fins rose très pâle, se formant immédiatement, un peu solubles dans l'eau, mais s'y décomposant rapidement, (on les essore sans les laver), très peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'acétone.

Analyse C 41,21 H 6,58 N 9,09 Co 20,51 (calculé pour $C_{10}H_{10}O_4N_2Co$: C 41,52 H 6,58 N 9,09 Co 20,38).

Pyro, 2Ethan, Cd, $1,5H_2O$. Aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone.

Analyse C 32,16 H 5,81 N 7,62 Cd 30,14 (calculé pour $C_{10}H_{10}O_{4,5}N_2Cd$: C 32,48 H 5,72 N 7,57 Cd 30,40).

Pyro, 2Ethan, Ni, $0,5H_2O$. Petites houppes vertes se déposant après repos de 24 heures à la glacière, insolubles dans l'eau.

Analyse C 40,45 H 6,64 N 10,02 Ni 19,18 (calculé pour $C_{10}H_{10}O_{4,5}N_2Ni$: C 40,31 H 6,42 N 9,74 Ni 19,69).

Pyro, 2Ethan, Zn, $0,5H_2O$. Houppes incolores, solubles dans l'eau.

Analyse C 39,60 H 6,38 N 8,62 Zn 21,25 (calculé pour $C_{10}H_{10}O_{4,5}N_2Zn$: C 39,42 H 6,29 N 9,19 Zn 21,45).

SO_4Cu , 4Pyrid, Rés, $3H_2O$. Beaux prismes bleu foncé, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, l'acétone et l'éther.

Analyse C 48,97 H 5,03 N 8,70 S 5,27 Cu 9,94 (calculé pour $C_{22}H_{22}O_6N_4SCu$: C 48,78 H 5,03 N 8,75 S 5,01 Cu 9,93).

2Pyro, 2Pyrid, Co, $0,5H_2O$. Prismes courts, solubles dans l'eau, mais s'y décomposent, insolubles dans l'alcool et l'acétone.

Analyse C 59,78 H 4,67 N 6,49 Co 13,20 (calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_2Co$: C 59,46 H 4,76 N 6,30 Co 13,19).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Yv. GARREAU, *Ann. Chim.*, [11], 1938, 10, 518 et 552 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1939, 208, 1158.

(2) G. SPACU et M. KURAS, *J. prakt. Chem.*, 1934, 141, 201.

(3) R. E. WEINLAND et Edmund WALTER, *Z. anorg. Chem.*, 1923, 126, 149.

(4) GIBBS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1906, 28, 1403.

(Laboratoire de M. Pierre Girard, Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris).

N° 99. — Oxydes organiques dissociables : bis(*p*-bromophényl)-9.10-anthracène; par M. Charles DUFRAISSE et M^{me} Jeannette MORGOULIS-MOLHO.

(12.3.1940.)

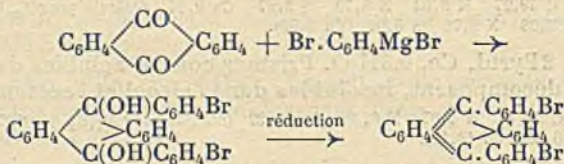
Le photooxyde du bis(*p*-bromophényl)-9.10-anthracène se forme et se dissocie dans les conditions normales des photooxydes anthracénique; le rendement en oxygène libre est légèrement abaissé.

Nous avons étudié le bis(*p*-bromophényl)-9.10-anthracène en vue de rechercher l'influence des bromes en para sur l'oxydabilité rétrogressible de la structure anthracénique. Nous avons aussi en vue, accessoirement, de faire la même étude sur les dérivés éventuellement accessibles par le dimagnésien correspondant : cette deuxième partie du travail, qui n'a pas donné les résultats attendus, fait l'objet de la note qui suit le présent mémoire.

Comme tous les corps à structure anthracénique vraie, étudiés jusqu'ici, le carbure bromé se transforme intégralement en photooxyde par irradiation à l'air de ses solutions étendues. Réciproquement le photooxyde, de même que beaucoup d'autres antérieurement obtenus, se dissocie avant 200° en libérant la molécule d'oxygène absorbée : la seule différence observée est un léger abaissement du rendement en oxygène libéré. La présence de bromes en para sur les aryles en méso n'exerce donc aucune action favorisante sur l'union labile de l'oxygène au carbone. Les pertes semblent dues à la production de *p*-bromophénol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Bis(*p*-bromophényl)-9.10-anthracène ($C_{26}H_{16}Br_2$) et diquinol correspondant ($C_{26}H_{18}O_2Br_2$). L'hydrocarbure bromé a été préparé d'après Ingold et Marshall (1) par l'intermédiaire du diquinol, obtenu lui-même par grignardage de l'antraquinone :



La difficulté principale de la préparation réside dans la formation du diquinol, qui n'est obtenu qu'en faibles rendements, sans doute par la faute de chacune des deux réactions qui lui donnent naissance : la formation du réactif de Grignard et son action sur la quinone.

Voici la technique qui nous a donné les moins mauvais résultats. Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 2,5 g. de magnésium, un cristal d'iode

et une petite quantité d'éther. Après décoloration, on ajoute 30 cm³ d'une solution de 25 g. de *p*-dibromobenzène dans 120 cm³ d'éther anhydre et l'on met l'agitateur en marche. Il ne tarde pas à appa-

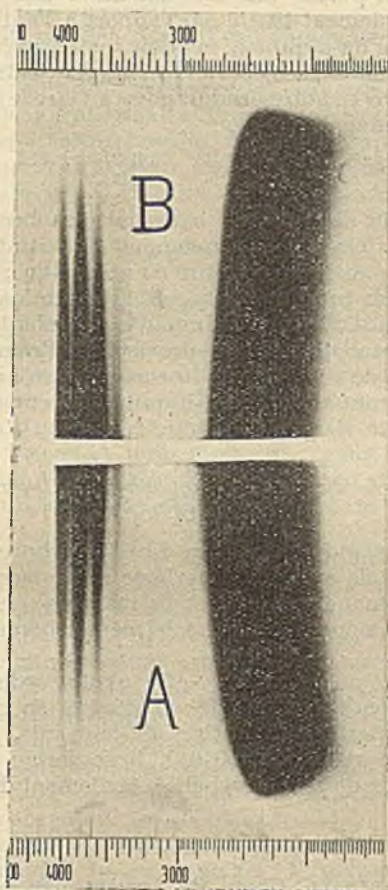


Fig. 1.

Spectres d'absorption par les figures de Hartley corrigées (2) du mésodiphénylanthracène, B, et de son dérivé dibromé, A.

Sommets des bandes : A — 4000 — 3800 — 3595 — 3405 Å

B — 4000 — 3800 — 3595 — 3400 Å

raître un précipité qui se redissout par la suite. On continue alors à verser goutte à goutte le reste de la solution étherée, ce qui demande environ deux heures et demie. Quand la réaction est terminée, on fait tomber dans la liqueur 4,5 g. d'antraquinone puis 120 cm³ de toluène sec, on retourne le réfrigérant, on chasse l'éther par chauffage au bain d'huile à 110° et l'on maintient cette tempé-

rature pendant deux heures, sans interrompre l'agitation. Après les traitements usuels, on essore pour séparer l'antraquinone en excès, on évapore à sec et reprend par 50 cm³ d'éther; il se dépose des cristaux que l'on purifie par cristallisation dans le toluène. On obtient ainsi (rendement 10 0/0 par rapport à l'antraquinone) des cristaux incolores de diquinol, fondant instantanément à 292°. Le point de fusion étant assez écarté de 273°-274°, celui du produit de Ingold et Marshall (1), notre produit pourrait être le diastéréoisomère de celui de ces auteurs.

Analyses	Trouvé	C 59,33 et 60,15	H 3,43 et 3,52	Br 30,66
Calculé pour	C ₂₆ H ₁₈ O ₂ Br ₂	C 59,77	H 3,47	Br 30,61

La réduction du diquinol en hydrocarbure bromé ne présente aucune difficulté. On l'obtient, comme d'habitude par chauffage avec une solution acétique d'iodure de potassium; le rendement est presque intégral en produit qui, après purification, fond instantanément à 326° (326°-327° d'après Ingold et Marshall, loc. cit.).

Le spectre d'absorption de l'hydrocarbure bromé (A, *fig. 1*) est fort peu différent de celui de l'hydrocarbure non bromé correspondant (B, *fig. 1*): tout au plus a-t-il un très léger déplacement de la forte bande vers le visible. (Voir *fig. 1*, p. 929).

Photooxyde du bis(p-bromophényl)-9.10-anthracène
(C₂₆H₁₆O₂Br₂).

On expose au grand soleil 0,2 g. d'hydrocarbure bromé en solution dans 100 cm³ de sulfure de carbone récemment rectifié. Après décoloration, obtenue entre 30 et 60 minutes, on concentre et on purifie les cristaux incolores dans le même solvant, rendement de l'ordre de 90 0/0.

Dissociation du photooxyde. — Le photooxyde abandonne son oxygène, sans fondre, vers 190°; il dégage en outre du solvant (CS₂) dans la proportion de un tiers de molécule. Les rendements en oxygène libre atteignent 90 0/0. Il se forme, comme produit accessoire, un peu de *p*-bromophénol, facilement décelable par son odeur spéciale.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) INGOLD et MARSHALL; *Chem. Soc. London*, 1926, p. 3086.
(2) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART; *Bull. Soc. Chim.*, (5) 1933, 5, 309.
(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 100. — Note sur les magnésiens à coloration anormale;
par M. Charles DUFRAISSE et M^{me} Jeannette MORGOU-
LIS-MOLHO.

(12.3.1940.)

Le bis(*p*-bromomagnésiumphényl)-9.10-anthracène est incolore, alors que les dimagnésiens analogues, mais en position *dia*, de la série du naphtacène présentent une coloration anormale, intense. Rien, à l'heure actuelle, ne laisse prévoir, ni expliquer, une telle différence.

Le travail précédent (1) avait pour objet principal de préparer les dimagnésiens du *bis(p-bromophényl)-9.10-anthracène*, I, et les composés qui en dérivent. Nous nous proposons, avant tout, d'étudier la coloration des magnésiens.

Antérieurement, en effet, il avait été obtenu [avec M. Drisch (2) et avec M. Velluz (3)] des polymagnésiens naphtacéniques, remarquables par une coloration propre, dont la teinte et surtout l'intensité étaient tout à fait anormales. Ainsi le dimagnésien du dibromotétraphénylnaphtacène (ancien dibromotétraphénylrubène (4)), II, au lieu de conserver la teinte légèrement rosée du corps bromé dont il provient, forme en solution une véritable encre noire, complètement opaque sous une épaisseur inférieure à un millimètre (2). Il en est de même avec le polymagnésien de l'hexabromotétraphénylnaphtacène (3).

En dépit de cette apparence inhabituelle, ces réactifs se comportent normalement, en particulier, sous l'influence de l'anhydride carbonique ils fournissent les acides carboxyliques attendus (2, 3). Le métal occupe donc sa place normale dans la molécule : il en a simplement changé le dispositif chromophorique.

Le changement intervenu est assez difficile à concevoir. C'est pour obtenir de nouvelles indications que nous avons essayé de préparer le dimagnésien, I, de structure un peu différente de celle du magnésien naphtacénique, II, tout en gardant beaucoup d'analogies.

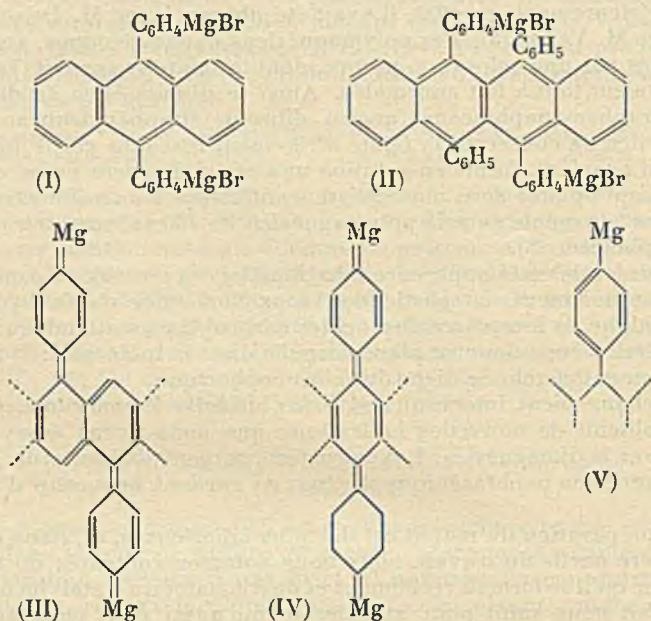
La préparation du réactif est des plus laborieuses, et, dans cette première partie du travail, nous nous sommes contentés de nous assurer qu'il se formait réellement et de constater qu'il était incolore.

Le fait nous suffit pour signaler qu'un aussi petit changement que le passage d'une structure « dia » à une structure « antio » fait disparaître la coloration. Il suffit également à écarter les structures du genre quinonique, III, l'une des hypothèses que nous avons imaginées pour expliquer la coloration : le dimagnésien I devrait prendre la forme colorée IV, avec la même facilité que le dimagnésien II la forme III. Tout au plus devrait-on s'attendre à trouver une teinte moins accentuée avec I qu'avec II.

Selon toute probabilité, les magnésiens colorés doivent plutôt se trouver sous quelque forme radicale, V par exemple. Mais, si l'existence de radicaux libres rend mieux compte de la coloration, elle n'explique pas mieux la différence constatée entre les réactifs I et II. Forme quinonique et forme radicale comportent d'ailleurs l'une et l'autre pour le métal un état inhabituel qui devrait correspondre à certaines propriétés nouvelles du magnésien, le pouvoir réducteur entre autres : nous nous proposons de les rechercher par la suite.

Partie expérimentale. — Le *bis(p-bromophényl)-9.10-anthracène* ne réagit pas directement sur le magnésium dans les conditions ordinaires de formation du réactif de Grignard. Il en était d'ailleurs de même avec le dibromotétraphénylnaphtacène (2). On opère en « entraînant » la réaction par une réaction similaire dans le même milieu : attaque du métal par l'iodure de méthyle ou le bromure d'éthyle.

Dans un ballon muni de l'équipement habituel et traversé par un courant d'azote sec, on introduit 1 g. de magnésium, 0,5 g. d'hydrocarbure bromé, 40 cm³ d'éther anhydre et 0,5 cm³ d'iode de



méthyle. On agite pendant trois heures environ en laissant tomber goutte à goutte une nouvelle dose d'iode de méthyle s'élevant à 3,5 cm³. La liqueur reste pratiquement incolore. Pour y démontrer la présence du dimagnésien, I, on la traite à -15° par un lent courant de CO₂, en prenant les précautions voulues pour éviter l'obstruction du tube adducteur par l'acétate de magnésium qui se forme en abondance. Après les traitements usuels on épuise la matière insoluble dans l'eau par une solution hydroalcoolique (à 50 0/0) de potasse, afin de séparer les fractions neutres.

L'acide précipité du sel ainsi formé n'a pas pu être purifié d'une manière qui nous ait donné entière satisfaction, car il est très peu soluble et, de plus, ne cristallise que très difficilement de ses solutions. Notre produit le plus pur a été obtenu par dissolution dans un grand volume d'acide acétique, 0,03 g. dans 500 cm³, puis concentration au dixième du volume initial.

Ce corps fond instantanément vers 500°, en sublimant aussitôt. Le titrage acidimétrique est difficile à cause de la faible solubilité du produit. On a opéré en retour, en utilisant comme test d'acidité l'apparition d'un précipité persistant : l'ordre de grandeur trouvé pour l'acidité correspond bien à la présence de deux carboxyles.

Les essais de décarboxylation pour passer au diphénylanthracène n'ont pas été nets.

On a démontré également la formation du dimagnésien, en le décomposant directement par l'eau. On a retiré, d'ailleurs péniblement, du mélange réactionnel des cristaux fondant à 245°, au lieu de 250°, point de fusion du diphénylanthracène. L'identification par les spectres n'est pas possible, parce que le dérivé dibromé a les mêmes bandes spectrales que l'hydrocarbure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ch. DUFRAISSE et M^{me} J. MORGOU LIS-MOLHO, *Bull. Soc. Chim.*, même fascicule, p. 928.

(2) Ch. DUFRAISSE et N. DRISCH, *C. R.*, 1932, 194, 99.

(3) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1936, 3, 254.

(4) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1936, 3, 1857.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique).

N° 101. — Le dichlorure sulfoacétique : $\text{COCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$; par M. Roger VIEILLEFOSSE.

(11.4.1940)

Bien que l'acide sulfoacétique soit connu depuis un siècle (1), le plus important de ses dérivés, le dichlorure, $\text{SO}_2\cdot\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCl}$, n'avait pas encore été obtenu au moment où nous avons entrepris ces recherches.

Le seul travail important que nous ayons trouvé sur le sujet est celui de Siemens en 1873 (2). Par l'action du pentachlorure de phosphore à l'ébullition sur le sulfoacétate de sodium, cet auteur obtint un produit incolore distillant entre 130 et 135° sous une pression de 645 mm. de mercure.

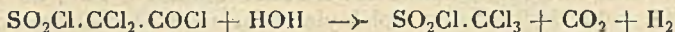
Siemens observa au cours de la réaction un dégagement d'acide chlorhydrique assez abondant pour indiquer l'existence d'une substitution. L'analyse correspondait à la formule d'un dichlorure monochloré $\text{SO}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COCl}$. Cependant le comportement chimique de ce dérivé paraissait fort curieux : traité par l'eau, il se décomposait avec dégagement de gaz carbonique pur et transformation en sulfochlorure de trichlorométhyle $\text{CCl}_3\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$. Cette réaction s'accordant mal avec la formule proposée, Siemens supposa qu'il s'était formé en réalité un mélange des trois dérivés possibles :

(1) $\text{SO}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCl}$

(2) $\text{SO}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COCl}$

(3) $\text{SO}_2\text{Cl}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{COCl}$

obtenus avec 0, 1 ou 2 substitutions de chlore aux atomes d'hydrogène du groupement méthylénique. Ce serait le produit (3) entièrement chloré, qui se décomposerait sous l'action de l'eau en sulfochlorure de trichlorométhyle et gaz carbonique suivant la réaction



Cette réaction reste peu vraisemblable et la formule proposée par Siemens est donc suspecte.

Elle le devient encore plus si l'on considère la température de distillation. Le point d'ébullition, 130° sous 645 mm., attribué à ce prétendu chlorodichlorure est certainement beaucoup trop bas. Il correspond, en effet, à une volatilité déjà plus grande que celle du dichlorure de malonyle, $\text{COCl}.\text{CH}_2.\text{COCl}$, puisque le point d'ébullition donné pour ce corps est 58° sous 27 mm., ce qui correspond, pour une pression de 645 mm., à une température notablement plus élevée que 130°.

Or, d'après les exemples connus, le remplacement de COCl par SO_2Cl occasionne, non pas un abaissement, mais au contraire une forte élévation du point d'ébullition. Ainsi lorsqu'on passe du chlorure d'acétyle, $\text{CH}_3.\text{COCl}$, au chlorure d'acide méthanesulfonique, $\text{CH}_3.\text{SO}_2.\text{Cl}$, le point d'ébullition s'élève de 51° à 161° sous 730 mm. de mercure. De même, on note une augmentation de 50° environ à la pression normale, lorsqu'on passe du chlorure de benzoyle $\text{C}_6\text{H}_5.\text{COCl}$ au chlorure d'acide benzènesulfonique $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{Cl}$.

Enfin, l'introduction complémentaire d'un chlore comme substituant a pour effet d'élever encore le point d'ébullition.

Compte tenu de ces observations, on peut estimer que le point d'ébullition donné par Siemens est trop bas de 100° au moins pour la pression indiquée.

Ce calcul s'accorde d'ailleurs parfaitement avec le point d'ébullition (90° sous 8 mm.) que nous avons trouvé nous-même pour le dichlorure non substitué $\text{COCl}.\text{CH}_2.\text{SO}_2.\text{Cl}$.

En résumé, il est à peu près certain que Siemens n'a pas obtenu le dichlorure monochloré qu'il avait cru préparer, mais un mélange indéterminé sur la nature duquel nous ne ferons aucune hypothèse.

En fait, l'auteur s'est heurté dans cette recherche aux mêmes difficultés que celles qui ont été rencontrées un peu plus tard quand on a essayé de préparer le dichlorure de l'acide malonique.

Pour ce dernier, Victor Auger (3) a trouvé la solution en utilisant le chlorure de thionyle comme agent de chloruration.

Selon toutes probabilités, on a dû penser depuis à appliquer cette réaction à l'acide sulfoacétique. Le fait qu'il n'en ait rien paru, prouve déjà que la transposition de cette réaction d'un acide à l'autre n'était pas facile, tout au moins directement.

Au contraire, si l'on supprime les deux hydrogènes du groupement méthylénique de l'acide sulfoacétique et qu'on les remplace, par exemple, par des alcoyles, il n'y a plus de risque de phénomènes de substitution et, pour les composés de cette sorte, rien ne s'oppose à l'emploi d'agents chlorurants énergiques comme les chlorures de phosphore.

C'est ce que constatait van Charante (4) en 1905 et c'est la raison pour laquelle il a préféré l'acide diméthyl-sulfoacétique ou acide sulfoisobutyrique, $\text{SO}_3\text{H}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$, plutôt que le premier terme de la série, l'acide sulfoacétique. Il opérait avec le pentachlorure de phosphore agissant à basse température sur le sel de sodium de son acide, et il prépara ainsi le dichlorure $\text{SO}_2\text{Cl}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{COCl}$, à partir duquel il obtint un certain nombre de corps à fonctions acide ou ester.

Rien ne prouve cependant qu'il soit impossible, dans le cas de l'acide sulfoacétique, d'éviter la substitution aux hydrogènes du groupement méthylénique, en prenant un ensemble de précautions convenables.

Les travaux de Schroeter (5) et de Bauer et Jenkins (6) sur l'acide méthylène disulfonique $\text{SO}_3\text{H}.\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{H}$, apportent à ce sujet une indication précieuse : dans des conditions expérimentales appropriées, la pentachlorure de phosphore a fourni le dichlorure $\text{SO}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{SO}_2\text{Cl}$, avec de bons rendements.

On pourrait supposer, il est vrai, que le groupement méthylénique de l'acide méthylènedisulfonique, est moins sensible que celui de l'acide sulfoacétique ; mais la différence ne doit pas être telle que le pentachlorure convienne bien pour l'un des acides et soit absolument prohibé pour l'autre.

En résumé, les documents rassemblés, tout en laissant prévoir de sérieuses difficultés, apportaient une série de renseignements des plus utiles pour orienter et faire aboutir les recherches sur l'obtention du dichlorure sulfoacétique.

Nous avons réussi à préparer ce corps pour la première fois, en faisant agir le chlorure de thionyle sur l'acide libre en tube scellé (11). Par la suite Bodendorf et Sanger (10) ont utilisé le même mode de préparation.

Quelques essais de préparation furent d'abord effectués avec le trichlorure et avec l'oxychlorure de phosphore. Ils se montrèrent infructueux et furent vite abandonnés, car ces agents de chloruration ont un inconvénient d'ordre général qui s'aggrave dans le cas de l'acide sulfoacétique : c'est de former dans la réaction, ou déjà même simplement avec l'humidité, des acides (phosphoreux ou phosphoriques) non volatils. Le résidu fixe, résultant, constitue ensuite une gêne considérable à la distillation, surtout si l'on tient compte de ce que, dans des essais préliminaires, les rendements sont souvent mauvais.

Or l'acide sulfoacétique cristallise déjà avec deux molécules d'eau ; de plus, très hygroscopique, il prend encore un supplément d'humidité au cours de toutes les manipulations, aussi rapides soient-elles. C'est dire que ces agents de chloruration deviennent d'un emploi vraiment malaisé dans ces conditions.

Van Charante, déjà cité, a indiqué dans sa technique de préparation du chlorure de l'acide sulfoisobutyrique un autre inconvénient des chlorures de phosphore : c'est la difficulté que l'on éprouve à s'en débarrasser complètement lors de la purification.

Nous avons alors porté nos efforts sur l'action du chlorure de

thionyle, avec lequel nous n'avions à craindre ni la formation de matières indistillables, ni l'attaque du méthylène.

Les premiers essais cependant furent peu encourageants. Après 3 à 4 heures de chauffage au reflux on ne réussit à recueillir qu'une ou deux gouttes de liquide, sans qu'il soit possible d'en préciser le point d'ébullition.

Devant cet échec nous avons alors pensé à utiliser le chlorure de thionyle, à une température plus élevée, en opérant en tube scellé.

Sous une forme différente et en utilisant la surchauffe, Kyrides (7) a réussi plus récemment la préparation du chlorure de phtalyle par le chlorure de thionyle, ce qui n'avait jamais été obtenu en dépit de nombreuses tentatives (8, 9).

Au cours de nos premiers essais, nous n'avions pas envisagé la surchauffe comme procédé de préparation. Nous avons pu cependant constater par la suite qu'elle donnait également des résultats, mais nous avons pensé que le chauffage en tube scellé devait nous permettre des réactions plus régulières et de meilleurs rendements (*).

La présence de quantités notables d'eau dans l'acide sulfoacétique nous a incité à opérer en deux temps : un premier chauffage au reflux à l'ébullition permet la destruction de l'eau et évite par la suite le développement d'une trop grande pression dans le tube scellé.

Une autre raison d'opérer d'abord à l'air libre nous était donnée par l'examen des premières phases de la réaction : la dissolution de l'acide ne se fait en effet que très lentement, même en présence d'un grand excès de chlorure de thionyle ; il semble donc qu'il se produit une réaction préliminaire, lente, au cours du chauffage à l'air libre. Cette réaction supposait un départ préalable d'acide chlorhydrique qu'il était préférable de laisser également dégager avant d'opérer en tube scellé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

On traite à l'ébullition au reflux 10 g. d'acide sulfoacétique conservé sous vide sulfurique, par 20 à 25 cm³ de chlorure de thionyle jusqu'à dissolution complète de l'acide, soit pendant 5 à 6 heures ; le liquide doit être devenu limpide. Il peut arriver qu'il y ait, par suite d'une mauvaise ébullition, des phénomènes de sur-

(*) Bodendorf et Senger (10) ont annoncé que le dichlorure se formait, avec 36 0/0 de rendement, par un simple chauffage relativement court (5 heures), à la pression normale. Nous ne pensons pas qu'il en soit réellement ainsi.

Quand, après le chauffage au reflux, on prend le soin d'éliminer tout le chlorure de thionyle sous un bon vide à *basse température*, on ne peut pas extraire du résidu de quantité appréciable de dichlorure, Mais si l'on soumet trop tôt la masse à la distillation et surtout si l'on chauffe pour éliminer le chlorure de thionyle, on peut obtenir du dichlorure, dont la formation est due manifestement à la surchauffe.

De toute manière, il est plus avantageux et plus sûr d'opérer en tube scellé.

chauffe; dans ce cas le produit de réaction peut devenir très coloré. Le contenu du tube à réaction est versé encore chaud dans un tube de pyrex de 20 à 30 mm. de diamètre, de 20 cm. de long, de 2 à 3 mm. d'épaisseur. Ce tube est rempli à moitié de son volume et scellé, puis mis à chauffer au bain d'huile, 3 heures à 120°. On le laisse ensuite refroidir et on procède à son ouverture. Cette opération exige certaines précautions à cause de la pression des gaz et aussi de leur solubilité : si l'on ouvrait le tube en brisant simplement la pointe, la totalité du liquide serait projeté à l'extérieur sans qu'il soit possible de le recueillir ou de le récupérer. Voici comment nous procédons pour éviter cet accident qui nous est arrivé plusieurs fois au cours de la mise au point de la technique.

Le tube, débarrassé de sa chemise métallique de protection, est plongé dans un mélange de glace et de sel à une température de -20° . On l'y maintient une demi-heure, puis on brise la pointe du tube sans le sortir du mélange réfrigérant. Il y a départ de gaz sans entraînement de liquide, si l'on a opéré correctement. Il est à noter, d'ailleurs, que la pression est d'autant plus faible que la durée de chauffage préliminaire à la pression normale a été plus longue.

Le tube étant ouvert, il importe de ne le réchauffer que lentement et en agitant le liquide pour faciliter le départ des gaz dissous. Le produit réchauffé est ensuite versé dans un ballon et distillé sous le vide de la trompe à eau après élimination du chlorure de thionyle.

Il convient de prendre naturellement toutes précautions pour éviter l'introduction d'humidité, qui transformerait le dichlorure en un monochlorure fixe indistillable.

Les différentes fractions sont recueillies directement dans des tubes tarés prêts à sceller. Trois tours de rectification sont nécessaires pour obtenir un produit pur. Le rendement est de 70 0/0.

Propriété du dichlorure. — Le dichlorure $\text{SO}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{COCl}$ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S} = 177^{\circ}$) est un liquide incolore à odeur piquante. Il bout à 90° sous 8 mm. (11).

Densité. — Pour éviter l'action de l'humidité, nous avons rempli le picnomètre sous vide, au cours de la troisième rectification, en y faisant couler le dichlorure goutte à goutte par l'intermédiaire d'un petit entonnoir dont la pointe effilée plongeait dans le réservoir.

L'ensemble du picnomètre et de l'entonnoir était placé dans l'intérieur d'un tube branché sur le séparateur.

L'excès de dichlorure introduit était ensuite enlevé après la distillation par les procédés habituels, mais en n'ôtant le bouchon du picnomètre que le moins de temps possible.

$$D_{15} = 1,669 \quad \text{Coeff. : } - 0,0013 \text{ par degré.}$$

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,4920$. Il a été déterminé au réfractomètre de Abbe en faisant couler sur la platine une goutte de dichlorure extrait d'une ampoule.

Ces ampoules qui nous ont également servi pour les analyses

étaient remplies dans l'appareil à distiller. Pour ce faire, elles étaient disposées la pointe en bas dans un tube fixé au séparateur. Lorsqu'on arrêtait la rectification et qu'on laissait rentrer l'air dans l'appareil, les ampoules dont la pointe plongeait dans le liquide se remplissaient et étaient ensuite immédiatement scellées dès le débranchement de l'appareil.

Le dichlorure a été identifié par des dosages directs et aussi par l'analyse des différentes amides qu'il a permis d'obtenir. Lorsqu'il a été purifié par de nombreuses rectifications, il est parfaitement stable et se conserve sans se colorer.

Nous avons observé surtout dans les fractions contenant des têtes, l'apparition d'une coloration rouge violet intense, au niveau où le tube a été scellé. Cette coloration se transmet ensuite à l'ensemble du liquide. Nous ne l'avons pas étudiée et nous ignorons sa cause.

(a) Dosage d'acidité : 0 g. 9322 de dichlorure sont hydrolysés dans une solution titrée de soude ; le titrage par retour donne 181,56 comme masse de l'équivalent d'acide ; l'équivalent calculé est de 177, en admettant quatre acidités par molécule, soit une acidité carboxylique, une acidité sulfonique et deux acidités chlorhydriques.

(b) Dosage du chlore : 1^{er} dosage. — Poids de substance 0 g. 0989, dosage du chlore : équivalent de chlore, 88,2 calculé, 88,5. 2^e dosage. — Poids de substance 0 g. 0896, dosage de chlore : équivalent de chlore, 88,62, calculé, 88,5.

(c) Hydrolyse : 0 g. 2280 de dichlorure sont hydrolysés lentement à l'air par addition d'une goutte d'acide chlorhydrique pur pour le retour à l'acide initial.

Au bout de 48 heures on place l'ampoule ouverte contenant le produit dans un exciccateur à acide sulfurique et on maintient le vide pendant une nouvelle période de 48 heures ; on obtient 0 g. 2040 de produit cristallisé, calculé pour $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, $4\text{H}_2\text{O}$: 0 g. 2035. Par chauffage sous vide à 130° pour éliminer l'eau de cristallisation on obtient 0 g. 1862, calculé pour $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ anhydre : 0 g. 180.

Le produit est extrêmement hygroscopique et il est difficile d'empêcher un début de rehydratation au cours des manipulations ce qui justifie la différence de 6 mg. observée sur l'acide anhydre.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. MELSENS, *C. R.*, 1840, 11, 362.
- (2) R. SIEMENS, *Ber.*, 1873, 6, 659.
- (3) VICTOR AUGER, *Ann. Chim., Phys.* (6), 1891, 22, 289.
- (4) J. M. VAN CHARANTE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1905, 24, 69.
- (5) G. SCHROETER, *Ann. Chem.*, 1919, 418, 161.
- (6) J. C. BAUER et GLENN JENKINS, *J. Amer. Med. Assoc.*, 1937, 26, 485.
- (7) L. P. KYRIDES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 206.
- (8) H. MEYER, *Monatsh.*, 1901, 22, 437.
- (9) P. CARRÉ et D. LIBERMANN, *C. R.*, 1934, 199, 1422.
- (10) K. BODENDORF et N. SENGER, *Ber.*, 1939, 72, 571.
- (11) ROGER VIEILLEFOSSE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 808.
- (12) ROGER VIEILLEFOSSE, Thèse de Sciences physiques, 1939.

**102. — Sur les arsénates d'aluminium ; par
M^{lle} Nina IVANOFF.**

(19.4.40).

Les méthodes de dosage de l'aluminium basées sur la précipitation d'arsénates de formules bien définies, telles que : $(\text{AsO}_4)_3\text{Al}_4(\text{OH})_3$ (Valentin), $(\text{AsO}_4)_5\text{Al}_7(\text{OH})_3$ (Robin), AsO_4Al ; $(\text{AsO}_4\text{H})_3\text{Al}_2$; $(\text{AsO}_4)_3\text{Al}_4(\text{OH})_3$ (Daubner) sont inexactes. Les précipités gélatineux colloïdaux formés ne peuvent être débarrassés des sels adsorbés et principalement de l'arséniate d'ammonium; d'autre part il passe de l'aluminium dans les eaux de lavage.

Parmi les dosages volumétriques de l'alumine, il en est un qui, étudié et proposé d'abord par Valentin (1), a été repris récemment, critiqué et modifié par Daubner (2).

Comme les résultats obtenus par ces chimistes diffèrent très notablement, nous avons pensé qu'une étude critique était nécessaire pour en fixer la valeur.

La technique proposée par Valentin est la suivante : Une solution d'alun ne contenant pas plus de 0,5 g. d'Al, est rendue ammoniacale; le précipité est redissous par quelques gouttes de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. On ajoute ensuite 50 cm³ de liqueur arsénique à 1 0/0 de As_2O_5 et 2,5 g. environ d'acétate de Na pour tamponner le milieu, sans quoi les résultats obtenus ne seraient pas constants. On filtre et on dose l'excès de As_2O_5 dans le filtrat par titrimétrie. Le poids d'Al est calculé par différence, en supposant que le précipité formé répond à la formule $\text{Al}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3$. Cette formule a été adoptée par Valentin, d'après le procédé ci-dessus.

Plus tard cette méthode de dosage a été critiquée par deux chimistes : Robin (3) et Descombes (4), dont les travaux ont été exécutés dans le laboratoire de M. V. Auger.

Robin confirme la constance des résultats obtenus, mais d'après lui l'arséniate d'Al précipitée a une composition légèrement différente; il propose la formule $\text{Al}_7(\text{AsO}_4)_5(\text{OH})_3$. Par contre Descombes rétablit la formule de Valentin, mais il n'arrive pas à obtenir des résultats constants, à cause de la solubilité de l'arséniate d'Al dans les eaux de lavage. D'après lui on n'obtient de bons résultats qu'en effectuant la précipitation dans un milieu de $p_{\text{H}} = 4,5$ et en effectuant les lavages avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ très dilué, neutralisé par NH_4OH jusqu'à $p_{\text{H}} = 4,5$ (Héliantine).

En reprenant plus tard cette question, Daubner critique tout autrement le travail de Valentin. En se mettant dans les mêmes conditions que lui, il n'observe aucune constance dans les résultats

(1) VALENTIN, *Z. anal. Chem.*, 1927, 54, 76.

(2) DAUBNER, *Angew. Chem.*, 1935, 48, 589.

(3) ROBIN, Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, N° 351, 1928.

(4) DESCOMBES, Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Paris, N° 525, 1933.

obtenus. Il se trouve donc obligé de recommencer toute l'étude de la précipitation de l'arséniate d'Al dans des conditions variées. L'auteur obtient, en faisant varier la concentration en As_2O_5 , 3 arséniate d'Al neutre, basique et acide. Si la solution, dans laquelle se forme l'arséniate d'Al contient de 0,38 à 0,53 0/0 de As_2O_5 , le précipité obtenu répond à la formule AsO_4Al ; pour une concentration en As_2O_5 inférieure à 0,38 0/0, le précipité possède la formule $\text{Al}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3$. Enfin, si la concentration en As_2O_5 est supérieure à 0,53 0/0, il se forme un arséniate acide répondant à la formule $\text{Al}_2(\text{HAsO}_4)_3$. Dans le travail de Daubner on ne trouve aucun détail sur la façon dont il a établi ces formules, ni sur les propriétés de ces composés. L'auteur note seulement que les arséniate d'Al neutre et acide sont très hydrolysables et se transforment par lavage prolongé à l'eau en arséniate basique de formule $\text{Al}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3$.

A l'inverse de Valentin, qui dose l'As resté en solution après la précipitation de l'Al, Daubner dose l'arsenic précipité.

Voici la méthode qu'il emploie :

On opère avec une solution d'alun à 1,053 0/0 et une solution arsenicale à 0,90 0/0 neutralisée préalablement par NH_4OH jusqu'à obtention de l'arséniate triammoniacal. On met dans un vase muni d'un repère à 60 cm^3 , 30 cm^3 de la solution arsenicale, 3 cm^3 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 3 g. ClAm , 10 cm^3 de solution d'alun et on amène avec de l'eau jusqu'au trait de repère. On fait bouillir et le précipité se rassemble rapidement; on le jette sur un filtre ordinaire et le lave à plusieurs reprises avec de l'alcool à 90°. Le précipité est alors dissous en HCl et la solution mise dans un flacon, est additionnée d'une solution aqueuse concentrée de SO_2 et laissée pendant une heure au repos. On fait ensuite passer à travers la solution un courant de CO_2 et on chasse le SO_2 à l'ébullition. Après refroidissement et neutralisation par CO_3HNa , on ajoute 1 g. de IK et on titre par une solution d'I 0,1*n* en présence d'empois. D'après les chiffres fournis par l'auteur, l'erreur serait très faible et ne dépasserait jamais 0,04 0/0.

Ces résultats sont tout à fait remarquables pour un dosage d'Al, et pour une titrimétrie, mais ils sont en contradiction avec tout ce qui était connu jusqu'à présent au sujet de l'arséniate d'Al; en particulier la formation de l'arséniate neutre et d'arséniate acide dans les conditions citées plus haut, méritait d'être vérifiée.

Notre travail peut être divisé en trois parties :

- I. Vérification du dosage d'Al proposé par Daubner;
- II. Identification des arséniate neutres, acide et basique, préparés dans les conditions indiquées par l'auteur;
- III. Identification éventuelle des arséniate basiques obtenus par Valentin, Robin, Descombes et Daubner.

I. En opérant dans les conditions exactement conformes à celles de Daubner, nous n'avons jamais pu vérifier ses résultats. Nous citerons trois exemples de dosages de précipités obtenus en suivant bien exactement les prescriptions de l'auteur, et dont la formule devait être celle d'un arséniate neutre AsO_4Al .

Les liqueurs employées sont : a) Solution de As_2O_5 (0,9 par litre)

neutralisé préalablement par NH_4OH jusqu'à obtention de l'arséniate triammoniacal ; *b*) Solution d'alun d'ammonium (1,2 g. de Al par litre). Les précipités obtenus sont lavés par l'alcool à 90° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'arsenic décelable dans les eaux de lavage, par le réactif de Bougault. L'arsenic a été dosé par la méthode de Gooch.

Résultats obtenus.

N°	Cm ³ 0,1 N	G. de Al		Erreur 0/0
		Trouvé	Calculé	
1	8,35 cm ³	0,0113	0,013	— 6
2	4,2	0,0037	0,006	— 5
3	16,8	0,0227	0,024	— 5

On voit d'après ce tableau que les résultats sont constants, mais qu'il manque toujours à peu près 5 0/0 d'Al.

Il y a deux causes d'erreur possibles : 1) AsO_4Al n'est pas totalement précipité dans les conditions imposées ; 2) Le précipité formé ne répond pas à la formule AsO_4Al , mais à celle d'un composé plus basique.

Afin de résoudre cette question, nous avons cherché l'Al dans le filtrat et analysé le précipité lavé. Pour chercher l'Al dans le filtrat on évapore les eaux-mères à sec dans une capsule de platine et on calcine le résidu au rouge sombre. De cette façon tout le ClNH_4 et presque tout l'arséniate d'ammonium sont volatilisés ; on reprend le résidu par une sol. d'acide chlorhydrique très diluée et l'on dose l'Al en tampon acétique au moyen de la β -oxyquinoléine. Par cette méthode nous avons constaté que à peu près 3 0/0 d'Al sont passés dans le filtrat.

Après avoir éclairci ce point important, nous n'avons pas cherché à vérifier le dosage de l'Al effectué dans les conditions de formation des arsénates d'Al basique et acide, mais nous avons passé tout de suite à la deuxième partie de notre travail : identification des arsénates neutre, acide et basique de Daubner.

II. Il faut remarquer que tous les précipités d'arséniate d'Al sont amorphes et gélatineux ; il est donc très probable que le précipité ainsi obtenu soit très difficile à laver et qu'il retienne toujours de petites quantités de son eau-mère. Dans ce cas il serait logique de se demander si la différence dans les formules des 3 arsénates citées plus haut ne provenait pas tout simplement des quantités différentes de A_2O_5 ou plutôt de $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_3$ adsorbées par l'arséniate d'Al colloïdal, formé dans des conditions de concentration différentes. Il est facile de résoudre cette question en mettant en évidence la présence de NH_3 dans les 3 arsénates précipités et lavés.

C'est pourquoi nous avons fait trois préparations de l'arséniate « neutre », « basique » et « acide », en suivant rigoureusement les prescriptions de Daubner. Les trois composés ainsi obtenus sont séchés à l'air et analysés. Le dosage de l'As a été fait par la méthode de Gooch ; celui d'Al par la méthode gravimétrique habituelle, en séparant préalablement l'As au moyen H_2S en sol. chlorhydrique à 20 0/0 ou en l'éliminant par distillation sous forme de Cl_3As en

solution chlorhydrique; le dosage de NH_3 fut fait par distillation. Le p_{H} des trois solutions qui donnent naissance aux arséniate neutre, basique et acide a été mesuré approximativement par la colorimétrie. Il est à peu près le même pour les trois cas, c'est-à-dire qu'il varie entre 3,8 et 4.

Voici les résultats obtenus :

Précipité formé dans les conditions d'obtention de l'arséniate neutre :

$$\text{As} : 48,8 \text{ 0/0 } \text{As}_2\text{O}_5 \quad \text{Al} : 22,5 \text{ 0/0 } \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \text{Rapp. } \frac{\text{As}}{\text{Al}} \frac{1}{1,04} \quad \text{NH}_3 : 2,33 \text{ 0/0 } \text{NH}_3$$

Le p_{H} de la solution acétique étant à peu près 4, il est très vraisemblable que le NH_3 adsorbé se trouve sous forme de $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$. Dans ce cas, 15 0/0 As_2O_5 serait sous cette forme et il ne reste que 33,8 0/0 As_2O_5 engagé dans la combinaison avec l'Al. Ces résultats inattendus changent complètement le rapport As/Al qui devient $\frac{2\text{As}}{3\text{Al}}$.

Des résultats tout à fait analogues ont été fournis par l'analyse des deux précipités obtenus dans des conditions d'obtention de l'arséniate acide et de l'arséniate basique. C'est-à-dire si l'on retranche la quantité de As_2O_5 adsorbé par l'arséniate d'Al sous forme de $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ on tombe toujours sur le même rapport $\frac{\text{As}}{\text{Al}} \frac{2}{3}$.

Analyse de l'arséniate acide. — $\text{As}_2\text{O}_5 : 50,4 \text{ 0/0}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 : 22,4 \text{ 0/0}$ Rapp. $\frac{\text{As}}{\text{Al}} \frac{1}{1}$ $\text{NH}_3 : 2,7 \text{ 0/0}$

Ce qui fait 17 0/0 de As_2O_5 sous forme de $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ avec seulement 33,6 0/0 As_2O_5 sous forme d'arséniate d'Al; le rapport $\frac{\text{As}}{\text{Al}}$ retombe de nouveau à $\frac{2\text{As}}{3\text{Al}}$.

Analyse de l'arséniate basique. — $\text{As}_2\text{O}_5 : 47,7 \text{ 0/0}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 : 23 \text{ 0/0}$ Rapp. $\frac{\text{As}}{\text{Al}} \frac{1}{1,1}$ $\text{NH}_3 : 1,9 \text{ 0/0}$

Ce qui fait 12 0/0 As_2O_5 sous forme de $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ et, par conséquent, 35,7 0/0 As_2O_5 sous forme d'arséniate d'Al. Donc, de nouveau le rapport de $\frac{\text{As}}{\text{Al}}$ est $\frac{2\text{As}}{2,95\text{Al}}$.

D'après ces résultats il est évident que les 3 arséniate d'Al signalés par Daubner et précipités dans des conditions différentes de concentration en As_2O_5 , répondent à la même formule, et il est fort probable que c'est le grand pouvoir absorbant de l'arséniate d'Al basique amorphe, dont Daubner ne s'est pas rendu compte, qui l'a induit en erreur. Mais d'autre part, en adoptant la formule $\frac{\text{As}_2}{\text{Al}_3}$, nous nous mettons en contradiction avec Valentin, Robin et

Descombes. Ceci nous amena à rechercher si l'arséniate d'Al de Valentin et autres ne contenait pas aussi de l' As_2O_5 sous forme absorbée. Dans ce but nous avons refait exactement une préparation d'arséniate d'Al proposée par Descombes et qui d'après lui donnait le même composé que celui de Valentin. Nous avons choisi

cette préparation et non celle de Valentin parce qu'elle nous a paru plus commode au point de vue de l'exécution.

Le mode opératoire est le suivant : On travaille en milieu $p_{\text{H}} = 4.5$. A 8 g. d'alun d'ammoniaque dissous dans 400 cm³ d'eau distillée, on ajoute 8 cm³ As₂O₃ (4 mol.) neutralisé préalablement par NH₄OH jusqu'à virage jaune à l'héliantine. On laisse reposer le précipité ainsi formé pendant 12 h.. On filtre et on le lave d'abord à l'eau puis à l'alcool. On sèche à l'air et on analyse le composé blanc amorphe ainsi obtenu.

Trouvé : As₂O₃ : 37,8 0/0 Al₂O₃ : 21,4 0/0 Rapp. $\frac{1 \text{ As}}{1,29} \text{ Al}$ NH₄ : 0,752 0/0

Si NH₄ est sous forme AsO₄H₂NH₄ 4,8 0/0, du As₂O₅ serait sous forme adsorbée, avec seulement 33 0/0 As₂O₅ sous forme d'arséniate d'Al, ce qui nous conduit au rapport $\frac{2 \text{ As}}{2,33 \text{ Al}}$, déjà trouvé dans l'analyse des arséniates d'Al de Daubner.

CONCLUSIONS.

1° Le dosage d'Al sous forme d'arséniate d'Al par la méthode Valentin (dosage de l'excès de As₂O₅ dans le filtrat) ou par la méthode de Daubner (dosage de l'As combiné à l'Al) ne repose sur aucune formule de réaction certaine. L'arséniate d'Al précipité est souillé de produits d'adsorption, et la quantité d'As trouvée varie avec les proportions des solutions employées et la durée des lavages.

2° Il est actuellement impossible d'attribuer à l'arséniate d'Al préparé par la voie humide une formule chimique exacte. Cette difficulté provient des propriétés adsorbantes de l'arséniate d'Al colloïdal formé dans les conditions décrites ci-dessus. En opérant comme nous l'avons décrit, le produit obtenu avait une composition très voisine de : (AsO₄)₂Al₃(OH)₃ naq.

(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de M. V. Auger).

N° 103. — Sur le gonflement des particules de bentonite dans divers liquides; par M. Augustin BOUTARIC et M^{me} Suzanne THÉVENET.

(19.4.40).

Les auteurs ont entrepris une série de mesures de viscosité sur des suspensions de bentonite dans divers liquides en vue d'étudier comment varie leur viscosité relative en fonction de la masse des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension. Appliquant la formule d'Einstein généralisée, $\eta = \eta_0 (1 + a\varphi)$, pour relier la viscosité η au volume φ des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension, ils ont constaté que les écarts dans les

valeurs de η relatives à divers liquides sont très supérieurs à ceux observés dans le cas d'un produit n'éprouvant aucun gonflement (carborundum), en sorte que, pour la bentonite, les écarts peuvent être considérés comme dus à un gonflement notable de particules en suspension dans certains liquides (eau, alcools).

1. Nous avons entrepris une série de mesures de viscosité sur des suspensions de bentonite dans divers liquides en vue d'étudier comment varie leur viscosité relative (viscosité rapportée à celle du milieu de dispersion) en fonction de la masse et du volume des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension. Afin d'obtenir des indications sur le gonflement des particules, nous avons, dans le cas des suspensions qui déposaient lentement, mesuré dans des tubes gradués le volume du dépôt que fournit un gramme de bentonite en suspension dans divers liquides. Enfin, pour être renseigné sur la variation de la grosseur moyenne des particules de bentonite dans les divers liquides, nous avons, au moyen du photomètre de Vernes, Bricq et Yvon, déterminé la densité optique de ces suspensions dans une région spectrale voisine de $\lambda = 520 \text{ m}\mu$.

Après avoir desséché la bentonite dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant et l'avoir tamisée, on préparait les suspensions en la versant dans les divers liquides. Ces suspensions étaient rendues bien homogènes par agitation avant chaque mesure viscosimétrique; toutefois, certaines de ces suspensions déposent assez rapidement, ce qui réduit la précision des mesures.

En désignant par $\frac{\eta}{\eta_0}$ la viscosité relative d'une suspension par rapport au milieu dispersant, par c la concentration exprimée en grammes de bentonite par cm^3 de suspension, on constate que, pour les divers liquides utilisés, les valeurs de $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ varient d'une manière très sensiblement linéaire dans les limites de concentration utilisées. En prolongeant les droites ainsi obtenues jusqu'à la rencontre avec l'axe des ordonnées, on obtient la valeur limite A de l'expression $\frac{1}{c} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ qui, étant donné que η tend vers η_0 lorsque la concentration tend vers zéro, se confond avec la limite de l'expression $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$:

$$(1) \quad \lim. \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = A$$

On trouvera dans le tableau I, pour un certain nombre de liquides, les valeurs de $\frac{\eta}{\eta_0}$ relatives à diverses concentrations c et les valeurs

de A représentant la limite de $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$.

TABLEAU I.

Solvants	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (0,5 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (1 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (1,5 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (2 0/0)	A	a
Eau	1,240	1,580	2,100	2,760	43,6	24,9
Alcool méthylique.....	1,010	1,024	1,037	1,064	1,5	0,9
— éthylique.....	1,028	1,033	1,086	"	5,4	3,1
— propylique.....	"	1,037	1,061	1,089	3,3	1,9
— butylique.....	1,016	1,034	1,051	"	3,2	1,8
— isoamylique.....	1,014	1,028	1,044	1,062	2,7	1,5
Acide acétique.....	1,011	1,029	1,041	1,059	2,6	1,4
Xylène.....	"	1,020	1,029	1,014	1,7	1
Acétone.....	1,019	1,030	1,051	"	3,3	1,8
Huile de vaseline (250) + benzène (100).....	1,020	1,042	1,070	1,115	3,7	2,1

Dans beaucoup de cas on peut exprimer la viscosité d'une suspension faiblement concentrée par la formule suivante qu'on peut appeler formule d'Einstein généralisée :

$$\eta = \eta_0 (1 + a\varphi),$$

dans laquelle φ représente le volume occupé par les particules contenues dans l'unité de volume de la suspension. Désignons par δ la densité de la matière constituant les particules prises à l'état sec ; si les particules n'éprouvent aucun gonflement dans le solvant, le volume des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension sera $\frac{C}{\delta}$; si elles éprouvent un certain gonflement, ce volume s'exprimera par une relation de la forme :

$$(2) \quad \varphi = \varepsilon \frac{C}{\delta}$$

ε désignant ce qu'on peut appeler le coefficient de gonflement :

Des relations (1) et (2) on tire :

$$\lim. \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{A \delta}{\varepsilon}$$

d'où en désignant par a le coefficient de la formule d'Einstein généralisée :

$$(3) \quad a = \frac{A \delta}{\varepsilon}$$

Le coefficient a qui, pour des particules rigides et sphériques de dimensions suffisamment petites, a dans la formule d'Einstein une valeur égale à 2,5, prend des valeurs très différentes, ainsi que l'ont constaté J. Duclaux et M^{lle} Sachs (1) et nous-même (2), pour des particules ne répondant pas aux conditions restrictives indiquées par Einstein.

Si les particules n'éprouvent aucun gonflement $\varepsilon = 1$, on aura :

$$a = A \delta$$

(1) J. DUCLAUX et M^{lle} SACHS, *J. Chim. Phys.*, 1931, 28, 511.

(2) A. BOUTARIC et C. THÉVENET, *C. R.*, 1939, 208, 746.

Pour la série des mesures faites, on peut supposer que le gonflement le plus faible s'observe dans le liquide qui fournit la plus faible valeur de A. C'est ce qui se produit pour le xylène et il semble assez naturel d'admettre que dans ce liquide, les particules de bentonite n'éprouvent aucun gonflement, ni aucune fixation de molécules du solvant sur leur surface. Pour ce liquide, le coefficient a prendrait alors la valeur :

$$a = 1,75 \times 2,7 = 4,7 (*)$$

Mais d'une manière générale, on aura :

$$a\varepsilon = A\delta$$

$A\delta$ représente le produit du coefficient a de la formule d'Einstein généralisée par le coefficient de gonflement. Si l'on pouvait admettre que pour la bentonite, le coefficient a a la même valeur pour tous les milieux de dispersion, le coefficient de gonflement ε serait :

$$\varepsilon = \frac{A\delta}{4,7} = \frac{A}{1,75}$$

Ces valeurs sont peu différentes de l'unité, sauf pour l'eau où il ne semble pas douteux que les particules de bentonite éprouvent un gonflement considérable. Dans le cas des alcools, on pourrait interpréter les valeurs obtenues pour ε en admettant que les alcools se fixent sur les particules de bentonite par le groupement OH et qu'il se produit autour des particules une atmosphère de ces molécules de moins en moins bien orientées à mesure que l'on s'écarte des particules.

Le tableau II donne les valeurs de A et ε pour des suspensions faites dans des mélanges hydroalcooliques dont la proportion en volume P d'alcool va en croissant. On voit que les valeurs de A diminue régulièrement à mesure que P augmente.

TABLEAU II.

P	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (0,5 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (1 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (1,5 0/0)	A	ε
0	1,251	1,505	1,905	43,6	24,9
10	1,217	1,532	1,966	42,5	24,2
20	1,245	1,487	1,794	42	24
40	1,172	1,380	1,619	31	17,7
50	1,133	1,249	1,559	22,3	12,8
60	1,062	1,087	1,142	12,5	7,1
80	1,028	1,050	1,084	5,6	3,2
100	1,028	1,033	1,080	5,4	3,0

2. Dans le tableau III, on a donné le volume v fourni par le dépôt de 1 g. de bentonite après un temps suffisant pour que l'équilibre soit atteint dans les liquides où ce dépôt se produit, ainsi que les

(*) Signalons que cette valeur de a est très voisine de celle (4,5) à laquelle conduirait la formule de Kunitz $\eta = \eta_0 \frac{1 + 0,5\varphi}{(1 - \varphi)^2}$ pour de très faibles valeurs de φ .

densités optiques h relatives à λ 520 $m\mu$. pour diverses concentrations en bentonite indiquées en tête des colonnes en g. pour 100 cm^3 ; la dernière colonne donne l'indice n du solvant mesuré au moyen du réfractomètre de Féry à 26°.

TABLEAU III.

Solvants	v	h (0,5 0/0)	h (1 0/0)	h (1,5 0/0)	n
Alcool méthylique.....	2,4	4,08	4,88	5,12	1,3272
— éthylique.....	2	3,76	4,63	5,02	1,3586
— propylique.....	1,7	3,70	4,48	4,82	1,3833
— butylique.....	1,4	3,29	4,35	4,78	1,3955
— isoamylque.....	1,4	2,98	4,30	4,70	1,4048
Xyléno.....	1,45	1,96	3,05	3,21	1,4884
Huile de vaseline + benzène.....	1,6	2,37	3,47	4,23	1,4760

On voit que les volumes des dépôts de bentonite dans les divers solvants sont sensiblement dans le même ordre que les coefficients de gonflement. L'interprétation des résultats fournis par les mesures de densité optique est assez délicate, étant donné que les divers solvants ont des indices de réfraction assez différents. Toutes les mesures indiquent cependant que la densité optique augmente avec la concentration, mais de moins en moins vite à mesure que la concentration croît.

3. Afin de préciser l'interprétation des résultats fournis par les mesures de viscosité des suspensions de bentonite dans divers liquides, nous avons repris des expériences analogues avec la poudre d'un produit incapable d'éprouver aucun gonflement, le carborundum, antérieurement utilisé par J. Duclaux et M^{lle} Sachs (3) pour déterminer le coefficient de la formule d'Einstein. Nos expériences ont porté sur une poudre de carborundum dite « Arbina », mise aimablement à notre disposition par les Aciéries d'Ugines, à qui nous adressons nos remerciements.

Nous avons déterminé la viscosité des suspensions de carborundum à 26° dans divers liquides, pour des concentrations de 1, 2, 4 et 5 0/0 et vérifié que les valeurs de $\frac{1}{c} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$, peu différentes entre elles, se disposent sensiblement sur une droite qu'on peut prolonger jusqu'à l'axe des ordonnées pour obtenir la valeur limite A qui représente également la limite de $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$. La mesure des densités des suspensions a fourni pour la densité du carborundum des valeurs toujours très voisines et dont la moyenne peut être prise égale à 3, valeur en bon accord avec celle adoptée par Duclaux et M^{lle} Sachs et avec celle fournie par les déterminations directes.

Le tableau IV contient les résultats des mesures faites et donne en même temps la valeur du coefficient a relatif à la formule d'Einstein généralisée, pour chaque suspension.

Les valeurs de a relatives à des liquides pourtant de structures très diverses, diffèrent peu entre elles; les faibles écarts peuvent être rattachés, soit à des différences de stabilité des suspensions

(3) *Loc. cit.*

TABLEAU IV.

Solvants	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (1 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (2 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (4 0/0)	$\frac{\eta}{\eta_0}$ (5 0/0)	A	α
Eau	1,013	1,036	1,078	1,103	1,7	5,1
Alcool méthylique.....	1,020	1,044	1,087	1,109	2	6
— éthylique.....	1,017	1,038	1,085	1,105	1,8	5,4
— propylique.....	1,017	1,039	1,088	1,110	1,9	5,7
— butylique.....	1,018	1,040	1,095	1,123	1,6	4,9
Eau + glycérine.....	1,015	1,028	1,061	1,084	1,5	4,5
Gomme arabique.....	1,019	1,045	1,087	1,109	2	0

d'où peut résulter une incertitude dans la mesure des indices, soit à une fixation différente des molécules du liquide sur la surface des particules. On n'a nulle part des écarts d'un ordre de grandeur comparable à ceux observés pour la bentonite, en sorte que les valeurs de $\varepsilon = 3$ relative à l'alcool éthylique et surtout $\varepsilon = 25$ relative à l'eau, fournies par les suspensions de bentonite, peuvent être considérées comme dues à un gonflement notable de particules en suspension.

N° 104. — Carbures colorés et matières colorantes; par Ed. JUSTIN-MUELLER.

(22.4.40).

Le développement de la coloration observée dans certains carbures ne contenant que du carbone et de l'hydrogène, ne paraissait pas, d'une façon générale, répondre aux règles qui régissent la transformation d'un carbure benzénique incolore en une matière colorante.

L'auteur a étudié les fonctions capables de provoquer une coloration et il est arrivé à conclure que la coloration des dits carbures ne fait pas exception à la règle générale, en élargissant celle-ci en conséquence.

I

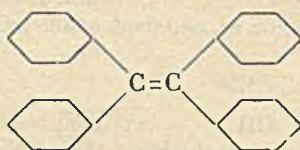
Parmi les substances organiques (hydrocarbures avec hydrogène substitué), il en existe des colorées et des colorantes. On admettait cependant, pendant longtemps, que les carbures simples ne contenant pas d'hydrogène substitué, ne pouvaient pas être colorés. Toutefois par l'apparition d'hydrocarbures nettement colorés cette opinion devenait insoutenable. La première substance colorée qui paraissait répondre à ce genre était la *carotine* (pigment de la carotte).

Ce corps fut étudié à partir de 1847, par Robiquet, Regnault, Zeiss et Husemann (*Annales de Chimie*, 76, 302; *An. der Chem. u. Pharm.*, 117, 200; 62, 380).

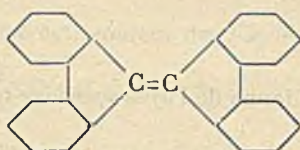
II

Un *hydrocarbure* bien défini et nettement coloré fut obtenu vers 1875 par de la Harpe et van Dorp (*Berichte*, 1875, VIII, 1048).

Ce carbure a été étudié par de Mantz (Thèse Genève 1892), et le Professeur Graebe montra qu'il s'agit du *di-biphénylène-éthène* (*Berichte*, 1892, XXV, 3146). Ce corps est coloré en rouge alors que le *tétraphényléthylène* plus riche en hydrogène est incolore :



Tétraphényl-éthylène (Incolore).



Di-biphénylène-éthène (rouge).

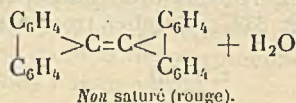
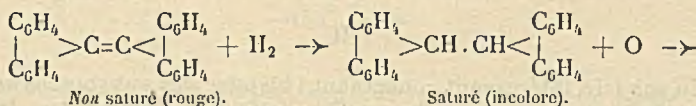
Le Professeur Nietzki (*Chem. der organ. Farbstoffe*, 1894, 2^e éd., p. 5) indique, en se basant sur la théorie de Witt, que l'hydrocarbure « di-biphénylène-éthène » doit incontestablement sa coloration au groupement éthylénique $>C=C<$ faisant fonction de chromophore. Nietzki considère qu'on peut, d'une façon générale, admettre qu'une fonction chromophore est d'autant plus prononcée qu'elle se trouve en présence d'un complexe plus riche en carbone.

Dans un ordre d'idées analogues, Grandmougin (*Farbenchemie*, 4^e éd., 1913, p. 9) considère que c'est la formation cyclique double qui, en resserrant le complexe de façon plus intime, favorise considérablement la fonction chromophore de la liaison éthylénique.

Le corps incolore, le *tétraphényléthylène*, se transforme par oxydation en un corps rouge, et le *di-biphénylène-éthène*, redevient inversement incolore par réduction.

Auparavant Nietzki et divers auteurs, attribuèrent ce changement à la *saturation* ou à la *non-saturation* de l'hydrocarbure, soit à l'une de ces fonctions.

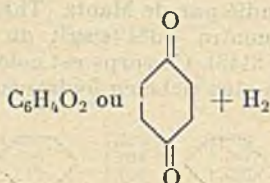
En ce qui concerne le *di-biphénylène-éthène*, le jeu serait le suivant :



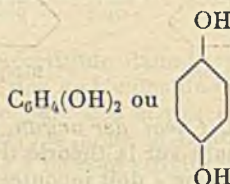
Or, avant que Witt n'ait fait connaître sa théorie des colorants, un seul mémoire avait paru, en 1867 sur ce sujet; c'est la communication fameuse de Graebe et Liebermann (*Ber.* I, 1868, p. 106) : *Sur les relations de la constitution moléculaire et de la couleur des composés organiques*. Le résumé de cette communication est en deux mots le suivant :

« D'une façon générale les corps colorés se combinent à l'hydrogène en devenant incolores ».

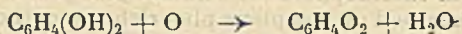
Ainsi la *quinone colorée*



donne de l'*hydroquinone incolore*



et inversement, par oxydation de l'*hydroquinone incolore*, elle se transforme en *quinone colorée* :

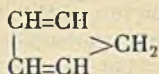


A cet exemple nous pourrions en joindre beaucoup d'autres, mais ils sont tous du même schéma quant à la modification : colorée et incolore.

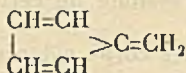
Pour les *hydrocarbures* colorés, proprement dit, le même phénomène se produit : Zeise l'avait déjà observé pour la *carotine*, qui forme de l'*hydrocarotine* (incolore) et qui par oxydation se transforme à nouveau en *carotine* (colorée). Ce serait donc particulièrement les corps *non saturés* qui présenteraient, dans certains cas, une *coloration* et, les mêmes corps *saturés*, seraient incolores. Ceci confirmerait plutôt la théorie de Nietzki et de son école que celle de Grandmougin, qui est cependant à prendre en considération.

III

Un cas très intéressant concernant l'histoire des substances colorées est, certainement, l'observation faite par Thiele (*Ber.* 1900, t. 33, p. 666 à 673 et 3395). Celui-ci trouva entre autres, que le *cyclopentadiène*



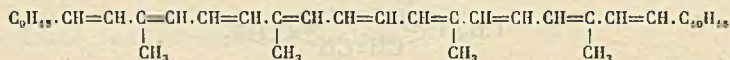
donne avec des aldéhydes et des cétones des hydrocarbures colorés, en jaune, en orangé et en rouge sang. Thiele constata, en plus, que tous ces carbures colorés sont des dérivés d'un hydrocarbure :



auquel il donna le nom de *Fulvène*.

Plus récemment 4 *hydrocarbures caroténoïdes* ont été isolés à l'état pur. Ce sont le lycopène (pigment de la tomate) et les carotènes α , β et γ (qui se trouvent dans la carotte et dans les feuilles vertes).

Ces 4 pigments sont des isomères de la formule $C_{40}H_{56}$, qui peut être représentée comme suit :



Le lycopène est rouge foncé, le carotène γ est rouge orangé, le β est orangé et l' α est orangé-jaune.

Kuhn et Brockmann ont isolé le carotène γ à partir du carotène de la carotte (*Z. physiol. Chem.* 1932, t. 206, p. 41; *Ber.*, 1933, t. 66, p. 407).

R. Kuhn a réussi en 1938 à préparer le *premier* carbure coloré *uniquement* aliphatique (de la série des polyènes), (*Ber.*, t. 71, p. 442).

Ce corps est jaune et possède 6 doubles liaisons conjuguées.

D'autres carbures colorés aliphatiques ont été préparés depuis.

Moureu et Dufraisse (*Bull. Soc. Chim.*, 1936, t. 3, p. 1847) ont préparé des carbures purement cycliques fortement colorés auxquels ils ont donné le nom de *rubènes*.

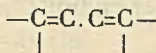
Des carbures colorés en bleu, violet ou vert furent trouvés dans certaines huiles essentielles. Ces corps, dont la formule brute est approximativement $C_{15}H_{18}$, ont reçu la dénomination d'*Azulènes* (Pfau et Plattner, *Helv. Chim. acta*, 1936, t. 19, p. 858 et 1937; t. 20, p. 224).

Klaudy et Fink (*Monatsh.*, 1900, t. 21, p. 118) ont trouvé dans des appareils de cracking de pétrole russe, des cristaux *orangés* d'un carbure auquel ils donnèrent le nom de *crackène*.

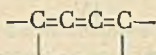
Ce produit a depuis été identifié avec un carbure orangé que Fritsche sépara en 1862 de l'anthracène du goudron de houille.

V

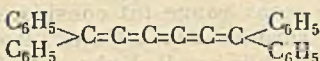
R. Kuhn et Wallenfels (*Ber.*, 1938, t. 71, p. 783) ont préparé des carbures où les *doubles liaisons* ne sont plus *conjuguées* mais *contiguës*, soit au lieu de



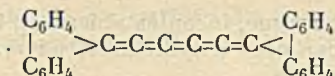
on aura



Ils ont obtenu un carbure coloré en *écarlate*, le *tétraphénylhexapentaène* :



et le *di-biphénylène-hexapentaène* :



qui est *violet* presque noir.

Les auteurs ont proposé pour ces produits le nom générique de *cumulènes* (hydrocarbures contenant plusieurs doubles liaisons cumulées).

Si maintenant nous comparons les formules de R. Kuhn et Wallenfels avec celles de Grandmougin, nous remarquerons que celle du *tétraphényléthylène* (incolore) a une certaine analogie avec celle du *tétraphénylhexapentaène* qui est *écarlate*; le renforcement des doubles liaisons contiguës ou cumulées a nettement provoqué la coloration de ce corps. Il en est de même entre le *di-biphénylène-éthène* qui est *rouge* et le *di-biphénylène-hexapentaène* qui est *violet-noir*. Ici nous remarquons que l'observation de Grandmougin, concernant la liaison cyclique des noyaux benzéniques avec le système des doubles liaisons, paraît avoir pour effet de renforcer l'intensité de la coloration, cette cyclisation serait donc à considérer comme *bathochrome* (du grec *bâthos*, profond et de *Khróma*, couleur).

Il est en outre intéressant de constater que le système des doubles liaisons, rattaché aux noyaux benzéniques par une fonction qu'on peut définir comme allénique, qui est assimilable à une fonction multi-éthylénique, a également une action bathochrome.

VI

Les carbures colorés dont il a été question sont spécifiquement des substances *colorées* et non des substances *colorantes*.

Ces carbures ne sont qu'au premier stade de la formation d'une matière colorante. En effet d'après la théorie émise en 1876 par Otto N. Witt (*Ber.*, 9, p. 522), qui a été et qui est encore le livre de chevet des producteurs de matières colorantes, un hydrocarbure ne se colore et ne devient colorant que par l'intervention de divers groupes ou fonctions. Schématiquement la formation d'un colorant, en partant d'un hydrocarbure *incolore* (benzénique) est la suivante :

A) Hydrocarbure + chromophore = chromogène (qui est coloré, mais n'est pas encore un colorant).

B) Chromogène + auxochrome = colorant.

La désignation *chromophore* du grec *Khróma*, couleur et de *phoros*, qui porte, veut par conséquent dire : « un groupement ou une fonction qui porte vers la coloration, qui la provoque ».

Celle de *chromogène* du grec *Khróma*, couleur et *gennân*, engendrer, signifie substance capable d'engendrer une coloration ou une couleur.

Auxochrome, du latin *auxilium*, qui aide et du grec *Khróma*, couleur, indique un groupement ou une fonction qui aide à former ou à produire une matière colorante.

Dans la nomenclature de Witt concernant les chromophores nous trouvons en tête la fonction éthylénique $>\text{C}=\text{C}<$ qui, comme nous

venons de le voir, provoque, incontestablement, la coloration d'un certain nombre de carbures d'hydrogène, ne renfermant que du carbone et de l'hydrogène.

Pour répondre à tous les cas pouvant se présenter, il y a lieu d'ajouter à la nomenclature des chromophores :

A) La fonction *allénique*, assimilable à une fonction multi-éthylénique ;

B) Les *doubles liaisons conjuguées* et les *doubles liaisons contiguës* ;

C) La cyclisation de *noyaux benzéniques* avec le *système des doubles liaisons* (éthylénique, etc ..).

Le *bichromate* de potasse ou de soude, substance colorée, mais ne colorant pas, peut être considéré comme un *chromogène* vu que par un sel (de plomb) il peut devenir colorant, dans ce cas le sel de plomb fait office d'*auxochrome*

L'*alizarine*, substance colorée en jaune, est également un *chromogène* et non un colorant. Elle ne devient colorant que par l'intervention de certains sels métalliques, tels que ceux d'alumine, de fer, de chrome, d'étain, etc.. qui font office d'*auxochrome* et sont à ajouter à ce groupement.

Nous pouvons encore citer l'*azo-benzène* $C_6H_5.N=N.C_6H_5$, qui est une substance nettement colorée en rouge, mais *dénuée* de toute propriété tinctoriale. Elle constitue un *chromogène* de premier ordre auquel il suffit d'introduire un *auxochrome*, tel que NH_2 , $(NH_2)_2$, $N(CH_3)_2$, $OH \rightarrow$ et en outre SO_3H pour obtenir une substance parfaitement colorante.

CONCLUSION.

La coloration de certains carbures non saturés, composés *uniquement* de carbone et d'hydrogène, n'est pas provoquée par une fonction spécifique, non prévue.

Cette coloration résulte de la règle générale qui régit la transformation de carbures (benzéniques) *incolores* en substances *colorées* et en *matières colorantes*.

Cette règle est basée :

1°) Sur l'intervention de fonctions chromophores éthyléniques, auxquelles s'apparentent celles que nous pouvons dénommer multi-éthyléniques, ainsi que les doubles liaisons, qui paraissent exercer, en outre, un effet bathochromique, de même que la cyclisation benzo-éthylénique.

2°) Sur l'intervention de fonctions auxochromes, qui, toutefois *n'interviennent pas* dans les carbures colorés dont il s'agit. Ces carbures étant des substances colorées du premier stade et non des matières colorantes.

N° 105. — Solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine; par M^{re} M. L. JOSIEN.

(26.4.40).

L'augmentation de la solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine ne justifie pas l'hypothèse d'un sel basique soluble $\text{SO}_3,5\text{G1O}$. L'hypothèse d'un sulfate basique soluble $\text{SO}_3,2\text{G1O}$, précédemment établie, suffit à expliquer le phénomène.

La solubilité du sulfate de glucinium augmente en présence de glucine. Pour expliquer ce phénomène, Sidgwick et Lewis (1) ont été conduits à admettre l'existence d'un ion complexe $(\text{G1}, 4\text{G1O})^{++}$.

Rappelons la méthode utilisée par les deux auteurs. Des solutions saturées de sulfate de glucinium sont additionnées de carbonate basique de glucinium; après ébullition et filtrage, elles sont agitées en thermostat, à 25°, jusqu'à équilibre. Les cristaux qui prennent naissance correspondent toujours à la formule $\text{SO}_4, \text{G1} 4\text{H}_2\text{O}$. Dans les filtrats, les ions SO_4^{--} et G1^{++} sont dosés et les auteurs constatent un accroissement de la solubilité du sulfate de glucinium correspondant à une molécule supplémentaire de sulfate de glucinium en dissolution pour quatre molécules d'oxyde dissoutes.

D'autre part, nos propres travaux (2) ont montré que dans des solutions non saturées de sulfate de glucinium (concentration variant entre 1/10 molécule et 2 molécules) l'addition d'un excès de glucine donne un filtrat dans lequel le rapport moléculaire $\frac{(\text{G1O})}{(\text{SO}_3)}$ tend vers 2.

Ce résultat semble en désaccord avec les conclusions de Sidgwick et Lewis. En effet, il paraît anormal que dans une solution saturée de sulfate de glucinium, en présence de glucine en quantité limitée existe un sel basique de formule $\text{SO}_3,5\text{G1O}$, tandis que dans une solution diluée de sulfate de glucinium, en présence d'un grand excès de glucine, la dissolution cesse quand une seule molécule de glucine supplémentaire a été dissoute, ce qui correspond à la formule $\text{SO}_3,2\text{G1O}$.

Cette difficulté de concilier nos résultats avec les hypothèses de Sidgwick et Lewis nous a conduit à reprendre l'étude de la solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine.

PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX.

Les mélanges étudiés sont de deux sortes. Une première série d'expériences (essais 1 à 8) comprend des solutions contenant un excès d'ions SO_4^{--} , renouvelant ainsi, mais à 13°,5, les expériences de Britton (3). Ces mélanges acides ont été obtenus soit par dissolution de cristaux de sulfate de glucinium dans un mélange d'eau et d'acide sulfurique, soit par concentration et cristallisation de solution acide de sulfate de glucinium.

Un second groupe d'expériences (essais 10 à 17) comprend les mélanges basiques formés par l'addition de glucine à des solutions saturées de sulfate de glucinium contenant des cristaux en excès. Certains mélanges après détermination d'un premier équilibre nous ont servi à en déterminer d'autres par de nouvelles adjonctions de glucine.

Dans tous les cas, après filtration, les prélèvements ont été faits à la pipette. Le dosage des ions SO_4^{--} et Gl^{++} a été fait suivant la technique indiquée dans un premier mémoire.

L'ensemble des expériences a été réalisé à la température du laboratoire $13^{\circ},5$.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Les résultats sont exprimés en molécules par litre et réunis dans le tableau I.

Les erreurs d'expériences sont assez grandes. Quelques-unes atteignent 2 0/0. Les liquides sont très visqueux, ce qui entraîne de petites variations du volume prélevé.

Les résultats correspondants à des prélèvements successifs sur un même mélange ont été réunis par une accolade. Sur le graphique, nous n'avons relevé que les points relatifs, dans chaque cas, à la plus longue durée de contact,

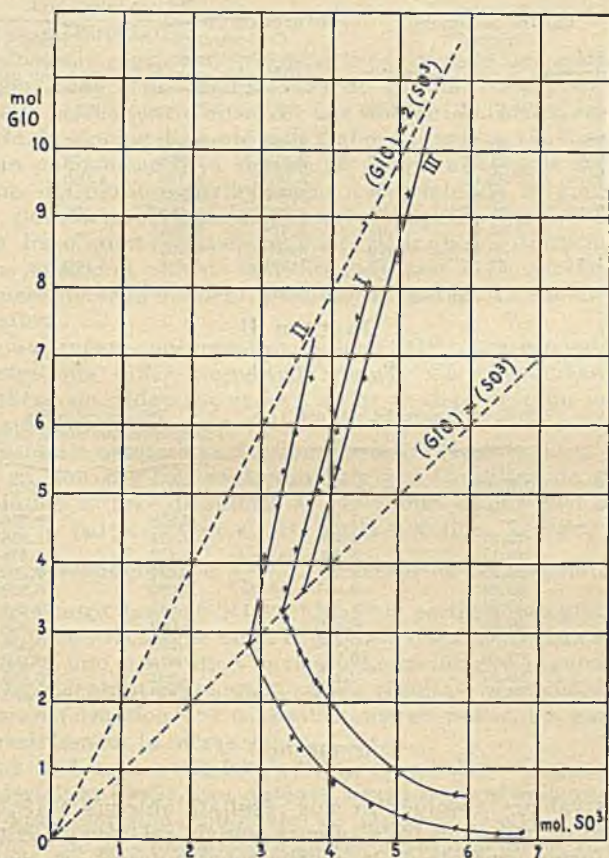
TABLEAU I.

Résultats personnels.

N ^o de l'essai	(SO ₄) en mol. par litre	GlO en mol. par litre	Température	Durée de contact en jours
1	3,78	0,63	13 ^o ,5	—
2	5,06	0,94	d ^o	—
3	3,86	2,22	d ^o	—
4	3,78	2,29	d ^o	—
5	3,68	2,51	d ^o	—
6	3,57	2,74	d ^o	—
7	3,44	3,05	d ^o	—
8	3,33	3,25	d ^o	—
9	3,31	3,32	d ^o	—
10	{ 3,38	{ 3,61	d ^o	3
	{ 3,35	{ 3,64	d ^o	8
11	{ 3,52	{ 4,15	d ^o	3
	{ 3,50	{ 4,21	d ^o	8
	{ 3,59	{ 4,31	d ^o	3
12	{ 3,61	{ 4,48	d ^o	8
	{ 3,68	{ 4,52	d ^o	3
13	{ 3,73	{ 4,87	d ^o	8
	{ 3,69	{ 4,88	d ^o	15
	{ 3,74	{ 4,71	d ^o	3
14	{ 3,75	{ 4,91	d ^o	8
	{ 3,79	{ 5,05	d ^o	15
15	{ 3,79	{ 5,01	d ^o	3
	{ 3,84	{ 5,21	d ^o	8
	{ 3,90	{ 5,44	11 ^o ,5	1
16	{ 3,97	{ 5,73	d ^o	3
	{ 4,09	{ 5,92	d ^o	14
	{ 4,38	{ 7,68	13 ^o ,5	6
17	{ 4,50	{ 7,51	d ^o	22
	{ 4,38	{ 7,58	d ^o	27

Discussion des résultats.

Pour faciliter l'interprétation des résultats obtenus, nous avons été amenés à utiliser une représentation graphique de la composition des différentes solutions saturées. Pour chaque résultat, nous portons en abscisses la concentration moléculaire en SO_3 et en ordonnées la concentration moléculaire en ClO (courbe I).



De plus, pour permettre une comparaison commode avec les résultats de Sidgwick et Lewis d'une part et ceux de Britton d'autre part, nous avons porté sur un même graphique les concentrations moléculaires calculées d'après les résultats consignés dans les mémoires respectifs (tableaux 2 et 3). Une difficulté subsiste cependant car les résultats expérimentaux des auteurs anglais sont exprimés en g. de SO_4Cl ou ClO pour 100 g. de solution. À partir de ces valeurs, nous avons tracé une première courbe complète représentant les concentrations moléculaires pour 1000 g. de solution (courbe II) tandis que, pour les résultats de Sidgwick et Lewis,

quelques densités relevées dans le mémoire original nous ont permis d'exprimer cinq concentrations en molécules par litre et de tracer un second fragment de courbe (courbe III).

TABLEAU II.

D'après Sidgwick et Lewis.

N ^o	Chiffres du Mémoire original			Valeurs calculées			
	Dens.	SO ₃ Gl 0/0	GlO 0/0	Concentrations moléculaires pour 1000 g. de solution		Concentrations moléculaires par litre	
				SO ₃	GlO total	SO ₃	GlO total
1	1278	20,74	—	2,830	2,830	3,617	3,617
2	1318	31,73	2,16	3,019	3,882	3,979	5,116
3	1327	32,12	2,62	3,056	4,103	4,056	5,383
4	—	33,86	4,03	3,222	4,832	—	—
5	1347	34,35	4,26	3,288	4,990	4,420	6,722
6	—	34,87	5,02	3,318	5,324	—	—
7	—	36,46	6,40	3,469	5,907	—	—
8	1416	37,48	7,73	3,566	6,655	5,050	9,424

TABLEAU III.

D'après Britton.

N ^o	Chiffres du mémoire original		Valeurs calculées	
	SO ₃ H ₂ 0/0	G. de GlO 0/0	Concentrations moléculaires pour 1000 g. de solution	
			SO ₃	GlO
1	—	7,152	2,858	2,858
2	12,91	4,900	3,274	1,958
3	19,17	3,800	3,472	1,518
4	22,36	3,261	3,583	1,303
5	32,04	2,057	4,089	0,822
6	40,34	1,234	4,615	0,501
7	46,59	0,846	5,089	0,338
8	55,50	0,486	5,853	0,194
9	62,02	0,234	6,417	0,093
10	66,07	0,213	6,822	0,085
11	66,10	0,206	6,822	0,082

Remarques.

1^o) Les valeurs absolues de nos résultats obtenus à 13^o,5 sont différentes de celles des trois auteurs anglais qui travaillaient à 25^o, mais la forme générale de la courbe représentative est confirmée par l'allure identique de la courbe tracée à l'aide des résultats Sidgwick-Lewis et Britton.

2^o) La courbe représente un point de rebroussement très net au moment où la composition de la solution saturée correspond à SO₃GlO, montrant ainsi l'existence et la stabilité du sulfate neutre en solution dans l'eau ou l'acide sulfurique. Notons d'ailleurs que les résultats expérimentaux obtenus pour les solutions acides sont, à la différence de température près, en bon accord avec ceux de Britton.

3^o) La partie de la courbe correspondant aux solutions basiques

(rapport moléculaire $\frac{(\text{GIO})}{(\text{SO}_3)} > 1$) est très sensiblement une droite et diffère ainsi très nettement de la branche de courbe d'allure hyperbolique correspondant aux solutions acides.

L'accroissement de la solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine apparaît donc comme une fonction linéaire de la quantité de glucine dissoute et ce résultat est en accord avec l'expression de Sidgwick et Lewis : le rapport moléculaire

$\frac{\text{GIO}}{\text{SO}_4\text{Gl supplémentaire}}$ est constant.

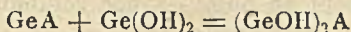
Remarquons cependant que dans le cas de solutions additionnées d'un seul coup d'un grand excès de glucine, des prélèvements successifs permettent d'observer une diminution progressive de la quantité de glucine dissoute tout d'abord (essai n° 17). Nous retrouvons un phénomène déjà signalé (2) et qui s'explique sans doute par une dissolution partiellement colloïdale de la glucine. Par contre, pour des solutions additionnées de petites quantités de glucine, la dissolution est assez régulière pour que les différents points obtenus se situent près de la droite moyenne. Il ne semble pas que l'on puisse, pour le moment, préciser davantage la cinétique de la dissolution.

4° A une même concentration en ions SO_4^{--} , correspondent deux concentrations différentes en glucinium. Ce phénomène justifie l'hypothèse de Sidgwick et Lewis sur l'existence d'un ion glucinique autre que l'ion simple Gl^{++} .

Quelle que soit la constitution de cette seconde sorte d'ion, il paraît en tout cas très vraisemblable que l'addition de glucine à une solution saturée de sulfate de glucinium a pour effet de transformer une partie des ions Gl^{++} de la solution. Les points de la courbe correspondant à $\frac{(\text{GIO})}{(\text{SO}_3)} > 1$, semblent correspondre à des équilibres entre des ions SO_4^{--} et les deux sortes d'ions gluciniques.

5°) La partie rectiligne de la courbe correspondant aux solutions basiques a une pente de 4 environ. Le coefficient angulaire de la droite représentant graphiquement les résultats Sidgwick et Lewis, après transformation des concentrations en molécules par litre, a très sensiblement la même valeur.

Avant de donner notre interprétation rappelons l'argumentation de Sidgwick et Lewis. Ces auteurs, après avoir abandonné l'hypothèse d'une solution colloïdale de glucine, rejettent également l'hypothèse de la « formation d'un sel basique d'un ion $(\text{GIOH})^+$ ». Cette formation, écrivent-ils, n'expliquerait pas « la dissolution de plus d'une molécule de sel » par molécule d'oxyde et, de plus, elle « impliquerait un accroissement d'un ion pour chaque molécule d'oxyde dissoute :



et par suite un abaissement du point de congélation et une augmentation probable de la conductivité », tandis que la présence de glucine dans une solution saturée de sulfate de glucinium élève le

point de congélation et diminue la conductivité. Sidgwick et Lewis admettent ensuite une troisième hypothèse, celle d'une cation complexe $(Gl, xGlO)^{++}$, comme expliquant à la fois les variations de la conductibilité et du point de congélation d'une part, l'augmentation de la solubilité d'autre part. Et les auteurs ajoutent : « Si nous pouvions supposer que la solubilité du sel normal est la même en présence du sel complexe que dans l'eau, le rapport moléculaire de l'oxyde ajouté à l'accroissement de solubilité du sel (4,14 avec le sulfate) indiquerait que l'ion complexe est $(Gl, 4GlO)^{++}$ ».

Avant tout essai d'interprétation, il convient de remarquer la variation de valeur de la pente avec l'unité de base adoptée. Si on rapporte les concentrations moléculaires aux 1000 g. de solution, dans notre système de coordonnées, la pente de la droite représentative des valeurs trouvées par Sidgwick et Lewis a pour valeur 5.

$$\text{En effet, si } \frac{(GlO)}{(SO_4Gl \text{ supplémentaire})} = 4,$$

$$\frac{(GlO \text{ supplémentaire})}{(SO_3 \text{ supplémentaire})} = 5.$$

Mais si l'on rapporte les concentrations moléculaires au litre, cette valeur tombe à 4, car les variations de densité du mélange sont très importantes. L'existence de ces deux valeurs montre déjà la difficulté d'une interprétation précise de la valeur de la pente, encore que pour des solutions ionisées, le volume paraisse une meilleure référence de base.

Quoi qu'il en soit, à partir des résultats consignés dans notre premier mémoire et des résultats contenus dans cette note, il semble qu'on peut admettre que les solutions saturées de sulfate de glucinium, tout comme les solutions diluées, tendent, en présence de glucine, vers un composé de formule globale $SO_3 \cdot 2GlO$.

En effet, dans les solutions saturées de sulfate de glucinium additionnées de glucine, Sidgwick et Lewis, pas plus que nous-même, n'ont trouvé pour le rapport moléculaire $\frac{(GlO)}{(SO_3)}$ de valeur plus grande que 2. D'autre part, rien n'interdit de supposer que la courbe représentative puisse, pour des concentrations plus élevées rejoindre la droite $(GlO) = 2(SO_3)$. Expérimentalement, il est pratiquement impossible de le vérifier, car nos solutions les plus concentrées sont déjà extrêmement visqueuses et l'on doit s'attendre à la limite à obtenir le produit vitreux que nous avons obtenu par évaporation d'une solution diluée contenant $2GlO$ pour $1SO_3$.

Enfin, il semble vraisemblable que la solubilité du sulfate normal SO_4Gl soit grandement influencée par la présence d'une deuxième sorte d'ions gluciniques. Si l'on tente un essai d'interprétation de la valeur de la pente dans ce sens, on trouve que trois molécules de $SO_3 \cdot 2GlO$ remplacent au point de vue solubilité 2 molécules de SO_3GlO .

CONCLUSION.

Le problème des solubilités relatives du sulfate normal et du sulfate basique de glucinium restant posé, il semble acquis d'une

part que l'augmentation de la solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine se fait avec un rythme qui n'exige pas la formation d'ion $(Gl_4GlO)^{++}$, tandis que d'autre part, l'étude générale des solutions de glucine dans le sulfate de glucinium montre la tendance du sulfate normal en solution à se transformer en présence de glucine en sulfate basique $SO_3 \cdot 2GlO$.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) SIDGWICK et LEWIS, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1926, 128, 1287.
 (2) PUCHÉ et JOSIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1^{er} Mémoire, 1940.
 (3) BRITLON, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1925, 127, 2120.

(Facultés Libres de Lille).

N° 106. — Obtention chimique de quelques métaux réfractaires: par Raymond LAUTIÉ.

(1.5.40).

Obtention du chrome, du molybdène, du tungstène et du vanadium par des réducteurs gazeux et solides. Dans ce cas, le calcium est recommandé. On peut aussi préparer directement le sodium dans l'appareil même de réduction et ainsi simplifier la manipulation, l'alcalin réagissant au fur et à mesure de sa formation sur le sulfure ou l'oxyde convenable.

Considérations sur la méthode de réduction par le calcium dans le cas général. Extension de la loi de volatilité de Berthollet, préparation des fluorures et des carbonates par application des lois de Berthollet.

Dans un précédent mémoire (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, t. 6, p. 1243), j'avais indiqué l'isolement du molybdène, du tungstène et du vanadium par action des métaux alcalins et alcalino-terreux — sodium et calcium — sur certains oxydes ou mieux sur les sulfures.

Par exemple :

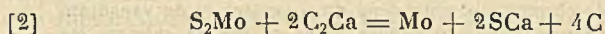


Comme le sulfure de molybdène et le molybdène sont pratiquement infusibles dans les conditions de l'expérience, je ne perds pas de ces produits. Il n'y a en fait qu'une perte légère en calcium par vaporisation. Elle serait plus importante avec le sodium. La méthode conduit à du métal pulvérulent, qui est lavé à l'alcool pour éliminer le léger excès de réducteur, ensuite à l'eau bouillante et riche en sels ammoniacaux pour dissoudre le sulfure alcalin ou alcalino-terreux et enfin à l'eau distillée tiède pour achever l'élimination des traces de sulfures. Ayant opéré avec un peu plus de réducteur que ne l'exige la réaction théorique, je n'ai pas de sulfure de molybdène comme impureté. La volatilité des anhydrides chromique et molybdique élimine ces corps d'une réaction semblable à celle indiquée

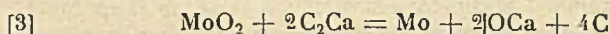
plus haut. Par contre, je peux remplacer les sulfures, par le sesquioxide de chrome, par le bioxyde de molybdène, par l'anhydride tungstique, par le pentoxyde de vanadium. La méthode au calcium qui est générale, donne, avec ces restrictions, un bon rendement, souvent supérieur à 95 0/0. De plus, le métal obtenu est facile à purifier. En remplaçant le calcium par le fer, le zinc, le magnésium ou l'aluminium, les opérations de purification sont moins commodes ou ne permettent pas d'éliminer complètement le réducteur parce qu'il y a combinaison de celui-ci avec le métal à produire. C'est le cas du fer qui donne des « ferros », utilisés d'ailleurs industriellement. Par contre, la méthode au calcium ou au sodium est moins facile à manier que les précédentes parce que le réducteur est très actif, susceptible de donner des explosions au contact de l'eau. C'est pourquoi la matière première utilisée et l'appareil sont soigneusement desséchés avant l'introduction du réducteur. De plus le prix de ce dernier est plus élevé. L'avantage du calcium sur le sodium tient à ses moins grandes fusibilité et volatilité et qu'à poids égal, il réduit plus de matière première.

J'ai essayé aussi la réduction par le carbure de calcium parce que plus commode à manipuler et bien moins coûteux que le calcium.

Par exemple :



La réaction marche bien et même avec les divers oxydes et les molybdates.



Mais elle ne conduit pas à du métal pur, parce que le carbure de calcium est impur et aussi qu'il tend à se faire des carbures de molybdène. Il faut encore rigoureusement dessécher. Ces remarques s'appliquent aussi au chrome, au tungstène et au vanadium. Si l'on ne recherche pas dans tous ces cas un métal de grande pureté, cette méthode est simple, et plus facile à conduire que la précédente. Après réaction, le lavage se fait à l'alcool à 90° pour détruire l'excès de carbure de calcium, puis à l'eau chargée de sels ammoniacaux et tièdes, puis à l'eau suffisamment chlorhydrique et enfin à l'eau distillée bouillante pour éliminer les sulfures, la chaux et en dernier lieu les réactifs de lavage. Le carbone très absorbant, obtenu dans ces préparations, s'élimine facilement de la poudre très dense par décantations sous courant d'eau qui l'entraîne. Ce carbone pulvérulent est un décolorant puissant, un absorbeur de gaz et un catalyseur par exemple d'hydrogénation.

Le molybdène obtenu est pulvérulent. Sa densité à 20° oscille de 9,9 à 10,1. Elle est donc toujours un peu inférieure à la normale (10,230). Sa pureté ne dépasse qu'exceptionnellement 98 0/0. On trouve des traces de fer. Avec les autres métaux, mêmes opérations de lavage et mêmes résultats sur la pureté. A 20°, la densité du chrome va de 6,5 à 6,7 au lieu de 6,921; celle du tungstène de 18,8 à 19,0 au lieu de 19,305; celle du vanadium de 5,5 à 5,7 au lieu de 5,869. J'ai déterminé toutes les densités de référence sur le métal pur,

fondu puis refroidi lentement à 20°. Il provenait de la réduction par l'hydrogène d'oxydes convenables.

Il m'a paru bon de recourir à des méthodes parfois plus économiques, toujours plus commodes au point de vue expérimental que celle au calcium bien qu'elle fournisse directement un métal à plus de 99,8 0/0 de pureté. La réduction par l'hydrogène est excellente mais chère. Dans le cas du molybdène, je pars de l'anhydride molybdique pur que je chauffe lentement jusqu'à 400°, avec l'ammoniac, ou l'oxyde de carbone, ou le gaz à l'eau, ou les hydrures de carbone légers (point d'ébullition inférieur à 100°), tous plus économiques que l'hydrogène, et j'arrive ainsi au bioxyde de molybdène. Ce degré de réduction atteint, je poursuis la réaction avec l'hydrogène pur en élevant la température graduellement jusqu'à 700-800°. Ainsi j'obtiens du molybdène pur directement, avec un excellent rendement car j'ai évité la volatilité de l'anhydride molybdique sensible dès 500°. Si l'on ne craint pas d'effectuer de nombreux lavages à l'eau bouillante ou légèrement chlorhydrique, on peut partir de molybdates alcalins ou même alcalino-terreux.

Le paramolybdate d'ammonium convient bien. Dès 100°, on a un mélange d'anhydride molybdique, de bioxyde de molybdène et un départ d'ammoniac. A 300°, tout l'ammoniac est éliminé. Avec ce sel, le lavage est donc inutile comme dans la préparation à partir de l'anhydride molybdique. Les sulfures de molybdène seront plutôt oxydés préalablement. Leur réduction directe par l'hydrogène n'est pas intéressante. Avec les molybdates alcalino-terreux, la réduction s'avère un peu plus difficile qu'avec les molybdates alcalins. Les lavages doivent être plus poussés. J'emploie aussi le molybdate mercurique car le mercure s'élimine totalement; par contre le molybdate de plomb est moins pratique, la séparation du mélange « plomb-molybdène » étant délicate.

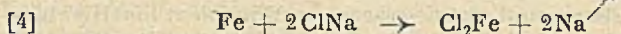
L'utilisation exclusive de l'oxyde de carbone n'est pas à recommander car il se forme des carbures de molybdène à la température nécessaire pour atteindre le métal. Le même défaut apparaît encore avec les carbures d'hydrogène même très légers. L'ammoniac est au contraire acceptable dans ces conditions. Il se forme alors de l'eau, de l'azote et de l'hydrogène.

Des azotures de molybdène ne me semblent pas s'être produits. S'ils existent, ils sont à l'état de traces, pratiquement insaisissables par les méthodes chimiques et physiques courantes. La réduction directe d'oxydes de molybdène par le charbon réalisée dès 1788 par Hjelm et souvent répétée depuis (Bucholtz, Moissan...) ne donne qu'un molybdène impur contenant jusqu'à 4 0/0 de carbone combiné. Sous cette forme directe, même en utilisant un charbon très pur, elle ne convient pas pour la production du métal utilisé dans l'industrie des lampes électriques. La réduction par Stavenhagen (1899) de l'anhydride molybdique par l'aluminium est plus intéressante. Biltz et Gastner (1906) l'ont mise au point. Il est toujours difficile d'éliminer tout le réducteur. En poussant très loin la pulvérisation du métal produit, puis en le soumettant à des attaques répétées à l'acide chlorhydrique, je suis arrivé à diminuer notablement les impuretés. La réduction par le zinc a les mêmes avantages

et les mêmes défauts. La réduction par le magnésium est trop coûteuse. Il en est de même avec le glucinium. Le fer ne convient pas parce qu'il se combine avec le molybdène. En résumé, les réducteurs les meilleurs sont les *réducteurs gazeux* : hydrogène, ammoniac, finissant le plus souvent une réaction poussée jusqu'à 400-500° par l'oxyde de carbone, par le méthane ou des dérivés analogues ou par le gaz à l'eau, et les *réducteurs solides* : alcalins et alcalino-terreux. Dans tous les cas, il est nécessaire de partir d'une matière première et de réactifs purs. Avec le chrome, le tungstène et le vanadium, je retrouve l'ensemble des défauts et des résultats positifs précédents. Pour le chrome, on doit partir des sulfures, du sesquioxyde, de chromates ou de bichromates alcalins ou alcalino-terreux mais pas de l'anhydride trop volatil ou du chromate d'ammonium qui conduirait à un sesquioxyde trop léger, facilement entraîné par le courant gazeux. Ces deux difficultés ne se retrouvent pas dans le cas du tungstène et du vanadium. Pourtant bien qu'ici la volatilité des anhydrides tungstique et vanadique soit négligeable, je conseille encore la réduction gazeuse en deux temps : une première réduction limitée au-dessous de 450-500°, par l'oxyde de carbone, ou le gaz à l'eau, ou les carbures d'hydrogène à bas point d'ébullition, ou l'ammoniac, suivie d'une réduction totale à 700-800° par l'ammoniac ou par l'hydrogène.

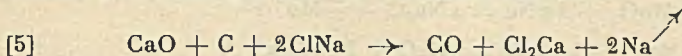
Le fer conduit à des « ferros ». Tous ces ferros sont détruits très lentement à froid ou dans quelques heures à 60°, par les solutions aqueuses même étendues de permanganate de potassium avec formation de bioxyde de manganèse et de sels de potassium des anhydrides de chrome, de tungstène, de molybdène et de vanadium. Résultats voisins avec les ferronickels, les ferromanganèses et les ferroaluminiums.

L'emploi de réducteurs alcalins ou alcalino-terreux est séduisant si la manipulation de ces éléments est pratique. Parmi eux, pour des raisons de prix et de commodité, j'utilise seulement le sodium et le calcium. Il faut alors noter que 40 g. de ce corps font la même réduction que 46 g. de sodium. Comme les manipulations sont assez délicates, il convient d'obtenir le réducteur dans l'appareil lui-même. Les réactions d'Hackspill (1913) conviennent dans mes conditions :

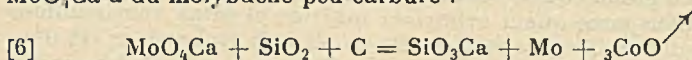


Malgré que la chaleur de chloruration du sodium l'emporte sur celle de chloruration du fer, la réaction a lieu en raison du déplacement de l'équilibre par la volatilité du sodium qui ainsi s'élimine. Elle n'est notable que dans le vide et à 700-800°. Le mélange précédent est placé dans une capsule de fer proche de celle contenant les sulfures de molybdène ou le bioxyde de molybdène ou le molybdate alcalin. Je fais le vide dans l'appareil, en élevant la température jusqu'à 900°. Les vapeurs de sodium aussitôt réagissent sur le dérivé molybdique, maintenant ainsi un vide suffisant et déplaçant l'équilibre [4]. Un peu de chlorure ferreux tend à être entraîné avec des traces de chlorure alcalin. Le lavage du produit réduit se fait à l'alcool à 90° et à l'eau bouillante. Mêmes résultats avec les composés

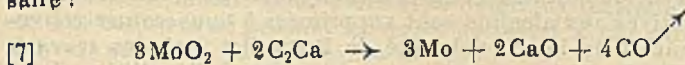
de Cr, W et V. Il n'y a pas avantage à remplacer ClNa par Na(OH) ou CNa. Par contre, je gagne encore en pureté en remplaçant les réactifs précédents par ceux de la réaction suivante :



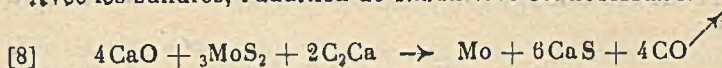
imposée par la volatilité simultanée de l'oxyde de carbone et du sodium. Celui-ci est absorbé par la matière molybdique déplaçant ainsi l'équilibre. Le maintien d'un vide partiel accélère cette réaction, en éliminant en plus l'oxyde. On peut utiliser MoO_2 , MoS_2 , MoO_4Ca ou MoO_4Na_2 . Le mélange direct « silice + charbon » conduit avec MoO_4Ca à du molybdène peu carburé :



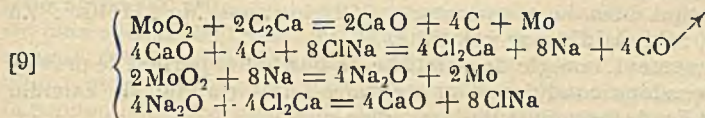
Certes pour ce molybdate le carbone seul suffirait ; mais la présence de la silice permet une réaction plus rapide, plus régulière, à température plus basse sans formation trop notable de carbures de molybdène. Dans le cas de la réduction par C_2Ca ([2]), le carbone réagirait sur les produits molybdiques s'il y avait insuffisance de C_2Ca , avec dégagement d'oxyde de carbone et formation partielle de carbures molybdiques. J'évite la formation de carbone, j'atténue beaucoup la production des carbures et par conséquent, j'accrois de toutes les façons le rendement, par une addition importante de chlorure de sodium anhydre ou desséché suffisamment. Malgré que ce corps n'intervienne pas en définitive dans la réaction globale, j'en mets environ deux fois plus que du carbure de calcium nécessaire :



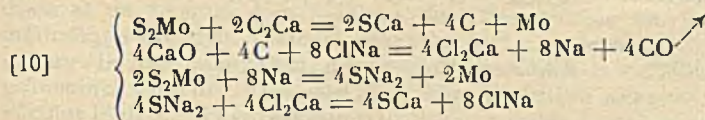
Avec les sulfures, l'addition de chaux vive est nécessaire.



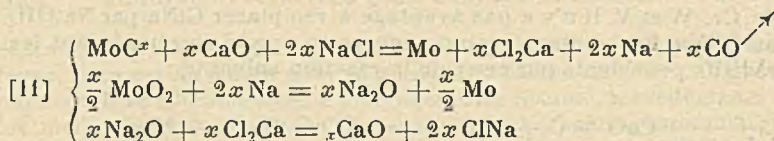
Le caractère endothermique de ces réactions est contrebalancé par la volatilité de l'oxyde de carbone. Le rôle du chlorure de sodium peut s'expliquer de bien des façons. D'abord par :



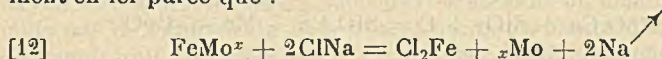
et pour les sulfures :



ou bien ensuite par attaque des carbures de molybdène.



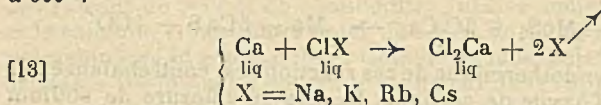
Quoi qu'il en soit, la quantité des carbures de molybdène produits est nettement diminuée et le carbure de calcium est surtout bien mieux utilisé. Je retrouve un rôle assez analogue du chlorure de sodium desséché dans le cas des ferromolybdènes pulvérisés très finement. Il suffit en effet d'ajouter à leurs poudres du chlorure alcalin en grand excès, vers 900°, pour les appauvrir considérablement en fer parce que :



Ceci explique aussi pourquoi le molybdène dérivant des méthodes précédentes ne contient plus du fer.

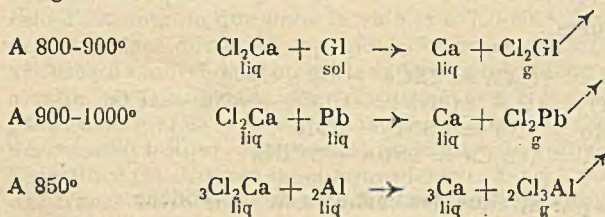
Les alcalins et les alcalinoterreux à part, le calcium est, dans les combinaisons simples — oxydes, hydroxydes, chlorures, sulfures, carbonates... — le plus réactif de presque tous les éléments. De plus, il est peu volatil : P. F. = 810° ; P. E. = 1439°. Pour ces raisons, à une température convenable, il déplace avec un bon rendement, la plupart des autres atomes, de leurs combinaisons simples : Gl, Mg, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Au, Ni, Co, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, U, Ti, Zr, Ct...

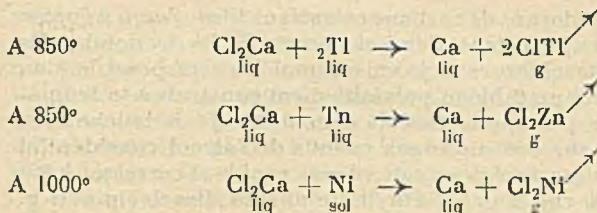
Il faut excepter pourtant des oxydes de terres rares comme le sesquioxyde de lanthane et aussi le bioxyde de thorium. Les exceptions relatives aux alcalins sont supprimées à température convenable grâce à la loi de volatilité de Berthollet (voir les travaux d'Hakspill). Le lithium mis à part, car les points d'ébullition de ce métal et de son chlorure sont trop voisins de celui du calcium, on a à 900° :



On peut remplacer l'ion chlore par les anions Br ; I ; CN ; OH. En choisissant bien la température, j'élimine aussi Mg à (1110°) ; Zn (à 907°) ; Cd (à 767°) par volatilité.

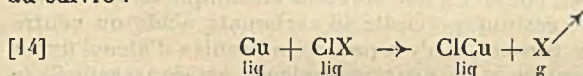
Inversement, la règle de volatilité de Berthollet permet de prévoir des inversions conduisant au contraire à la formation du calcium malgré l'endothermicité de la réaction :



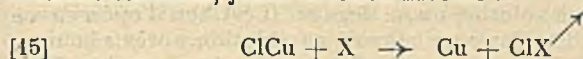


En réalité, les réactions ne sont pas aussi simples, suivant les proportions des réactifs. Par exemple, on peut obtenir de véritables combinaisons entre le calcium et l'autre métal. Ces alliages sont qu'il est parfois fort difficile et même impossible d'extraire pratiquement l'alcalinoterreux. En somme, les réactions précitées sont du type de [4] où ClNa est remplaçable par ClX de [13], ou mieux par ClX qui n'ait pas un point d'ébullition inférieur à X et supérieur à Fe et où X ne bout pas plus haut que le P. E. de Cl₂Fe, soit 1023°. Donc X ne peut être le lithium (P. F. = 1336°. Il est tout autre alcalin; le cadmium, le mercure... En remplaçant Fe par Mg, j'élève la limite supérieure à 1110° (P. E. de Mg, car P. E. de Cl₂Mg = 1412°); par le cuivre, à 1366° (P. E. de ClCu).

La réaction peut alors s'appliquer avec un excès de ClX par rapport au cuivre :



aux alcalins (lithium exclus), aux alcalinoterreux (calcium exclus), etc. Par contre et en prenant un excès de métal X par rapport au chlorure cuivreux, j'ai la réaction inverse :



avec Gl (600°); Sb (400°); Bi (600°); Al (400°); Tl (900°); Zn (800°); Ni (1000°); Fe (1100°); Mn (1200°); Co (1100°). Le prix mis à part, le cuivre est remplacé avantageusement par l'argent et j'isole alors le cadmium.

Ainsi les règles de Berthollet trouvées initialement dans les solutions aqueuses, s'étendent aux corps non dissous, solides et liquides. De plus elles restent valables dans les solvants autres que l'eau : alcools, esters, éthers-oxydes, carbures d'hydrogène, cétones, pyridine..., etc... Ces cas sont importants car l'hydrolyse empêche parfois la production de corps définis. L'alcool est au contraire très souvent moins accentuée. La méthode par exemple s'applique bien aux carbonates les plus divers. Parmi tous ceux-ci, seuls ceux de rubidium et de césium sont solubles dans les alcools éthylique et méthylique absolus. L'alcool éthylique est encore aujourd'hui le solvant le plus intéressant. Je le déshydrate sur le carbonate de potassium anhydre puis sur le sulfate de cuivre anhydre. Pour vérifier le degré d'hydratation, j'utilise une méthode assez sensible et qui s'applique aux cétones et aux alcools. Je prends 20 cm³ du solvant à 20° et y fais tomber goutte à goutte avec une burette

graduée du tétrachlorure de carbone en agitant bien, *jusqu'à l'apparition d'un louche persistant*. Celui-ci obtenu, je lis le nombre de cm^3 versés de tétrachlorure et je vois à quoi il correspond sur un graphique ou dans un tableau préalablement construit à la température du dosage, par application de cette méthode de louche avec le réactif précité sur des mélanges connus de l'alcool considéré et d'eau. Cette manière de doser l'eau s'avère rapide et correcte. A 20° je trouve que 100 cm^3 d'alcool éthylique absolu dissolvent 0,71 g. de CO_3Rb_2 et 11,02 g. de CO_3Co_2 . En pratique, j'utilise seulement ce dernier corps. Les iodures métalliques et organiques sont très solubles dans l'alcool. Les bromures le sont souvent moins et les chlorures parfois presque pas. Pourtant les chlorures suivants sont très solubles : ClCs ; Cl_2Cu ; Cl_2Co ; Cl_2Fe ; Cl_3Fe ; Cl_2Mg ; Cl_2Gl ; Cl_2Hg ; Cl_5Mo ; Cl_2Ni ; Cl_3Sm ; Cl_3Tb ; Cl_4Th ; Cl_2Sn ; Cl_4Ti ; Cl_3Y ; Cl_2Zn ; Cl_4Zr . Tous ces chlorures s'obtiennent bien par la réaction classique du chlorure d'acétyle CH_3COCl sur l'oxyde anhydre. Très peu de fluorures sont solubles. (F_2Gl ; F_3As ; FNH_4). Quelques iodures sont insolubles (I_2Pb ; ICu ; IHg). Peu de cyanure sont solubles. En ce qui concerne le césium, CO_3Cs_2 , CO_3HCs , ClCs , BrCs , ICs , $(\text{HO})\text{Cs}$ sont solubles, alors que SO_4Cs_2 ; FCs et NO_3Cs ne le sont pas.

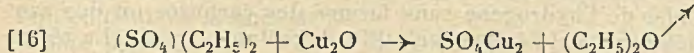
En conséquence, une solution alcoolique d'un iodure ou d'un chlorure soluble, au contact d'une solution alcoolique de carbonate acide ou neutre de césium, précipite le carbonate acide ou neutre correspondant. En général, il n'y a pas de molécules d'alcool fixées aux carbonates neutres et le degré de valence est conservé. Si le mélange des solutions alcooliques se fait *lentement*, j'obtiens souvent des carbonates cristallisés. Avec CO_3HCs , il arrive qu'il ne précipite pas le carbonate acide mais au contraire *neutre* et que du gaz carbonique entre en solution ou se dégage. Il est bon d'opérer avec un léger excès de CO_3Cs_2 pour n'avoir en solution après réaction, que du ClCs ou ICs avec un peu de CO_3Cs_2 . Je récupère alors facilement tout le césium. J'obtiens ainsi les carbonates de : Am, Li, Na, K, Gl, Mg, Ca; Sr; Ba; Bi_3 ; Tl_1 ; Zn; Cd; Hg_2 ; Cu_2 ; Ni; Co; Fe_3 ; Fe_2 ; Mn_2 ; Th_4 ; Y_3 ; Ce_3 . L'oxalate neutre de césium étant soluble dans l'alcool (2830 g. par litre) contrairement à la plupart des autres oxalates, j'obtiens de la même manière, les oxalates de : Am; Li; Na; K; Rb; Mg; Ca; Sr; Ba; Al; Fe_2 ; Zn; Cd; Hg_2 ; Cu_2 ; Ag; Bi_3 ; Tl_1 ; Ni; Co; Th_4 ; U; Y_3 ; Cl_3 ; La; Nd; Yb... A partir des carbonates et souvent des oxalates, il est possible d'obtenir par réaction avec les acides ou leurs anhydrides, des sels purs. Par grillage des carbonates et des oxalates, on peut aussi préparer des oxydes métalliques pur. Dans le cas des fluorures, *pratiquement deux seulement sont solubles dans l'alcool absolu*. Ce sont GlF_2 et NH_4F . Donc suivant la même technique que pour les carbonates, il est possible dans l'alcool, de précipiter bien des fluorures tels que ceux de Li; Na; K; Rb; Cs; Ca; Sr; Ba; Mg; Al; In; Tl_1 ; Fe_3 ; Fe_2 ; Mn_3 ; Mn_2 ; Ni; Co; Zn; Cd; Hg_2 ; Cr_3 ; Cr_2 ; Cu_2 ; Ag; V_3 ... On peut utiliser ici les nitrates car $(\text{NO}_3)_2\text{Gl}$ est soluble.

La préparation de CO_3Cs_2 à partir de ses halogénures est simple. Je dissous par exemple de la soude dans l'alcool absolu que je

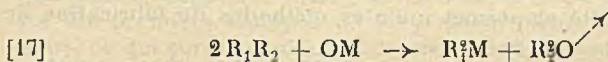
mélange à la solution alcoolique de ClCs. Le chlorure de sodium précipite. Dans la liqueur filtrée, riche en (Ho)Cs, j'injecte du gaz carbonique. L'excès de soude précipite sous forme de carbonate. Celui de cæsium, resté dissous, est isolé par évaporation de la solution filtrée et puis chauffé. La méthode peut encore s'appliquer à BrCs mais non plus à ICs car INa est soluble. Il faut préalablement déplacer l'iode par l'acide chlorhydrique gazeux ou le chlore.

L'oxalate de cæsium s'obtient directement par action de l'acide oxalique sur l'hydroxyde de cæsium provenant par exemple du grillage du carbonate. Le fluorure de glucinium provient de la réaction entre le fluorure de sodium et le sulfate de glucinium. Après évaporation à sec de la solution aqueuse, je reprends par l'alcool. Seul le fluorure de glucinium entre en solution.

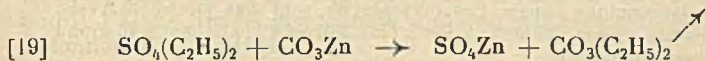
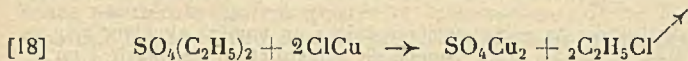
Un autre exemple de la loi de Berthollet est fourni par la réaction de Recoura :



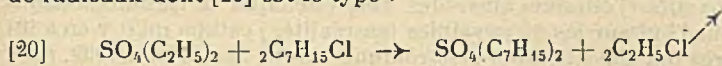
J'ai montré ici même qu'elle était beaucoup plus générale. D'après mes recherches, un ester R_1R_2 où R_1 est le radical acide (en général SO_4 ; PO_4 ; CH_3CO_2 ; AsO_4) agit sur un acide OM (M étant un métal) pour donner le sel R_1^2M et l'étheroxyde R_2^2O ;



à condition qu'à la température de l'expérience, les trois corps R_1R_2 ; OM et R_1^2M soient stables et peu volatils par rapport à R_2^2O , (c'est bien le cas quand OM est Cu_2O ; CuO ; Pb_2O ; ZnO ; et que R_1R_2 est l'acétate, le sulfate ou le phosphate d'éthyle; ce ne serait pas celui du chlorure d'éthyle) et que R_2^2O soit éliminé par distillation. Je peux remplacer l'oxygène de l'oxyde métallique par le soufre et l'arsenic, de même que par un halogène ou l'anion carbonique :



La méthode permet donc la production simultanée de sels métalliques et d'esters ou d'étheroxydes. A signaler aussi les changements de radicaux dont [20] est le type :



Alors que [16] ou [18] permettent d'obtenir les sulfates, les phosphates et les acétates cuivreux et cuivriques, je ne peux atteindre que l'iodure cuivreux et non cuivrique qui se décompose aussitôt formé. D'une façon générale, dans toutes les réactions des types [17], [18], [19] et [20], il y a intérêt à élever la température de réaction sans éliminer R_1R_2 . Pour éviter alors sa distillation même partielle, j'opère sous pression. Il ne me paraît pas nécessaire de dépasser 2

à 2,5 atmosphères. Il est rare au contraire qu'un vide partiel soit à maintenir. Ceci pourtant a lieu avec certains corps décomposables par la chaleur tels que des iodures. La réaction [16] de plus, semble accélérée si j'élimine l'étheroxyde par maintien d'un vide de 2 à 3 cm. de mercure.

CONCLUSIONS.

L'obtention des métaux réfractaires Cr, Mo, W et V a lieu commodément et économiquement par réduction partielle à 400-500° des oxydes convenables par l'oxyde de carbone, le gaz à l'eau, ou les carbures d'hydrogène légers, l'acide oxalique, l'oxalate d'ammonium et le carbonate d'ammonium en grand excès (mais pas par l'hydrogène sulfuré ou l'anhydride sulfureux), suivie d'une réduction totale par l'hydrogène pur à plus de 700° ou l'ammoniac. En opérant ainsi, j'économise de l'hydrogène sans former des carbures ou des azotures métalliques et j'évite la volatilité de certains oxydes. La réduction par le sodium et surtout le calcium, corps aujourd'hui industriels, des sulfures ou des oxydes, ainsi que par le carbure de calcium en présence de sel marin, conduit à des métaux purs. Les réactions basées sur la loi de volatilité de Berthollet-Hackspill, facilitent sérieusement la manipulation. D'ailleurs cette loi est d'une grande généralité et permet maintes méthodes de fabrication de corps.

(Institut Chimique de Montpellier, 28 Avril 1940).

N° 107. — Note au sujet de la classification des divers isotopes naturels; par Raymond LAUTIE.

(4.5.1940.)

Tout isotope de poids atomique pair a un numéro atomique pair (précision 2,5 0/0). Tout isotope de numéro atomique impair a un poids atomique impair. Les inverses ne sont pas forcément vrais. Les lois de transformation α et β radioactives s'appliquent à un grand nombre d'isotopes.

Sur les 273 isotopes naturels des 83 éléments pratiquement non radioactifs (j'élimine ainsi des corps tel que le radium) connus aujourd'hui sur les 92 possibles (en réalité, j'estime qu'il y en a 104 d'après ma classification électronique : *Bull. Soc. Chim.* 1939, 680), j'ai pu montrer que 157 ont des poids pairs et 116 des poids impairs. A 24,2 0/0 près dans le cas général, j'ai trouvé que :

$$[1] \quad P = Z + 2x$$

avec (x) nombre entier, positif, plutôt impair. A 5,2 0/0 près, j'obtiens la vérification de [1] pour les isotopes dont l'abondance égale ou dépasse 23 0/0. (R. Lautié : 1938, 5, 696 — 1939, 6, 387;

1429 — 1940, 7...). Autrement dit, le noyau central de l'isotope est constitué par Z protons et (x) couples de neutrons non combinés à des positions. La charge positive Z de ce noyau est neutralisée par Z électrons qui gravitent autour suivant des orbites elliptiques. Les 273 isotopes sont classables par groupe du type général :

$$[2] \quad P = 2Z + 4n + a$$

Chaque droite P , Z obéissant à [2], a pour constantes : 1° (n) dont la valeur oscille depuis (-1) jusqu'à $(+14)$; 2°, (a) qui ne peut prendre que les valeurs 0; 1; 2 et 3. La droite admettant $n = a = 0$, représente une droite minima de grande stabilité dont les isotopes sont exclusivement des condensations d'atomes de deutérium : ${}^2_1\text{D}$; ${}^4_2\text{He}$; ${}^6_3\text{Li}$; ${}^{10}_5\text{B}$; ${}^{12}_6\text{C}$; ${}^{14}_7\text{N}$; ${}^{16}_8\text{O}$; ${}^{20}_{10}\text{Ne}$; ${}^{24}_{12}\text{Mg}$; ${}^{28}_{14}\text{Si}$; ${}^{32}_{16}\text{S}$; ${}^{36}_{18}\text{Ar}$ et ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ et parfois d'hélium puisque cet atome est envisageable comme l'union de deux atomes de ${}^2_1\text{D}$.

Sauf pour ${}^1_1\text{H}$, j'ai : $14 \geq n \geq 0$. Chaque droite définie par [2] admet plus de deux isotopes en général et moins de dix-sept. Pareille classification donne alternativement un groupe de P pairs et un groupe de P impairs. Elle met aussitôt en évidence qu'à *des P pairs correspondent des Z pairs*. Sur les 157 P pairs, je ne trouve que quatre exceptions : ${}^2_1\text{H}$; ${}^6_3\text{Li}$; ${}^{10}_5\text{B}$; ${}^{14}_7\text{N}$, toutes concentrées parmi les six premiers isotopes de la première droite (premier groupe pair), ce qui correspond à une précision de 2,5 0/0 environ. J'élimine volontairement ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ d'abondance 0,01 0/0 parce que je doute de son existence. L'inverse à cette règle — à un Z pair correspond à un P pair — n'est pas toujours vérifiée. Aux 116 P impairs correspondent à peu près autant de Z pairs qu'impairs. Autrement dit, les exceptions à la règle [1] s'accumulent dans ce second cas. La remarque importante qui veut qu'à un P pair corresponde un Z pair, vérifie ma règle. Deux isotopes à P pairs, d'un même groupe défini par [2], dont la différence atomique vaut deux, ont une différence pondérale égale à quatre et inversement. Donc à partir de l'isotope le plus lourd du groupe, je déduis tous les autres *exclusivement* par pertes de noyaux d'hélium suivant en cela la règle de Soddy-Fajans-Russel des transformations radioactives du type de rayonnement positif (α).

Exemple : ligne $P = 2Z + 4(2) + 2$.

Z	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Tr	Nb	Mo	Ms	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		
P	70		74		78		82		86		90		94		98		102		106		

Dans le cas où je n'impose plus à P' et P d'être sur la même droite, je constate en partant de P , Z que j'obtiens ou $Z + 4$; $P + 4$ ou Z ; $P - 4$ ou ces deux isotopes à la fois. Les quatre exceptions signalées plus haut étant mises à part, les divers isotopes pairs dérivent des 27 isotopes pairs à poids maximum dans chaque ligne, par simple dégradation α . Pour les P impairs, les exceptions sont nombreuses. Comme conséquence, je déduis qu'*aucun isotope à poids pair ne peut être déduit d'un autre par transformation négative β* .

Je dois conclure aussi qu'un isotope à Z impair ne saurait avoir un P pair. D'où la règle nouvelle : à un Z impair correspond seulement un P impair, aux quatre exceptions près déjà indiquées. L'inverse n'est pas forcément vrai.

Dans le cas des transformations β , j'ai $P' - P = 0$ et $Z' - Z = 1$. Il faut donc qu'un seul des deux isotopes n'obéisse pas à ma règle [1]. Si P' est pair, P , Z' et Z l'étant aussi, il y a donc impossibilité de satisfaire simultanément $P' - P = 0$ et $Z' - Z = 1$ et par conséquent l'émission β n'existe pas. Si P' est impair, alors P l'est aussi. Ou bien Z' est impair et alors Z ne satisfait pas à ma règle. Ou bien Z' est pair désobéissant à ma règle et alors Z est impair et la suit. Autrement dit, toute transformation β n'est possible que s'il entre en jeu un isotope à Z pair, faisant exception à ma règle. Comme il y a autant de Z pairs qu'impairs et que ma règle est assez bien vérifiée, les transformations α l'emportent sur les transformations β .

L'ensemble des résultats précédents est résumé par le schéma suivant où les chiffres désignent le nombre d'isotopes à Z pairs et impairs, à P pairs et impairs :

273	{	157	{	152 P pairs à Z pairs suivent	$P = Z + 2x$	} 66 exceptions
				5 P pairs à Z impairs ne suivent pas	—	
				61 P impairs à Z pairs ne suivent pas	—	
				55 P impairs à Z impairs suivent	—	
837	{	43 Z pairs donnant 213 P	{	152 P pairs vérifiant	$P = Z + 2x$	
				61 P impairs ne vérifiant pas	—	
				55 P impairs vérifiant	—	
				5 P pairs ne vérifiant pas	—	

Conclusions

- 1°. — Tout isotope à poids pair admet un numéro atomique pair.
- 2°. — Tout isotope à numéro atomique impair admet un poids atomique impair.
- 3°. — La plupart des isotopes peuvent se déduire entre eux par transformation radioactives des types α et β , le premier mode prédominant sur le second.
- 4°. — La transformation β n'est possible qu'avec des éléments à poids impairs, pourvu que l'un des deux isotopes ait un numéro atomique pair et par conséquent ne satisfasse pas à ma règle « neutronique ».
- 5°. — La transformation α n'est possible qu'avec deux isotopes satisfaisant simultanément ma règle ou simultanément ne la satisfaisant pas.

6°. — Deux isotopes d'abondance maxima dans l'atome (les P_2 des mémoires cités) dont la différence pondérale vaut quatre, ont une différence de numéros atomiques égale à deux, satisfaisant ainsi ma règle. Pas d'exception. L'inverse est pas vrai.

BIBLIOGRAPHIE

Chimie der Zucker und Polysaccharide, par le professeur Fritz MICHEEL, Université de Münster, 400 pages, Akademische Verlagsgesellschaft. M. B. H., Leipzig, 1939, 9 tableaux de formules et 7 tables de constantes.

Ce livre sur la Chimie des sucres et des polysaccharides est divisé en 6 parties : I. Monosaccharides. II. Oligosaccharides, III. Polysaccharides, IV. Cyclites et cyclooses, V. Etat naturel, préparation et emploi technique des principaux hydrates de carbone (et quelques-uns de leurs dérivés). Chacune de ces parties est à son tour divisée en nombreux chapitres et sous-chapitres dans lesquels il est aisé de trouver les corps auxquels on s'intéresse particulièrement. Le texte est clair, précis et d'une lecture facile. Après avoir lu le livre de Micheel, on s'aperçoit qu'on ne peut mieux le résumer qu'en traduisant une partie de sa préface.

« Dans ce livre on a cherché à donner une vue d'ensemble de toute la chimie des hydrates de carbone, surtout en ce qui concerne les relations générales, le développement historique et les preuves de configuration et de constitution. Le chapitre le plus important est celui de la chimie des sucres (mono- et oligosaccharides). Mais à cause de l'interrelation de la chimie des sucres avec celle des polysaccharides, on a traité également cette dernière, mais d'une manière plus brève. On a fait de même pour les cyclites et les cyclooses. Comme les relations entre la chimie et la biochimie des hydrates de carbone sont plus nombreuses que pour d'autres classes de corps, on a donné une place importante aux propriétés biochimiques des sucres. Ce livre ne doit pas seulement donner aux chimistes la possibilité d'apprendre la chimie des hydrates de carbone mais aussi aux biologistes, botanistes ou physiologistes. Pour augmenter la valeur de ce livre pour ceux qui s'intéressent particulièrement à la chimie des sucres, il a été nécessaire de rassembler les divers sucres, leurs dérivés et leurs constantes sous forme de tableaux. Ces tableaux ne contiennent cependant que les représentants les plus importants et, par conséquent ne sont pas complets. »

Il faut ajouter que chaque constante est accompagnée de sa référence et que les indications bibliographiques sont nombreuses.

On ne peut que regretter l'ignorance totale dont Micheel, de même que les auteurs anglo-saxons, fait preuve vis-à-vis de la nouvelle nomenclature des glucides.

Y. KHOUVINE.

Traité de chimie organique publié sous la direction de V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN. Secrétaire de la rédaction P. Baud. Tome X, un volume grand in-8°, 807 pages, Paris. Masson et Cie, 1939.

Le tome X du « Traité de Chimie Organique » débute par une

étude très documentée et clairement ordonnée des *polyacides* due à la plume autorisée de F. Salmon-Legagneur. Cette étude occupe les quatre cinquièmes, environ, du volume et il y est fait mention de plus de 4,000 indications bibliographiques.

Elle est divisée en deux grandes parties.

La première comprend les deux tiers de l'exposé et elle est consacrée aux *diacides*. A la description des très nombreux modes d'obtention et de préparation, des propriétés physiques, chimiques et physiologiques et des méthodes analytiques fait suite une série de monographies. Y sont successivement examinés :

a) Les diacides aliphatiques saturés, acide oxalique, acides des groupes malonique (1-3) succinique (1-4) glutarique (1-5) adipique (1-6) pimélique (1-7) subérique (1-8) azélaïque (1-9) sébacique (1-10) et diacides supérieurs (1-11 à 1-34) ainsi que leurs principaux sels, esters, dérivés halogénés, nitrés et sulfonés.

b) Les diacides aliphatiques non saturés, groupés en diacides éthyléniques et acétyléniques possédant de 1 à 4 liaisons multiples.

c) Les diacides des séries cyclanique et cyclénique classés d'après le nombre d'atome de carbone du cycle.

d) Les diacides aromatiques répartis en deux groupes suivant que le ou les noyaux aromatiques jouent le rôle de radicaux substituants ou celui de chaîne principale.

La deuxième partie réunit tous les *polyacides* « possédant plus de deux fonctions acide fixées sur leur squelette hydrocarboné à l'exclusion de tout autre groupement fonctionnel en ne considérant pas comme tel les liaisons multiples ». A un exposé général (modes d'obtention, propriétés physiques et chimiques, etc.) fait suite une série de monographies traitant successivement des triacides des tétraacides et des polyacides supérieurs, classés, à l'exemple des diacides, en aliphatiques saturés et non saturés, cyclaniques, cycléniques et aromatiques.

Un très grand nombre de tableaux illustrent de façon remarquable le texte de M. Salmon-Legagneur. Ils permettront au lecteur de trouver rapidement un nombre considérable de renseignements : choix des méthodes de préparation, points de fusion et d'ébullition, densités, solubilités, chaleurs de combustion, indices de réfraction, constantes de dissociation, distances des fonctions carboxyliques calculées d'après la théorie de Bjerum modifiée par Game et Ingold, etc.

Le tome X du traité de chimie organique comprend, en outre, un exposé de R. Padova consacré aux *Matières grasses* et une étude des *Dérivés sulfurés et séléniés de la fonction acide* due à H. S. Goudet.

Le premier constitue une revue d'ensemble extrêmement condensée à la fois historique, théorique (constitution et synthèse des glycérides) et appliquée (sources industrielles des matières grasses, extraction, raffinage ; emploi, altérations, inhibiteurs d'oxydation ; etc.).

La deuxième examine, successivement, les acides carbothioliques, les éthers carbothioliques et carbothioniques, les sulfures d'acyle, les acides carbothioiques, les dérivés sulfurés de l'oxyde

de carbone et de l'anhydride carbonique et les acides thiocarbo-
niques, ainsi que les quelques dérivés séléniés correspondants.

Le volume paru quelques semaines avant la guerre et que nous
nous excusons de présenter aussi tardivement au lecteur, a été
l'objet des mêmes soins matériels dont l'éditeur a entouré ses aînés.

O. B.

Radioactivité et transmutation des atomes; par T. KAHAN,
1 vol. 11 × 17, 224 pages, 18 francs; A. Colin, 103, boulev. Saint-
Michel, Paris (VI^e).

L'ouvrage est présenté par L. de Broglie. Pour en rendre compte
ici sommairement, il suffit de citer deux extraits de cette préface :
« tableau complet et vivant de l'état actuel de la Physique nu-
cléaire » ; « on est même étonné de voir comment il (l'auteur) a réussi
à exposer avec aisance et simplicité des tentatives théoriques sou-
vent assez complexes ».

Ci-après les titres des onze chapitres: I. Aperçu historique. II.
Rappel des notions fondamentales en physique atomique. III. Mé-
thode et appareils de mesure utilisés en radioactivité et en phy-
sique nucléaire pour la détection et l'observation des diverses
radiations. IV. Lois d'évolution et propriétés de la désintégration
radioactivité naturelle (ou spontanée). Familles radioactives et
leurs caractéristiques. V. Les rayons α , β et γ émis par les corps
radioactifs. VI. Théorie quantique de la radioactivité. VII. Struc-
ture des noyaux atomiques et particules élémentaires. VIII. Mé-
thodes expérimentales mises en œuvre pour la transmutation arti-
ficielle des éléments. Production de particules rapides. IX. Trans-
mutation artificielle des atomes: réactions nucléaires et leur inter-
prétation théorique. X. Diffusion des particules chargées par les
noyaux. Diffusion anormale des rayons α . XI. Les rayons cosmi-
ques.

R. D.

L'oxydation biologique; C. OPPENHEIMER et K. G. STERN, 1 vol.,
327 p., W. Junk, éd., La Haye, 1939.

Les progrès si importants réalisés depuis dix ans dans le domaine
des oxydations chez les êtres vivants rendent, à bien des égards,
périmées toutes les mises au point classiques consacrées à cet
important chapitre de la biochimie; aussi la parution de l'ouvrage
des professeurs Oppenheimer et Stern répond-elle à l'un des
besoins les plus urgents de notre documentation. Nul n'ignore à
la fois la compétence toute particulière des auteurs, leur talent
didactique éprouvé et la complexité du sujet dont ils exposent
dans son ensemble l'état actuel. Leur ouvrage, d'une présentation
simple et concise, remarquablement documenté (1.400 références),
est d'une lecture facile et agréable; il est accessible aux biochi-
mistes non spécialisés et, en raison même de son étendue, fort
utile aux chercheurs se consacrant à l'étude des divers processus
biologiques d'oxydation.

Il comprend une partie générale exposant les théories de l'oxydo-
réduction (extension et remaniement des théories classiques, théorie

des réactions en chaîne), aux catalyses d'oxydation (énergétique et potentiels d'oxydo-réduction, catalyses d'oxydo-réduction et catalyse des oxydations par les peroxydes) et une partie spéciale sur les systèmes enzymatiques (bases théoriques et chimie descriptive), l'importance biologique des desmolyses et la respiration cellulaire, (respiration principale, respiration résiduelle et catalyseurs intermédiaires). C'est dire combien sa conception est inspirée des recherches modernes sur les oxydations biologiques et quelle place importante les auteurs ont réservée dans leur ouvrage aux travaux poursuivis depuis quinze ans dans ce domaine. Qu'il soit permis de signaler à cet égard la rare qualité du chapitre de chimie descriptive portant sur les systèmes à catalyseurs hématiniques, les vitazymes, les enzymes et les coenzymes nucléotidiques et les méso-catalyseurs quinoïdes.

Ce volume mérite de recevoir le meilleur accueil parmi les chimistes que préoccupent les problèmes, biologiques ou non, se rattachant aux phénomènes d'oxydation. En dehors de son intérêt biochimique pur, il illustre avec éclat le brillant parti que peuvent tirer la chimie générale et les sciences biologiques pures ou appliquées d'un ensemble de recherches bien coordonnées.

J. ROCHE.

La chimie des produits pharmaceutiques, par J. SIVADJIAN ; 1 vol. 24 × 16, 163 pages ; Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris (6^e).

Cette monographie est une revue de la littérature des années 1935, 1936 et 1937. Elle fait suite à une plaquette sur ce sujet rapportant la bibliographie des années 1933 et 1934. Il est souhaitable que l'auteur continue par des publications régulières de faciliter la besogne des enseignants et des chercheurs dans ce domaine, spécialisé qu'il est maintenant dans ces travaux bibliographiques : il a d'ailleurs fait paraître, dans le même format en 1938 et chez le même éditeur, une revue très complète sur la chimie des vitamines et des hormones.

La présente monographie est importante : elle comporte 565 références qui, pour faciliter la mise en pages, sont imprimées *in fine* de l'ouvrage.

Le classement suivi est le même que celui adopté dans la publication de 1935, c'est-à-dire : I. Anesthésiques locaux (esters benzoïques et amino-benzoïques, autres esters d'amino-alcools, uréthanes, amides, composés hétérocycliques et fonctions diverses). II. Hypnotiques (barbituriques, urées substituées, hydantoïnes, amides à chaîne ouverte et divers). III. Anti-pyrétiques. IV. Anti-infectieux (composés sulfamidés, sulfones, etc...). V. Anti-malariques (quinoléines et acridines). VI. Anti-syphilitiques (arsénicaux, stibiniques, bismuthiques).

R. D.

SUITE DU SOMMAIRE

HULOT (P.). Métallurgie du cadmium par voie humide.....	796
INAMURA (Y.). Sur les iridium-pyridino-trichloro-oxalates.....	750
IVAROFF (M ^{lle} Nina). Sur les arséniates d'aluminium.....	939
JOSIEN (M ^{lle} M. L.). Solubilité du sulfate de glucinium en présence de glucine.....	955
JUSTIN-MUELLER (Ed.). Carbures colorés et matières colorantes.....	948
LAUTIÉ (R.). Recherches sur les températures d'ébullition et critiques des liquides purs.....	685
LAUTIÉ (R.). Etude sur la viscosité du liquide pur.....	690
LAUTIÉ (R.). La constitution moléculaire d'après le volume moléculaire.	709
LAUTIÉ (R.). Considérations complémentaires sur les isotopes naturels.	712
LAUTIÉ (R.) et LAUTIÉ (S.). Sur l'obtention des sels de cuivre.....	717
LAUTIÉ (Raymond). Obtention chimique de quelques métaux réfrac- taires.....	961
LAUTIÉ (Raymond). Note au sujet de la classification des divers iso- topes naturels.....	970
LOISY (R.). Sur l'allure générale de l'absorption de la chloropicrine par les poudres de charbons actifs humides.....	698
LOISY (R.). Sur l'absorption de la chloropicrine sous très faible concen- tration par les charbons actifs humides.....	702
MONDAIN-MONVAL (P.) et QUIQUÈREZ (J.). Mélanges liquides séparés en deux couches et opalescence critique.....	914
MONTIGNIE (E.). Classification des tellurites.....	681
PERRET (A.) et PERRÔT (R.). Recherches sur la polymérisation du bro- mure de cyanogène. Préparation du bromure cyanurique pur.....	743
PUCHE (F.) et JOSIEN (M ^{lle} M. L.). Contribution à l'étude des solutions de glucine dans le sulfate de glucinium.....	755
RENCKER (E.). Recherches sur la trempe des composés vitreux.....	673
SMITH (J. W.). L'influence de l'humidité dans la réaction entre le soufre et l'argent. II ^e partie.....	706
SOUCHAY (P.). Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon (1 ^{er} mémoire). Applications analytiques au dosage de petites quantités de zinc, cadmium, cuivre.....	797
SOUCHAY (P.). Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon (2 ^e mémoire). Sels d'acides oxygénés et de métaux divalents.....	809
SOUCHAY (P.). Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon 3 ^e mémoire. Halogénures de métaux divalents.....	835
SOUCHAY (P.). Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon. 4 ^e mémoire : Complexes du cuivre ; halogénures mixtes de cadmium, métaux et antipyrine.....	875
TARADOIRE (F.). Réactions entre solides. III.....	720
URION (E.) et BAUM (E.). Séparation du vinyl-phényl-glycol brut en deux constituants isomères.....	740
VIEILLEFOSSE (Roger). Le dichlorure sulfoacétique : $\text{COCl} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$..	933

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1864

Administration et Fonctionnement.

Admissions, réclamations, renseignements, changements d'adresse (2 francs de timbres ou un coupon réponse international) et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société, s'adresser au **SECRET-AIRE GÉNÉRAL** de la Société Chimique M. R. DELABY, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6^e).

Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au **REDACTEUR EN CHEF** de la Société Chimique, G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e).

Cotisations, comptabilité, s'adresser au **TRÉSORIER** de la Société Chimique, M. BOUCHONNET, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e).

Cotisations des Membres de la Société.

Droit d'entrée : 20 francs (un seul versement). Cotisation annuelle : 200 francs pour les Membres résidant en France; (joindre 2 francs en plus si l'on désire la carte de Membre sociétaire); 265 francs en tarif n° 1, 290 francs en tarif n° 2 pour les Membres résidant à l'étranger.

Les cotisations sont payables d'avance :

Soit sous forme de chèque barré payable à Paris ou de mandat international ainsi libellés (sans autre indication) : **Société Chimique de France**, et adressés à M. le **TRÉSORIER** de la Société Chimique, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 280-28) portant l'indication : **Société Chimique de France**, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7^e).

Il n'est pas délivré de reçu, sauf sur demande spéciale accompagnée du montant du timbre du reçu et des frais d'envoi.

Prière d'éviter à la Société les recouvrements postaux toujours onéreux et qui sont envoyés le 1^{er} février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du *Bulletin* : MASSON et C^{ie}, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e). Tarif intérieur : 285 francs. Le numéro bimestriel de l'année en cours : 60 francs. Le numéro des années antérieures à 1939 : 30 francs.

Prix pour l'Europe : 380 francs (tarif n° 1) et 405 francs (tarif n° 2).

Prix pour les autres continents : 8,0 dollars (tarif n° 1) et 9,15 dollars (tarif n° 2).

N.B. — Les cotisations, abonnements ou les ventes de publications pour l'étranger sont payables en dollars ou en toutes devises au cours du dollar lors du règlement.

Prix de vente des publications de la Société Chimique de France

(Part en sus).

ANNÉES DU BULLETIN	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société	VOLUME DES CONFÉRENCES	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
Années antérieures à 1934	287 fr.	322 fr.	1893-1900.....	14 fr.	16 fr.
Autres années	345	402	1920-21.....	34	40
			1922.....	34	40
			1923.....	34	40
			1924.....	34	40
			1925-26.....	41	48
			1927-28.....	69	80
			1929-30-31-32.....	69	80
			1933-34-35.....	69	80
			1936-37-38.....	80	98
			Collection complète.....	333	391
TABLES					
Série I. (1838-1874)...) chaque					
Série II. (1875-1888)...) série...	52 fr.	63 fr.			
Série III. (1889-1898)...)					
Série IV. (1899-1906)...) ensemble...	166	195			
Série IV. (1907-1918).....	466	582	VOLUME DU CINQUANTENAIRE (1908)		
Série IV. (1917-1928).....	414	483	renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.	138 fr.	161 fr.
Collection complète	977	1.150			