Septembre-Octobre 1941 5e série, t. 8, n° 9-10

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES

Secrétaire général de la Société :
R. DELABY,
Faculté de Pharmacie,
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6e)

Rédacteur en chef du Bulletin :
G. CHAMPETIER,
Institut de Chimie,
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5e)

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. 644 à 653
Mémoires (sommaire au verso) ..... p. 654 à 744

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

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, boulevard Saint-Germain, Paris (6e)

SOMMAIRE DU N° 9-10

Les carburants de remplacement, conférence faite devant la Société Chimique de France, le 28 Février 1941, par M. G. Dupont 629

Extrait des procès-verbaux des séances 644

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Biquard (D.). Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones (Effet Raman et spectres d'absorption ultra-violets). 3e mémoire : Sur les stéréoisomères des α- et β-décalones 725

Carriere (E.) et Guiter (H.). Obtention des vanadates de lithium par voie humide 691

Carriere (E.). et Guiter (H.). Préparation par voie sèche de vanadates alcalins et de baryum 692

Carriere (E.) et Guiter (H.). Préparation par voie sèche de niobates alcalins 693

Chambon (Marc). Nouvelle méthode gazométrique de dosage du potassium 700

Delépine (Marcel). Recherche et dosage des éléments autres que C,H,N et O dans les substances organiques 685

Duval (Cl.) et Lecomte (J.). Spectres d'absorption infrarouge d'hydroxydes métalliques 713

Khouvine (Yvonne) et Arragon (Georges). Oxydation des oses par l'acide periodique 676

Loisy (R.). Sur la nature de l'absorption de l'eau par les charbons actifs. 654

Paquot (Charles). Oxydation des carbures cyclohexéniques 695

Pierron (Paul). Recherches sur la préparation des hypochlorites à l'état solide, et étude de quelques-unes de leurs propriétés 660

Pierron (Paul). Etude de l'action de l'anhydride hypochloreux et du chlore sur les hypochlorites solides 664

Sannié (Ch.) et Poremski (V.). Spectres Raman et constitution des peptides. III. Spectres Raman des acides α-aminés 702

Tchitchibabine (A. E.). Lactone de l'acide γ-hydroxypimélique et quelques-uns de ses dérivés 670

LES CARBURANTS DE REMPLACEMENT

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 28 février 1941,

Par M. G. DUPONT,
Professeur à l'Ecole Normale Supérieure.

Dans la pénurie actuelle de toutes choses, le pays tourne ses yeux vers ses chimistes, espérant d'eux des solutions susceptibles d'améliorer son sort. Un des domaines dans lesquels se fait le plus sentir l'arrêt des importations, est celui des transports, et le problème des carburants de remplacement est un de ceux qui se posent aux physiciens et aux chimistes avec le plus d'acuité. Je veux, Messieurs, bien que d'autres eussent été mieux qualifiés que moi pour le faire, vous indiquer *dans leurs grandes lignes* les données du problème et les solutions qui sont actuellement utilisées ou proposées. J'ose espérer que ces considérations pourront engager certains d'entre vous à s'intéresser à la question.

Au moment où j'ai fait inscrire cette conférence je n'avais pas encore connaissance du texte de celle qu'a présenté récemment un de nos plus brillants spécialistes dans ce sujet, M. Max Serruys, au Centre de Perfectionnement de la Chimie ; j'aurais dans ce cas peut-être hésité à venir, avec beaucoup moins de compétence, aborder ici le même sujet. Pour échapper à ce reproche j'utiliserai largement les résultats des calculs si brillamment développés par M. Serruys, je renverrai ceux d'entre vous qui voudraient l'étudier plus à fond à ce travail magistral et je m'efforcerai de montrer comment, pour aborder le côté chimique de la question, ces résultats peuvent offrir une aide précieuse.

Généralités.

Un carburant de remplacement, pour être utilisable dans les moteurs ordinaires de nos voitures ou de nos avions, doit remplir un certain nombre de conditions :

1° *Il doit donner avec l'air un mélange tonnant* ; sa tension de vapeur doit, en outre, être assez élevée et de chaleur de volatilisation assez faible pour que, dans les conditions où se produit l'allumage, particulièrement au départ, le mélange tonnant théorique soit gazeux. Cette condition fait éliminer les corps peu volatils ; elle est mal remplie par certains corps tels que les

alcools et il en résulte qu'avec ceux-ci le départ à froid est difficile ; elle n'est pas remplie du tout par l'ammoniac qui ne donne pas, avec l'air de mélange tonnant. Mais on doit ajouter de suite que l'on pourra, dans ces derniers cas, rendre avantageusement utilisables ces produits en les associant à d'autres corps de pouvoirs calorifiques plus élevés : un carbure d'hydrogène ou un éther-oxyde par exemple.

2° *Les carburants ne doivent pas encrasser les moteurs* et cette condition nous conduit à éliminer généralement les combustibles non saturés, malgré leur pouvoir indétonant souvent très élevé.

3°) *Les carburants de remplacement ne doivent pas réduire ou doivent réduire le moins possible, la puissance du moteur.*

4°) *La consommation du carburant en kg. ou en m³ par cheval-heure*, et la dépense correspondante ont évidemment une grande importance pour l'usager.

5°) *Enfin, en ce qui concerne les carburants gazeux*, il est essentiel d'envisager le poids et l'encombrement de leurs générateurs ou des récipients qui les contiennent et le rayon d'action qu'ils permettent d'assurer à un véhicule déterminé.

Ce sont ces trois derniers points que je veux étudier ici.

Les critères qui permettent de comparer le mieux les divers carburants sont les suivants :

a) *le pouvoir calorifique inférieur*, c'est-à-dire le nombre de calories dégagées par la combustion à la température considérée de 1 k. du carburant liquide ou de 1 m³ du carburant gazeux (l'eau formée étant supposée maintenue à l'état de vapeur). Cette donnée est indiquée dans la colonne 2 du tableau I.

b) *le pouvoir calorifique du mélange tonnant théorique* de vapeur et d'air (col 3).

c) *la « force » du mélange tonnant*, c'est-à-dire le coefficient par lequel est multipliée la pression de ce mélange tonnant par l'effet de l'explosion à volume constant (col. 4) ; coefficient que l'on peut aisément déterminer en tenant compte, d'une part de la variation du nombre de molécules sous l'effet de l'explosion, d'autre part de la température de combustion à volume constant.

A ces données M. Serruys ajoute les suivantes qu'il a déduites d'une étude approfondie de la marche du moteur et qui définissent, avec une précision plus grande, la façon de se comporter au moteur des divers carburants.

d) *le taux de compression toléré au moteur* C. F. R. dans les conditions standard. Ce nombre varie, on le sait, énormément avec la nature du carburant et est caractérisé dans la pratique par le chiffre d'octane. Ce taux de compression (ρ_i) est indiqué dans le col. 5 en limitant à 10 sa valeur pratique quand sa mesure dépasse cette limite.

e) *le rendement thermodynamique théorique.*

$$\eta = \frac{\mathfrak{T}}{JQ}$$

$\mathfrak{T}$ = travail du moteur

Q = quantité de chaleur fournie par l'explosion.

On sait que ce rendement, qui peut être calculé d'après le cycle

décrit par le gaz, est lié au taux de compression du moteur. Dans la col. 6 est indiqué, d'après M. Serruys, le rendement η_6 pour un taux de compression égal à 6 et dans la col. 7 sa valeur η_i pour le taux de compression ρ_i.

f) *le travail maximum W développé dans le moteur par la combustion d'un litre de mélange tonnant.* Dans la col. 8 ce travail est indiqué pour le taux de compression 6 et dans la col. 9 pour le taux ρ_i.

g) *enfin la consommation spécifique Cs* en g par cheval-heure pour les liquides et en m³ pour les gaz, d'une part (col. 11) pour la compression 6, d'autre part (col. 12) pour la compression ρ_i.

Ces résultats sont extrêmement instructifs et doivent constituer, pour la recherche des meilleures solutions, une règle de comparaison des plus précieuses.

Le pouvoir calorifique et la force du mélange tonnant varient en somme assez faiblement d'un carburant à l'autre (de 7,10 pour l'hydrogène à 9,15 pour l'acétylène) et ces données ne renseignent finalement qu'assez mal sur le comportement au moteur, car celui-ci est très fortement influencé par les autres facteurs et particulièrement par le rapport $\gamma = \frac{C}{c}$ des chaleurs spécifiques à volume et à pression constant et par le taux de compression toléré qui influent l'un et l'autre sur le rendement thermodynamique.

Si nous considérons un taux de compression fixé à 6 par la construction du moteur, le *travail maximum W* développé par litre de cylindrée par l'explosion (travail qui doit caractériser, en première approximation du moins, la puissance du moteur) est voisin de 134 kgm pour les carbures liquides ; il est plus faible pour les carbures gazeux (123,5 pour le butane, 118,2 pour l'éthane, 106 pour le méthane); et plus faible encore pour l'ammoniac (104) pour l'oxyde de carbone (90,5) et surtout pour l'hydrogène (82,2). Au contraire, à ce point de vue, *les alcools, les éthers-oxydes, et surtout les cétones sont supérieurs aux carbures liquides.*

Si l'on peut accroître le taux de compression du moteur à la valeur tolérée par le carburant (en limitant celui-ci à 10) la position des carbures saturés gazeux est très fortement améliorée et le travail W devient, dans ces conditions, égal à celui donné par les essences à chiffre d'octane assez élevé. *L'acétylène* se classe mal à ce point de vue en raison du faible taux de compression toléré. Le travail maximum devient inférieur à celui donné par l'oxyde de carbone. L'ammoniac, au contraire, se classe aussi bien que le méthane et ce fait peut étonner à première vue.

Signalons d'ailleurs que ce taux de compression 10 choisi comme limite peut être très largement dépassé pour certains corps : avec le méthane et l'éthane, le taux limite est de 14 ou 15 (contre 7,7 toléré, dans les mêmes conditions, par l'isooctane).

Il y a lieu d'espérer que l'emploi de ces gaz pourra permettre, de ce fait, des progrès intéressants en aviation.

Quant à la *consommation spécifique*, elle est intéressante en ce qui concerne les liquides car elle permet de calculer le prix de revient du cheval-heure, mais elle l'est plus encore en ce qui con-

TABLEAU I. — *Caractéristiques de divers carburants purs.*

Carburants	Pouvoir calorifique inférieur cm³=cal. par m³ C.K=cal. par K.	Pouvoir calorifique inférieur du mélange tonnant théorique en cal. m³	Force du mélange tonnant (cœff. d'accroiss. de la pression par l'explosion)	Taux de compress. maximum toléré au moteur C.F.R. (cond. standart) avec limitat. à 10 $\rho_i =$	Rendement thermodynamique théorique (1) $p^r \rho = 6$ $\eta_0 =$	Rendement thermodynamique théorique (1) $p^r \rho_i$ $\eta_i =$	Travail maxim. developpé par la combustion (1) en kg par litre de mélange tonnant $p^r \rho = 6$ $W_0 =$	Travail maxim. developpé par la combustion (1) en kg par litre de mélange tonnant $p^r \rho_i$ $W_i =$	Consomm. spécifiqu théorique (1) en g de de liquide par C.H en m³ de gaz par C.H $p^r \rho = 6$ $C_{s0} =$	Consomm. spécifiqu théorique (1) en g de de liquide par C.H en m³ de gaz par C.H $p^r \rho_i$ $C_{si} =$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H	2,600 cm³	742 c.	7,10	10	0,406	0,487	82,2	106	0 m³ 625	0 m³ 582
CO	3,044 —	869	7,39	10	0,366	0,445	90,5	110	0 m³ 682	0 m³ 562
NH_3	3,400 —	717	7,68	10	0,409	0,490	104	128	0 m³ 431	0 m³ 360
	4,490 C.K.									
Carbures										
CH_4	8,560 cm³	777	7,93	10	0,400	0,481	106	127,5	0 m³ 186	0 m³ 1551
	11,980 C.K.									
C_2H_2	13,500 cm³	1000	9,15	4,95		0,362		109		0 m³ 1382
	11.610 C.K.									
C_2H_6	15,270 cm³	826	8,34	10	0,400	0,481	118,2	142	0 m³ 0989	0 m³ 0824
	11,400 C.K.									
$C_4H_{10}n$	28,400 cm³	849	8,50	10	0,400	0,481	123,5	148	0 m³ 0533	0 m³ 0445
	10,980 C.K.									
C_8H_{18} { n	10,790 —	865	8,63	3,5		0,300	—	101	—	186 g 2
C_8H_{18} { iso.				9,25	0,397	0,479	134	161	140 g 5	116 g 6
C_6H_6	9,556 —	864	8,58	10	0,395	0,461	122,5	152,5	165 g	142 g
Alcools										
méthanol	4,693 —	790	8,06	10	0,394	0,474	136,5	151,5	309 g	257 g
éthanol	6,410 —	823	8,40	10	0,395	0,476	139,5	170,5	226 g	187 g 5
Ethers-oxydes										
de méthyle	14,000 cm³	875	8,71	—	—	—	—	—	—	—
	6,810 C.K.									
d'éthyle	8,120 —	865	8,71	3,5	—	0,300	—	105,5	—	242 g
d'isopropyle	8,742 —	—	—	9,25	0,400	0,435	144,5	153,5	169 g	159 g 2
Cétones										
acétone	6,770 —	835	8,32	9,25	0,403	0,472	145,6	170	216 g	184 g 2
méthyléthylcétone.	7,596 —	—	—	9,0	0,395	0,461	146	170,5	200 g	171 g 4
oxyde de mésityle.	8,105 —	905,5	—	9,0	0,394	0,459	142,5	166	184 g	158 g
Amines										
méthylamine	8,280 —	893	8,35							
diméthylamine	9,460 —	882	8,70							
triméthylamine	10,000 —	894	8,71							

(1) D'après M. Serruys, Conf. au Centre de Perfect. de la Chimie, 6 janvier 1941.

cerne les gaz en raison de leur encombrement et des difficultés de leur transport — nous y reviendrons.

Enfin M. Serruys a montré que le mélange des carburants se comporte souvent mieux que les carburants eux-mêmes.

Ces généralités étant données, nous allons étudier les sources de carburants que nous pouvons espérer trouver et exploiter dans la métropole.

On doit, en ce qui concerne leur application, les classer en 2 groupes :

1°) les carburants liquides, immédiatement utilisables dans les moteurs ordinaires.

2°) les carburants gazeux qui exigent une adaptation du véhicule (réservoirs à gaz comprimés ou liquéfiés ou génerateurs et mélangeurs de gaz en remplacement du carburateur).

I. — Carburants liquides.

En ce qui concerne les divers types de carburants liquides, leur préparation est assez connue de mes auditeurs pour que je me contente de rappeler très rapidement leur sources.

1) *hydrocarbures.* — Le *benzène* et ses *homologues* constituent d'excellents carburants. Ils sont assez largement utilisés comme tels, le plus souvent en mélange avec de l'alcool. Malheureusement la production de benzol est, en France, assez limitée et d'ailleurs actuellement très réduite, et ce corps est d'autre part très utilisé tant comme solvant dans de multiples industries, que comme source de produits chimiques. On ne peut donc compter que sur un faible tonnage de benzol carburant.

Dans les pays riches en houille, ce matériau sert, on le sait, comme point de départ pour la préparation de carburants de synthèse : l'hydrogénation de la houille sous forte pression se pratique en France dans 3 ou 4 usines (Liévin, Béthune par exemple) ; l'hydrogénation de l'oxyde de carbone par le procédé Fischer-Tropsch est installée depuis 1937 par la Société Kuhlmann à Courrières. Mais en France ces solutions ne paraissent pas très recommandables car la France est déjà grosse importatrice de houille et la préparation de 1 kg de carburant liquide nécessite 5 à 6 kg de charbon : il vaut économiquement mieux, normalement, importer 1 kg. d'essence que 5 à 6 kg de charbon.

Pour la France, une solution plus satisfaisante paraît être la suivante : préparation de gaz à l'eau à partir du bois et utilisation de ce gaz pour la préparation de carburant par la méthode de Fischer-Tropsch ; cette solution est économique, car le carbone du bois est généralement moins cher que celui du coke utilisé dans les gazogènes ; en outre, le gaz produit est exempt de soufre, ce qui est un énorme avantage pour l'application du procédé catalytique. Le défaut de cette solution peut résider dans l'énorme volume de bois nécessaire pour une usine de quelque importance. On peut y remédier en partie en fournissant à l'usine et au gazogène lui-même les calories par des combustibles de

basse valeur tels que les lignites. Cette solution est actuellement à l'étude au Centre National de la Recherche Scientifique.

De toutes façons, ces réalisations demandent l'installation d'usines importantes, installations qu'il est peut être difficile d'envisager à brève échéance.

2) *L'alcool méthylique* est, nous l'avons vu, un carburant dont le seul défaut est le pouvoir calorifique bas, mais ce défaut peut être compensé par un prix de revient également bas. La matière première utilisée pour sa fabrication est encore ici le gaz à l'eau qui peut être obtenu soit à partir du charbon, soit à partir du bois. Nos usines d'ammoniac synthétique pourraient assez facilement s'équiper pour préparer de l'alcool méthylique. On pourrait, dans certains cas, économiser du charbon en fournissant l'appoint nécessaire d'hydrogène par l'électrolyse.

3) *L'alcool éthylique* est le carburant liquide que nous pouvons obtenir le plus rapidement en grosses quantités. Il est obtenu par fermentation des jus sucrés, mais quels jus sucrés peuvent être, au meilleur compte, obtenus en quantité illimitée ? Je ne puis pas ici entrer dans le détail d'une question assez controversée. Je vous donnerai cependant brièvement mon opinion :

a) l'hydrolyse du bois (procédés français Meunier, Junien, ou Fouque, procédés allemands Schöller ou Bergius, procédé italien Giordiani, etc.) exige malheureusement la création d'usines coûteuses. Les prix de revient restent en outre assez élevés (3 fr. le litre au moins à partir du bois à 100 fr. la tonne) et d'autre part le bois voit aujourd'hui ses usages se développer à tel point qu'il est à craindre que son prix ne soit généralement très supérieur à 100 francs.

b) les jus sucrés extraits de plantes annuelles paraissent offrir une solution sinon plus économique, du moins beaucoup plus rapide. La culture des betteraves peut être largement développée si on le désire ; c'est surtout une question de main-d'œuvre et d'engrais : 1 hectare de betteraves demi-sucrières peut produire annuellement 5 à 6 tonnes de sucre à l'hectare donnant 2,5 à 3 tonnes d'alcool, alors qu'un hectare de forêt fournît seulement annuellement 3 tonnes de bois conduisant à 800 kg. d'alcool : 400.000 hectares de betteraves pourraient nous fournir 1 million de tonnes de carburant. A côté de la betterave d'autres plantes peuvent donner des jus sucrés et de l'alcool dans des conditions quelquefois meilleures : tels sont le maïs sucrier et le sorgho sucrier ; tels sont encore, après saccharification, les graines diverses et les tubercules : pommes de terre, topinambours, etc...

4) *L'acétone et l'alcool butylique* sont obtenus à partir des matières amylacées, par la fermentation acétono-butylique. Signalons que l'alcool butylique est un tiers solvant excellent pour permettre l'introduction d'alcool méthylique dans l'essence, mélange avantageux comme carburant.

5) *Les cétones* enfin (mélanges d'acétone et de ses homologues) peuvent être produits par distillation sèche des sels de chaux obtenus par la fermentation butyrique des jus sucrés.

6) *Les éthers-oxydes*, dont nous avons indiqué les propriétés carburantes intéressantes, peuvent être obtenus aisément et économiquement par la déshydratation ménagée des alcools.

II. — Carburants gazeux.

En ce qui concerne les carburants gazeux, deux solutions se présentent :

1° Préparation du gaz carburant sur la voiture elle-même, c'est la solution des gazogènes.

2° Transport par la voiture de gaz préparés en usine et emmagasinés sous pression

Je vais brièvement envisager les deux groupes de procédés et indiquer les perfectionnements qui semblent possibles pour certaines solutions.

A) *Les gazogènes.*

Le gazogène est un appareil qui, par une combustion ménagée du carburant solide (qui sera, dans la pratique automobile, le plus souvent du bois ou du charbon de bois) transforme intégralement celui-ci en un gaz carburant.

Un gazogène (fig. 1) est essentiellement constitué par une colonne de charbon au bas de laquelle on envoie l'air. Le charbon brûle en deux temps.

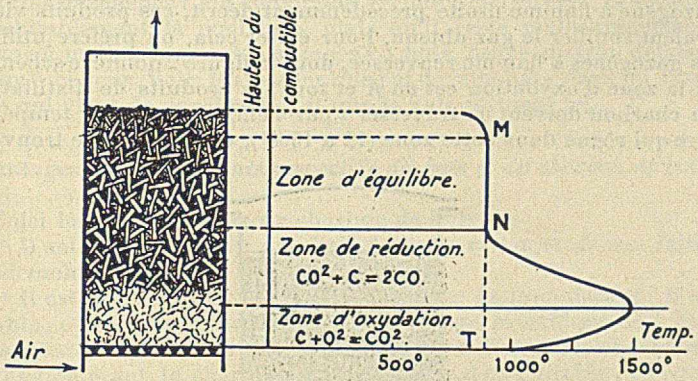


Fig. 1

Dans une première phase, il se forme du gaz carbonique, suivant l'équation : $C + O_2 + 4N_2 = CO_2 + 4N_2$.

Cette réaction, très exothermique, se produit au voisinage du point d'arrivée de l'air ; la température y est maximum : c'est la *zone d'oxydation*.

Dans la deuxième phase, le gaz carbonique, porté par la combustion au-dessus de 1000°, réagit à son tour sur le charbon en donnant de l'oxyde de carbone, mêlé d'azote :

$$CO_2 + 4N_2 + C = 2CO + 4N_2$$

Cette deuxième réaction est endothermique. Plus lente que la première elle se produit au delà de la zone d'oxydation et la température s'abaisse dans cette région; c'est la *zone de réduction*. La fig. I, qui montre la distribution de la température dans le gazogène, met bien en relief l'existence de ces deux zones suivies d'une zone d'équilibre dans laquelle la température est constante.

Le gaz ainsi obtenu est ce que l'on appelle le *gaz pauvre*; son pouvoir calorifique ne dépasse pas 1.000 calories. Les caractéristiques du mélange tonnant théorique sont les suivantes :

Pouvoir calorifique du mélange tonnant.....	553 c.
Température d'explosion à volume constant.....	1620°
Cœfficient d'accroissement de la pression par l'explosion....	6,31

M. Serruys calcule en outre les critères suivants :

$$\rho_i = 10 \quad \begin{array}{lll} \eta_0 = 0{,}394 & W_0 = 64 \text{ kgm } 5 & C_{s_0} = 1 \text{ m}^3\ 378 \\ \eta_i = 0{,}476 & W_i = 78 \text{ kgm } 1 & C_{si} = 1 \text{ m}^3\ 135 \end{array}$$

L'emploi de ce gaz pauvre entraînera donc une assez forte réduction de la puissance du moteur (plus de 50 0/0), réduction qui pourra être en partie rattrapée par un accroissement de la compression.

Dans la pratique, le charbon de bois contient, non seulement du carbone, mais encore de l'oxygène et de l'hydrogène. Par chauffage jusqu'à 1.000°, il perd de l'eau, des gaz et des goudrons. Dans le gazogène à flamme droite précédemment décrit, ces produits viendraient souiller le gaz obtenu. Pour éviter cela, on préfère utiliser les gazogènes à flamme renversée, dont la figure 2 donne le schéma ; ici la zone d'oxydation est en A et tous les produits de distillation du charbon doivent la traverser : par l'effet de la haute température qui règne dans cette zone (12 à 1500°), ces produits se trouvent

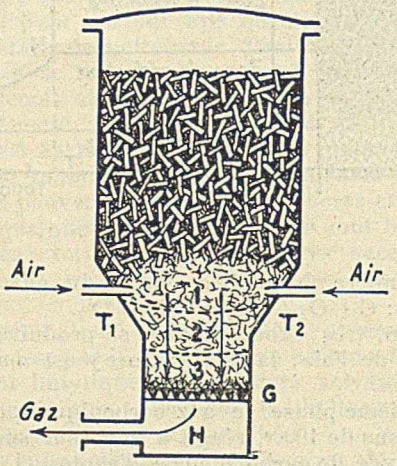


Fig. 2

transformés en gaz combustibles, particulièrement de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et un peu de méthane.

Enfin, le *gazogène à bois* sera, obligatoirement, un gazogène à flamme renversée, car ce combustible devra, avant de fournir le charbon qui subira la gazéification, abandonner par distillation les deux tiers de son poids de gaz, de vapeurs et de goudrons. Ces produits doivent traverser la zone d'oxydation afin d'y subir le cracking ou de réagir sur le charbon lui-même. Ici, la gazéification conduit, si elle est effectuée à une température convenable (au moins 900° dans la zone de réduction), à un gaz très différent du précédent. Le bois de pin anhydre, par exemple, conduira à un gaz contenant :

CO	29,8 °/₀
CO_2	5,8 °/₀
H_2	24,8 °/₀
N_2	39,6 °/₀

Les caractéristiques de ce gaz sont les suivantes :

Pouvoir calorifique du gaz lui-même	1540 c.
Pouvoir calorifique du mélange tonnant	651 c.
Coefficient d'accroissement de la pression par l'explosion	6,64

Ce gaz est donc très nettement supérieur au gaz de charbon. Mais alors, direz-vous, faut-il préférer le bois au charbon de bois pour les gazogènes? Ma conviction est que c'est, en effet, la solution indubitablement la meilleure, mais qu'il reste malheureusement encore à mettre au point le gazogène à bois, beaucoup trop délaissé jusqu'à ce jour. Voici les raisons que j'ai développées dans un fascicule qui vient de paraître (1), et que je vais résumer ici.

Avantages et inconvénients respectifs du bois et du charbon de bois.

Voici les inconvénients du charbon de bois :

1° Il est cher en raison des frais de préparation et de son faible rendement.

2° Il est sale, et c'est un gros défaut pour l'automobiliste ; il est friable ; enfin il est encombrant : l'équivalent calorifique de 1 litre d'essence occupe 7 à 9 litres. On peut atténuer fortement ces défauts en agglomérant le charbon. Il cesse alors d'être friable et l'équivalent de 1 litre d'essence n'occupe plus que 4 litres, mais ce traitement est coûteux car il exige une deuxième distillation.

3° Pour obtenir le charbon de bois il faut distiller le bois et cette opération correspond à un gaspillage inadmissible de calories :

100 kg de bois anhydre donneront au moteur, après gazéification, *386.000 calories.*

Par carbonisation en vase clos, non comprise la dépense en combustible, ces 100 kg de bois ne donneront plus, poussier déduit, que 33 kg de charbon, c'est-à-dire au moteur, *189.000 calories.*

(1) Le bois carburant, Librairie Gauthier-Villars, 1941.

Enfin, si comme cela se pratique malheusement le plus souvent aujourd'hui, le charbon est fabriqué en meule ou, pis encore, dans les meules métalliques souvent conduites par des mains inexpertes, ces 100 kg de bois ne fourniront plus, *au maximum*, que 20 kg de charbon, donnant au moteur, *114.000 calories*.

C'est donc un gaspillage de plus des deux tiers des calories du bois qu'entraîne la pratique actuelle de la carbonisation en meule pour l'emploi du charbon au gazogène.

Cette pratique paraîtra indéfendable dès que la consommation du bois se sera développée en raison des multiples emplois qui s'ouvrent pour ce matériau (particulièrement pour la fabrication de la cellulose et des pâtes à papier).

4° Enfin, nous l'avons dit, le gaz de bois donne un mélange tonnant nettement plus puissant que celui de charbon et la puissance du moteur est nettement améliorée.

Mais alors quelle est la raison de la pratique actuelle !

C'est que la gazéification du bois est plus difficile à réaliser que celle du charbon : les réactions endothermiques correspondant à la transformation des produits de distillation tendent à abaisser la température de la zone de réduction au-dessous de 900°, température nécessaire pour avoir un gaz satisfaisant.

L'étude thermique montre qu'une *bonne gazéification du bois n'est réalisable que dans les conditions suivantes* :

1° Récupérer aussi strictement que possible toutes les calories emportées par les gaz et les utiliser pour échauffer l'air d'injection.

2° Utiliser du bois aussi sec que possible ou mieux du « bois torréfié » à 250° dont nous avons jadis montré les avantages à ce point de vue.

Le gaz de bois préparé en dehors de ces conditions contient de la vapeur d'eau et des goudrons, qui colmatent rapidement les filtres. L'épuration de ce gaz de bois est donc nettement plus difficile que celle du gaz de charbon.

Ces difficultés sont la raison pour laquelle le charbon est, jusqu'à ce jour, préféré au bois. Je suis convaincu qu'on peut, assez aisément les éliminer.

Mais pourquoi faire porter par le véhicule lui-même son usine à gaz? Ne vaudrait-il pas mieux préparer celui-ci dans une vraie usine ? C'est ce que je vais envisager maintenant.

B. *Emploi des gaz comprimés.*

Pour l'emploi des gaz sur les moteurs d'automobile, la première grosse difficulté consiste à emmagasiner ces gaz.

Pour les gaz non liquéfiables (hydrogène, oxyde de carbone, méthane), on aura intérêt, afin de réduire l'encombrement constitué par la réserve de gaz nécessaire pour assurer au véhicule un rayon d'action admissible, à comprimer ces gaz dans des

tubes sous de hautes pressions : 200 à 300 kg. Mais ceci n'est pas sans présenter quelques dangers.

Pour les gaz liquéfiables (ammoniac, butane, propane, éthane) le transport pourra se faire beaucoup plus avantageusement à l'état liquide, à des pressions plus raisonnables.

Comme réservoirs de gaz comprimés ou liquéfiés, 2 types sont utilisés :

a) Les tubes d'acier ordinaire ou d'acier spécial. Ils permettent les hautes pressions, mais ils sont lourds et leur explosion, lorsqu'elle se produit, entraîne la projection d'éclats dangereux.

b) Les tubes en métal léger frettés d'acier, tels que ceux imaginés et construits par M. Drouilly. Ces tubes conviennent particulièrement pour les gaz liquéfiés : un tube de 66 l timbré à 30 kg ne pèse que 15 kg.

Passons maintenant en revue les gaz qui pourront, dans la pratique, être utilisés comme carburants.

1° *Le gaz d'éclairage* d'abord. C'est la solution bon marché qui a trouvé immédiatement son application : partout où il y a une usine à gaz, on peut comprimer celui-ci à 200 ou 250 kg dans des tubes portés par la voiture ou le camion. Mais le rayon d'action est faible : une bouteille de 50 l pesant 75 kg contient, à 200 atm. 10 m³ de gaz à 3960 c. soit l'équivalent calorifique de 5 l d'essence seulement.

Malgré ces défauts et le danger que présente l'emploi des hautes pressions cette solution est déjà assez largement utilisée.

2° *Le gaz à l'eau* est, lui, beaucoup moins favorable puisque, n'ayant comme pouvoir calorifique que 2.800 c. le contenu d'un tube de 50 l à 200 kg n'équivaudra calorifiquement qu'à 3,500 l d'essence. Quant au gaz pauvre, tel que le fournirait, en usine, un gazogène, son emploi ne paraît pas pouvoir être envisagé sous cette forme.

3° *L'acétylène.* — Je ne fais que signaler ici cette solution qui est déjà largement entrée dans la pratique malgré les deux inconvévients de ce gaz ; tendance au cognement et nécessité de le préparer directement sur le véhicule à moins de l'utiliser dissous dans l'acétone dans des bouteilles d'acier. Cette solution a évidemment le gros avantage d'être immédiatement applicable dans la limite où notre ravitaillement en carbure le permettra. Mais voici un autre emploi de l'acétylène qui nous semble plus intéressant.

4° *Gaz méthanisé et gaz éthanisé.* — Le gaz d'éclairage actuel contient des quantités massives d'oxyde de carbone et d'hydrogène. On a donc pensé à combiner l'un à l'autre (en présence de nickel réduit) pour obtenir du méthane. On obtient ainsi le gaz méthanisé qui a un pouvoir calorifique déjà nettement accru.

Nous avons récemment indiqué, dans un brevet pris par le Centre National de la Recherche Scientifique, un moyen qui permet de relever plus fortement encore la réserve de puissance emportée dans les tubes de gaz comprimés.

Nous avons, dans ce but, utilisé l'hydrogène contenu dans le gaz pour saturer de l'acétylène suivant la réaction :

$$C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6.$$

On peut ainsi remplacer, l'hydrogène contenu dans le gaz par la moitié de son volume d'éthane. La composition et le pouvoir calorifique des gaz obtenus avec, en regard, la composition et le pouvoir calorifique des gaz de départ, sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

Effet de l'éthanisation sur quelques gaz.

I. — Gaz de ville.
II. — Gaz de haut fourneau.
III. — Gaz à l'eau.

	Gaz avant éthanisation				Gaz après éthanisation		
	I	II	III		I	II	III
H_2.....	50,0	53,0	51,0	C_2H_6....	33,3	36,1	34,2
CH_4....	20,0	23,0	—	CH_4....	26,6	36,3	—
CO.....	17,0	7,0	40	CO.....	22,7	9,5	53,7
C_nH_{2n}..	2,0	2,0	—	C_nH_{2n}..	2,7	2,7	—
CO_2....	3,0	2,5	5	CO_2....	4,7	3,4	6,7
$N_2 + O$.	8,0	12,5	4	N_2.....	10,7	17,0	4,4
Pouvoir calorifique inférieur Pc....	3819	3849	2543	P'c.....	8396	8793	6856
Rendement thermodynamique..... η_6...	0,401	0,401	0,396	η'_6...	0,346	0,394	0.389
η_{10}..	0,482	0,481	0,479	η'_{10}..	0,429	0,475	0,469
Travail maximum dével. par la comb. (cal. kg. par l. de mélange)..... W_6..	103,5	88.2	85	W'_6..	121.0	97.5	115
W_{10}.	124	106	103	W'_{10}.	146.5	117.5	138.5
Consommation spécifique en m³ par ch. heure..... C_{s_6}..	0,421	0,416	0,716	C'_{s_6}..	0,1735	0,1608	0,229
$C_{s_{10}}$.	0,350	0,347	0,583	$C'_{s_{10}}$.	0,1435	0,1382	0,190
Cœfficient de réduction de la consommation :				e_6...	0,41	0,386	0,326
				e_{10}..	0,41	0,39	0,318

$$e = \frac{C'_s}{C_s}$$

Nous avons, dans le même tableau, indiqué les caractéristiques de puissance et de consommation calculées, pour ces mêmes gaz, par M. Serruys.

Le pouvoir calorifique des gaz est plus que doublé par l'éthanisation, et, si l'on tient compte de la compressibilité plus forte de l'éthane, c'est en réalité environ 3 fois plus de calories que l'on pourra introduire à 200 kg dans le tube conteneur. Mais, si l'on se rapporte aux critères de M. Serruys, les gaz éthanisés présentent des avantages encore supérieurs :

1° En ce qui concerne le *travail maximum W* qui passe, pour le gaz d'éclairage et la compression 6 par exemple, de 103,5 à 121,0 ; ce qui caractérise un accroissement notable de la puissance du moteur (qui égale celle obtenue avec le benzol).

2° En ce qui concerne la *consommation* qui, dans le cas du gaz de ville, est sensiblement réduite à 40 0/0 de sa valeur. En tenant compte de la compressibilité plus forte de l'éthane c'est sensiblement par 3 que se trouverait, multiplié le rayon d'action de la voiture par l'éthanisation préalable du gaz de ville.

L'hydrogénation peut théoriquement se faire à l'aide du nickel de Sabatier ou de celui de Raney, mais, dans la pratique, des difficultés se présentent que nous pensons avoir résolues. Disons de

suite que nous avons parfois jugé avantageux d'effectuer l'opération à une température telle que l'acétylène ne se tranforme pas intégralement en éthane, mais partiellement en butane. Dans ce cas il reste une certaine proportion d'hydrogène non combiné, mais le pouvoir calorifique de l'ensemble reste pratiquement le même.

5° *L'éthane.* — Enfin, on peut envisager d'utiliser l'éthane lui-même, dont nous avons signalé les caractéristiques remarquables (tableau I). L'éthane a comme constantes critiques 32° et 49 atm.

On peut donc aisément le liquéfier et le conserver dans des bouteilles, à l'état liquide, à des pressions relativement basses.

On pourra préparer cet éthane pur, en l'extrayant des gaz éthanisés par une liquéfaction sélective : à partir du gaz d'éclairage éthanisé, par exemple, on pourra extraire 30 0/0 d'éthane (mêlé d'un peu de butane) et le résidu, qui aura encore un pouvoir calorifique de 5730 c. constituera, comprimé en bouteilles, un gaz très satisfaisant pour les camions (en tous cas plus satisfaisant que le gaz ordinaire à 3900 c.).

Mais une solution plus simple consistera à préparer cet éthane à partir de l'hydrogène là où celui-ci pourra être obtenu économiquement. Enfin ajoutons que, lorsque les conditions normales seront revenues et que nos usines de cracking fonctionneront à nouveau, les véhicules adaptés à l'emploi du gaz comprimé pourront trouver dans les gaz de cracking aujourd'hui brûlés sur place, une source très large soit d'éthane pur, soit de ce gaz mélangé d'éthylène, de propane et de méthane.

Les prescriptions du service des mines allemandes envisagent le transport de l'éthane liquide dans des bouteilles timbrées à 95 kg et contenant 300 g d'éthane par litre.

Mais dans le cas des moteurs d'avion, il sera facile, avant le départ, d'éviter un échauffement excessif et en vol l'évaporation du carburant abaissera encore sa température. Dans ce cas donc, des bouteilles timbrées à 60 kg ou même sans doute si on le désire, à 30 kg suffiront pour contenir leur volume d'éthane liquide de densité 0,35.

Et, ici, intervient le gros avantage déjà signalé que présente l'éthane de permettre d'utiliser un taux de compression sensiblement double de celui qui est toléré avec les essences à 100 d'octane. Il y a là, on peut l'espérer, la possibilité d'un nouveau et large progrès de l'aviation.

6° *L'ammoniac.* — Enfin, il nous reste à envisager l'emploi de l'ammoniac liquéfié, comme « carburant » sans carbone. L'ammoniac agit comme collecteur d'hydrogène. On n'avait guère envisagé jusqu'à ce jour son emploi dans les moteurs en raison du fait que le mélange d'air et d'ammoniac n'est pas détonant, mais on a reconnu qu'on pouvait lui donner cette propriété en mélangeant l'ammoniac à un gaz détonant comme l'hydrogène ou un carbure. Nous avons vu (tableau I) que, malgré son pouvoir calorifique assez faible, la force du gaz tonnant d'ammoniac est excellente. Le taux de compression toléré est, lui aussi, très satisfaisant. On est d'autre part heureusement étonné de constater que le travail maximum

développé au moteur par la combustion de l'ammoniac est presque aussi élevé que dans le cas du méthane; cependant il faut noter que la consommation spécifique est, en poids, 2,25 fois plus élevée qu'avec l'essence, elle est cependant inférieure à celle de l'alcool méthylique et de 36 0/0 seulement supérieure à celle de l'alcool éthylique.

L'ammoniac paraît donc pouvoir être avantageusement utilisé comme carburant. Il a l'énorme avantage d'être obtenu industriellement en quantités quasi-illimitées et de permettre d'envisager, en l'absence de tout pétrole, ou même de charbon, de satisfaire aux besoins des moteurs.

Un autre gros avantage de l'ammoniac est sa facile liquéfaction qui permet de le conserver à l'état liquide dans des bouteilles de métal léger timbrées à 30 kg.

Comme carburant entraîneur, Casale a, en Italie, préconisé l'hydrogène. Drouilly qui s'est attaché à la réalisation en France de cet emploi de l'ammoniac, préconise, comme gaz entraîneur, l'éthane. George Claude propose l'emploi de l'acétylène qui paraît également avantageux.

Enfin je puis signaler que nous étudions actuellement avec M. Drouilly une solution qui nous paraît préférable, celle qui consiste à utiliser l'oxyde de méthyle comme gaz entraîneur. Nous avons vu les caractéristiques de ce gaz dont le mélange tonnant possède une « force » très satisfaisante. En ce qui concerne son emploi comme gaz entraîneur avec l'ammoniac, il présente les avantages suivants :

a) Il est soluble à l'état liquide dans l'ammoniac et a l'avantage d'avoir un point d'ébullition très voisin du sien. Ceci permet d'enfermer les deux gaz liquéfiés dans les mêmes bouteilles, et d'éviter l'emploi très ennuyeux de deux séries de bouteilles nécessaires dans le cas où le gaz entraîneur est un carbure (1).

b) Il a en outre le gros avantage de pouvoir être préparé, en quantité illimitée, dans les mêmes usines que l'ammoniac, car il est produit par la déshydradation catalytique de l'alcool méthylique que beaucoup d'usines d'ammoniac préparent déjà. Ces usines pourraient donc directement fournir aux postes de distribution le mélange des gaz liquéfiés.

Conclusion.

Pour conclure ce rapide exposé, je dirai, en ce qui concerne le remplacement de l'essence dans les moteurs et en envisageant l'avenir des solutions indiquées, dans un temps où les combustibles liquides pourront à nouveau entrer en France.

1° Parmi les carburants liquides de remplacement l'emploi de l'alcool éthylique peut et doit être largement développé. L'alcool méthylique et les carbures d'hydrogène tirés de la houille ou du

(1) Il semble cependant que la solubilité de certains carbures dans l'ammoniac liquide, en particulier de l'acétylène et probablement de l'éthane, soit suffisante pour obtenir le résultat désiré.

bois offrent des solutions intéressantes mais que l'on ne peut espérer appliquer immédiatement puisque la fabrication de ces carburants demande la création d'assez grosses usines.

2° Les gazogènes semblent être une solution acceptable et économique, même dans les conditions normales, pour les véhicules de grandes puissances, camions, autobus, mais ceci à *condition d'utiliser les gazogènes à bois et, d'abord, de les perfectionner.*

Pour les véhicules légers, l'emploi d'un gazogène ne paraît pas être recommandable sauf peut-être en ce qui concerne de petits gazogènes fonctionnant avec des agglomérés de charbon.

3° L'emploi des gaz comprimés ou liquéfiés paraît présenter des perspectives plus intéressantes, du moins pour les véhicules légers :

Le gaz de houille comprimé n'est à mon avis qu'une solution temporaire. Le même *gaz éthanisé* est très supérieur puisque son emploi permet de tripler le rayon d'action du véhicule. L'emploi de l'*éthane* liquéfié paraît devoir présenter des avantages pour les moteurs d'avion, d'autant plus, qu'ultérieurement, les gaz de cracking pourront fournir des quantités énormes de ce gaz.

Enfin l'*ammoniac liquéfié* est une solution séduisante, puisque ce « carburant » sans carbone peut être obtenu uniquement avec de l'air, de l'eau et du courant électrique. Ce sera peut-être la solution pratique, quand les puits de pétrole seront taris ! C'est en tous cas une solution intéressante dans les circonstances présentes.

En somme, avec un léger effort d'adaptation et surtout la ferme volonté d'obtenir une solution, nous pouvons envisager, pour un avenir prochain, la possibilité de ravitailler largement nos moteurs terrestres et aériens avec des produits uniquement nationaux : le bois, le gaz de houille, le carbure de calcium et l'ammoniac.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Séance du 13 juin 1941.

Présidence de M. G. Dupont, *Président.*

Assemblée générale.

Les comptes de l'année 1940 et le budget prévisionnel pour 1941 sont approuvés à l'unanimité.

Le Président remet les prix aux lauréats de la Société pour 1940 et 1941 :

Prix Adrian 1940 à M. G. Petit.
Prix Adrian 1941 à M. J. Calas.
Prix Leblanc 1940 à M. R. Rohmer.
Prix Schutzenberger 1941 à M. A. Marie de Ficquelmont.

Les prix Ancel 1940 et 1941 n'ont pas été décernés.

Assemblée ordinaire.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé membre de la Société : M. Mazuyer.

Est présenté pour être nommé membre ; M. R. Rohmer, Docteur ès Sciences. Laboratoire de Chimie B, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5e), présenté par MM. Hackspill et P. Jolibois.

La Société a reçu les thèses de Doctorat ès Sciences Physiques suivantes ;

Sur l'oxydation de l'hexadécane normal en système hétérogène, par M. G. Arditti, Paris 1941.

Contribution à l'étude des métaphosphates de sodium, de potassium et de calcium par M. A. Boullé, Ingénieur Chimiste I.C.P., Paris 1941.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

La Matière. Tome I. Atomistique et Chimie Générale, par R. Renault, Ingénieur, Professeur-interrogateur au Collège Sainte-Barbe. Préface de Mme I. Joliot-Curie, Professeur à la Faculté des Sciences. Dunod, Editeur, Paris 1941.

Sur l'hydrogène naissant, par M. P. Jolibois.

L'auteur expose les résultats positifs qu'il a obtenus en soumettant un certain nombre de substances comme l'hydroxyde cuivrique, le cyanure de cuivre, le chlorure d'argent à l'action de l'hydrogène électrolytique.

Cet hydrogène, grâce aux dispositifs décrits a été prélevé sur une cathode en fonctionnement et a été mis en présence des substances à réduire indépendamment de toute action électrique.

Ces résultats sont conformes à une théorie de l'électrolyse précédemment donnée par l'auteur ; dans cette théorie le dépôt des métaux par électrolyse est le résultat de l'action sur un oxyde de l'hydrogène naissant provenant de l'électrolyse de l'eau.

M. P. Fréon fait un exposé sur « *le pouvoir rotatoire dans les dérivés organiques du deutérium* ».

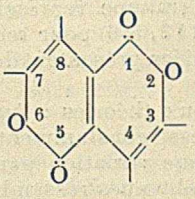
De nombreux auteurs ont étudié les molécules du type : R_1R_2CHD, dans le but d'observer si ces corps sont dédoublables en isomères actifs. Tous les résultats montrent, qu'au moins à la précision des méthodes actuelles, on ne peut pas isoler de composés actifs de ce genre.

L'auteur montre que ce fait s'explique assez bien dans le cadre des théories récentes de Werner Kuhn sur le pouvoir rotatoire.

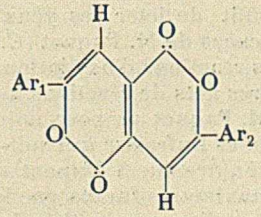
M. P. Chovin communique ses « *Recherches sur les lactones colorées. Sur deux isomères de l'oxindigo : la dibenzonaphtyrone et l'isooxindigo* ».

Les naphtyrones sont des dilactones ayant le squelette (I) ; les seules naphtyrones connues à l'heure actuelle sont caractérisées par les substituants suivants : en 4,8 : 2 atomes d'hydrogène ; en 3,7 : deux restes aryles. Ces diaryles naphtyrones sont des corps autrefois appelés colorants de Pechmann (II). Il leur correspond des isomères jaunes à constitution indigoïde (III) obtenus par ouverture des deux cycles de la naphtyrone et nouvelle cyclisation :

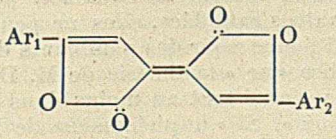
(I)



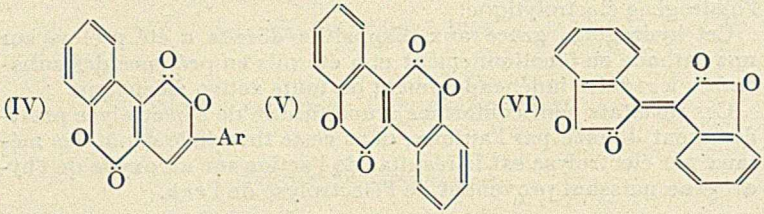
(II)



(III)



La synthèse des diarylnaphtyrones (II) se prête à une extension permettant d'obtenir des naphtyrones dans lesquelles soit l'un des deux aryles, soit les deux aryles, sont en position benzo. Les corps correspondants sont respectivement la phényl-3-benzo-7.8-naphtyrone (IV) et la dibenzonaphtyrone (V) :



Ce dernier corps est un isomère de l'oxindigo. On peut passer de (V) à un nouvel isomère (VI), lequel n'est autre que l'isooxindigo, isomère encore inconnu de l'oxindigo.

Les constitutions de ces produits sont discutées en détail.

M. Ch. Paquot fait une communication sur « l'*oxydation des carbures cyclohexéniques* ».

Exposé des résultats obtenus dans l'oxydation par l'oxygène en présence de phtalocyanine de nickel de carbures cyclohéxéniques. En l'absence de solvant l'oxydation porte principalement sur le carbone situé en α de la double liaison avec formation de cétone et d'un peu d'alcool α-éthylénique. Elle porte d'autre part et pour une proportion moindre sur la double liaison avec formation d'époxy et de glycol. En milieu acétique l'oxydation est fortement diminuée et on constate la formation d'un cycle cyclopenténique.

Présidence de M. Vavon, *Vice-Président.*

M. J. Amiel fait des remarques « *au sujet d'une Note de* M. Ch. Paquot *sur la cinétique de l'oxydation des hydrocarbures éthylénniques* ».

Il suffit de jeter les yeux sur le diagramme représentant les expériences de M. Paquot (*C. R.*, 1941, **212**, 556) pour reconnaître que les réactions d'oxydation qu'il a étudiées présentent des caractères très nets de réactions à chaînes.

Or M. Paquot propose uniquement deux théories : l'une due à Moureu et Dufraisse qui indique une vitesse constamment décroissante, l'autre due à Dupont qui donne une variation parabolique avec maximum. Tandis que les courbes obtenues ressemblent tout à fait à celles que la théorie de Semenoff permet de construire dans le cas de chaînes ramifiées, elles ne peuvent passer ni pour des paraboles, ni même pour des semblants de paraboles. On est donc surpris de lire que « la théorie de M. Dupont est beaucoup plus voisine de la réalité tout au moins dans toute la phase centrale de l'oxydation ». Si « le phénomène de l'oxydation est plus

compliqué que ne le supposent ces théories », comme l'indique M. Paquot, il existe par ailleurs des méthodes modernes mieux adaptées à l'étude de ces problèmes que les seuls raisonnements dont il est fait état dans cette Note. La théorie des chaînes dites « avec ramifications dégénérées » par exemple, permet, tout en conservant l'hypothèse d'un oxyde intermédiaire dont la vitesse de transformation joue un rôle prépondérant, d'interpréter correctement les résultats de M. Paquot.

Enfin les mesures de vitesses de réaction sont faites en suivant les variations de pression à volume constant ; cette méthode, souvent employée, mériterait à mon avis d'être complétée par une analyse des produits gazeux ou à forte tension de vapeur formés pendant l'oxydation. M. Paquot suppose que ceux-ci se forment « proportionnellement au produit principal de la réaction ». Si ceci n'est pas absolument impossible, ce n'est généralement pas le cas. J'ai montré qu'en général la proportion d'oxyde de carbone n'obéit pas à cette hypothèse. Par ailleurs, la concentration d'autres produits : aldéhydes, alcools, acides demeure presque constante pendant une grande partie de l'oxydation d'hydrocarbures divers, ce qui rejoint la méthode dite « de l'état stationnaire » préconisée vers 1913 par Bodenstein.

Séance du 27 juin 1941.

Présidence de M. Vavon. *Vice-Président.*

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé Membre : M. Rohmer.

Est présenté pour être nommé Membre :

M. Jarrijon (André), 14, rue de Strasbourg, Asnières (Seine), présenté par MM. Dufraisse et Le Bras.

M. le Président donne la parole à M. Delépine qui fait part de la mort de notre collègue belge le professeur F. Swarts et lit la notice suivante :

Nous venons d'apprendre bien tardivement la mort de Frédéric-Jean-Edmond Swarts, membre d'honneur de notre Société, membre correspondant de la Section de Chimie de l'Académie des Sciences. Né le 2 septembre 1866 à Ixelles (Belgique), Swarts est décédé le 6 septembre 1940, à Gand où sa carrière scientifique s'est déroulée entièrement. Après des études de sciences et de médecine, il était en effet, devenu, dès 1885, préparateur chez son père, Théodore, qui enseignait la chimie à la Faculté des Sciences de Gand et il

lui succéda en 1903 comme professeur ; lors de sa retraite, il y a quelques années, il fut nommé professeur émérite et continua d'habiter Gand.

Swarts a consacré pour ainsi dire sa vie aux composés organiques fluorés et s'est acquis dans ce domaine une renommée universelle. On s'était à peine occupé de ces composés avant lui ; c'est que leur préparation est effectivement beaucoup plus pénible que celle des composés halogénés correspondants. Pour prendre un exemple bien simple, s'il est aisé de faire agir le chlore, le brome, l'iode ou leurs hydracides sur des hydrocarbures saturés ou non ou sur des alcools, dans des vaisseaux de verre courants, il faut, le plus souvent, avec le fluor et l'acide fluorhydrique, des appareils de platine ou garnis de platine ; ces difficultés avaient été un des facteurs de l'abandon relatif des préparations fluorées. Il s'y ajoute la nature des réactions elles-mêmes, tantôt promptes et violentes, pratiquement impossibles à maîtriser avec le fluor, tantôt paresseuses avec l'acide fluorhydrique, sans compter les dangers inhérents à la causticité exceptionnelle de ces agents.

Nous citons ces quelques faits parmi d'innombrables observations pour situer les difficultés d'aborder le problème de la production des composés fluorés, en s'inspirant des analogies. Il fallait donc s'y prendre autrement et c'est à cela que s'est ingénié si heureusement Swarts.

On arrive aux composés fluorés en remplaçant les autres halogènes déjà introduits, par double décomposition avec des fluorures métalliques ; le fluorure d'argent avait été utilisé, mais il n'est pas sans inconvénient, il est déliquescent et difficile à déshydrater. Swarts le remplace par le fluorure mercureux ou le fluorure d'antimoine et prépare ainsi avantageusement les fluorures d'alcoyles, allant même jusqu'au fluorure de cétyle, l'acide fluoracétique, l'alcool monofluoré, l'éther fluorallyléthylique, etc. Le fluorure d'antimoine à condition d'opérer avec un peu de brome permet également une grande variété de substitutions dans des composés polyhalogénés comme le bromure d'éthylène, l'acide trichloracétique, etc., et même sans brome, dans des composés aromatiques substitués latéralement. La fluoration sur le noyau aromatique se fait par l'intermédiaire des diazoïques. Swarts apporta des précisions sur toutes ces réactions.

Ayant obtenu de nombreux composés fluorés, Swarts en a dégagé les propriétés dominantes : la grande affinité du carbone pour le fluor fait que les composés fluorés sont indifférents à certaines hydrolyses et se comportent comme les corps complètement hydrogénés correspondants ; on peut attaquer certaines parties de la molécule en respectant la région fluorée (exemple toluène trifluoré $C_5H_5.CF_3$ pour ainsi dire inattaquable, hydrogénable sans défluoration, trifluorotoluidine, $NH_2.C_6H_4.CF_3$ transformable en acide trifluoracétique) tandis que dans d'autres cas, c'est l'affinité du fluor pour l'hydrogène qui entre en jeu.

Parmi les corps préparés il en est un, du début des travaux de Swarts (1895), l'acide fluoro-chloro-bromacétique $FClBrC.CO_2H$ qui attira momentanément l'attention des organiciens. Sa neutralisa-

tion par la strychnine fournit deux sels distincts, manifestant ainsi l'asymétrie prévue. C'était le premier exemple d'un corps actif n'ayant que deux atomes de carbone. Théoriquement, par perte de CO_2, ou aurait dû avoir le fluoro-chloro-bromo-méthane actif ; le carbure fut inactif.

Nous ne pouvons citer, à beaucoup près, tous les travaux de SWARTS. Mais nous devons ajouter qu'ayant créé de multiples représentants organiques fluorés, il a tenu à en établir les caractéristiques physicochimiques. A cet égard, nous lui devons des déterminations de la constante d'ionisation des acides fluorés, comparée à celles des acides simples ou substitués par les autres halogènes, des essais sur les aptitudes réactionnelles, des composés fluorés, leur thermochimie, leur réfractométrie; leurs températures d'ébullition. Chacun de ces domaines, avec des dizaines d'exemples, fut ainsi l'objet de réflexions que seul pouvait formuler celui qui les avait explorés.

SWARTS était aussi admirable professeur qu'expérimentateur consommé. Il a laissé, de ses enseignements, un cours de Chimie générale qui parut en 1907-1908, cours que bien des étudiants français ont eu entre les mains et qui connut le succès de plusieurs éditions. Il fut même traduit en allemand et en italien.

SWARTS fut membre de l'Institut international de Chimie Solvay dès l'origine; lorsque sir William Pope quitta la présidence qu'il avait assumée si longtemps, ce fut à SWARTS que ses collègues la confièrent. Elle était en bonnes mains; aussi polyglotte que son prédécesseur, aussi érudit, d'une courtoisie aussi souriante, il dirigeait les débats avec autorité. C'est le dernier souvenir que nous avons remporté de lui, lors du Conseil tenu à la fin de l'année 1937.

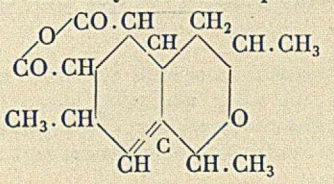
La disparition de SWARTS, qui avait tant contribué à l'éclat de la science belge, laisse un grand vide; nous nous unissons à nos collègues de Belgique pour déplorer la perte de ce grand savant.

M. COMPAGNON, au nom de M. DELÉPINE et au sien, fait une communication intitulée « *Propriété diènique de l'éthyl-4-époxy-1'.7-octadiène-2.6 ou diméthyl-2.6-propényl-3-dihydro-5.6-(1.2-pyran)* ».

Il s'agit du composé $C_7H_{11}O.CH:CH.CH_3$, auquel Delépine avait attribué la constitution :

$$\begin{array}{l} CH_3.CH:CH.C{=}CH.CH_2 \\ \qquad\qquad\quad\ \ |\qquad\quad\ \ | \\ \qquad\quad CH_3.CH.O.CH.CH_3 \end{array} \quad \text{ou } C_{10}H_{16}O$$

Si cette constitution est exacte, le composé $C_{10}H_{16}O$ doit présenter les propriétés des diènes conjugués. Les auteurs l'on effectivement combiné avec l'anhydride maléique et obtenu :



En réalité, il se forme deux isomères, dont l'un fournit aisément un anilide acide, transformable en phénylimide. On décrit les deux acides. Les nouveaux dérivés doivent être catalogués comme des tétrahydro-isochromanes (Voir les *C. R.*, 1941, **212**, 1017).

M. Amiel communique « *sur les concentrations des produits intermédiaires qui apparaissent au cours des combustions lentes* ».

Si on ne peut pas énoncer les lois universelles régissant les concentrations de ces produits intermédiaires, il existe plusieurs cas bien étudiés qui conduisent à des lois assez générales pour avoir une grande importance dans l'étude des combustions lentes.

1° La concentration de certains produits demeure faible, bien que ceux-ci exercent parfois une influence considérable sur la réaction :

a) La concentration des produits intermédiaires varie très peu vis-à-vis des variations de concentrations des produits initiaux et finaux : méthode de l'état stationnaire de Bodenstein ;

b) La concentration de certains produits (peroxydes par exemple) passe par un maximum assez aigu et les produits n'apparaissent qu'entre certaines limites de températures : cas envisagé notamment par Prettre.

2° Le rapport $\frac{CO}{CO_2}$ est, en première approximation fonction de la quantité de produit oxydé (ou de la quantité d'oxygène fixé). Nouvelle loi que j'ai établie de 1929 à 1933 à partir de mes expériences sur le benzène. Différences entre cette loi et la notion expérimentale de faux équilibre, entre cette loi et la méthode de l'état stationnaire.

Conséquences relatives à la variation de $\frac{dp}{dt}$ en fonction de la température, p étant la pression totale et t le temps.

M. Morette fait un exposé « *sur deux arséniures de vanadium* ».

Par l'action directe de l'arsenic sur le vanadium en tubes scellés sous vide, à 700-800°, ou par l'action des vapeurs d'arsenic sur le dichlorure ou le diiodure de vanadium, l'arséniure de vanadium AsV a été obtenu.

Celui-ci, au-dessus de 1000°, se dissocie et conduit à l'arséniure AsV_2.

Etude de quelques propriétés de ces deux corps.

Société chimique de France. — Section de Lille.

Séance du 30 mai 1941.

« *La débromuration par l'iodure de sodium de composés organiques possédant deux atomes de brome en position relative α* », par MM. A. Lespagnol et R. Merville.

Les auteurs exposent les résultats d'expériences systématiques et montrent en particulier que la proximité d'un carboxyle augmente considérablement la vitesse de cette réaction. Ils indiquent une application au dosage de l'acide cinnamique.

« *Préparation de dérivés de la benzoxazolone* », par MM. A. et L. Lespagnol et Durbet.

Ces composés sont doués de propriétés pharmacodynamiques.

Sur la structure du pentachlorure d'antimoine, par M. F. François et Mlle M. L. Delwaulle.

Le spectre Raman du pentachlorure d'antimoine a déjà été décrit sans que l'étude de l'état de dépolarisation des raies ait été faite. Nous l'avons établi pour le pentachlorure liquide. La liqueur étant légèrement jaune nous avons utilisé comme raie excitatrice 5460 Å.

Le spectre obtenu :

184 cm^{-1} (moyenne) dépolarisée 305 cm^{-1} (moyenne) dépolarisée 361 (forte) polarisée 399 (moyenne) dépolarisée n'a pas d'analogies avec celui de PCl_5 liquide. Il n'est pas du type prévu pour un édifice AX_5 (9 fréquences : 4 sont fortes et 5 faibles, 3 sont polarisées). Par contre il a tous les caractères du type AX_4 (4 fréquences dont la plus intense est polarisée).

Cette étude permet d'établir la formule de constitution du pentachlorure d'antimoine liquide qui se trouve être : $(SbCl_4)^+Cl$.

Cet édifice est le même que celui trouvé pour PCl_5 solide, MM. Moureu, Magat et Wetroff (*C. R.*, 1937, **205**, 276).

Sur la constitution des solutions alcooliques de chlorure et de bromure stanneux, par Mlle M. L. Delwaulle et M. F. François.

Le chlorure et le bromure stanneux fortement hydrolysés par l'eau se dissolvent sans hydrolyse dans les alcools anhydres : méthyliques..., décyliques. Nous avons soumis à l'effet Raman les solutions obtenues. Les spectres se présentent ainsi ;

$SnCl_2$ dans l'alcool	122 diffuse	240 dépolarisé	290 polarisé
$SnBr_2$ —	85 —	187 —	211 —

Ils ne sont pas du type AX_2 :

Une molécule linéaire de ce genre n'a qu'une seule raie qui est polarisée.

Une molécule non linéaire a trois raies (une forte et deux très faibles) deux d'entre elles sont polarisées.

Ils sont au contraire tout à fait comparables à ceux que nous avons observés pour les solutions aqueuses d'halogénures d'étain dissous grâce à l'apport d'ions halogénés. Nous avons démontré qu'ils prouvaient alors l'existence d'ions $(SnCl_3)^-$ et $(SnBr_3)^-$. Un léger décalage existe cependant par rapport aux fréquences précédemment citées.

Quant on dissout le chlorure et le bromure stanneux dans les alcools, ces molécules se dissocient donc partiellement donnant des ions halogènes qui sont captés par les molécules non dissociées donnant des ions $(SnCl_3)^-$ et $(SnBr_3)^-$.

Sur l'oxydation permanganique du naphtalène et de ses dérivés.

MM. A. Leman et Ch. Deremaux communiquent :

Après avoir repris l'oxydation par MnO_4K, en milieu neutre, du naphtalène et du β-naphtol, et obtenu à côté d'acide phtalonique (rendement 47 0/0 à partir du naphtalène et 7 0/0 à partir du β-naphtol) l'acide phtalique (16 0/0 à partie du naphtalène et 14 0/0 à partir du β-naphtol), nous avons spécialement étudié l'oxydation du β-naphtol en milieu sulfurique afin de déterminer l'influence de l'acidité du milieu sur le terme de la réaction. D'après nos premiers résultats :

— En milieu faiblement acide (1 molécule de SO_4H_2 par molécule de β-naphtol) il se formerait surtout de l'acide phtalique ;

— En milieu moyennement acide (4 à 8 mol) il y a combustion presque totale du β-naphtol ;

— Pour une concentration plus forte en acide l'oxydation est moins poussée et on doit obtenir des dérivés voisins des acides dioxytartrique et tartronique.

Remarques sur le dosage de la cellulose.

MM. A. Leman et M. Aubourg communiquent :

Notre but était double, d'une part doser la cellulose du coton écru provenant de la filature, d'autre part préparer de la cellulose pure.

Dans le dosage nous avons suivi la méthode classique à l'hypochlorite de sodium : après deux décreusages avec HONa à 1 0/0 suivis chaque fois d'un acidage avec ClH à 1 0/0, le fibre, encore grisâtre, est blanchie par chlorage avec ClONa à 7 g de Cl actif au

litre; l'excès de Cl est détruit par H_2O_2, puis les sels fixés par la fibre sont éliminés par lavages à l'eau bouillante.

Nous avons remarqué qu'il y avait avantage à opérer le décreusage à l'abri de l'air. Mais c'est la dessication surtout qui exige des précautions. La dessication à 100-105° conduit a des fibres friables et roussies en certains endroits; il vaut mieux dessécher d'abord partiellement vers 60-70°. Le rendement en cellulose pure est donné par le poids après refroidissement non pas à l'air, le coton reprenant de l'humidité, mais au dessicateur (à Cl_2Ca de préférence à SO_4H_2).

Une indication précieuse sur l'état de pureté de la cellulose est fournie par l'indice de cuivre; il est préférable d'effectuer l'opération à l'abri de l'air, et nous avons étudié l'influence du temps de réaction : 3 heures, au minimum, sont nécessaires.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 58. — Sur la nature de l'absorption de l'eau par les charbons actifs ; par M. R. LOISY (*).

(28.2.1941.)

A la suite de mesures d'humidités d'équilibre, de mesures thermométriques, de déterminations de volume au pycnomètre dans l'eau ou le mercure, on est arrivé aux conclusions suivantes relativement à la nature de l'absorption de l'eau par le charbon.

L'absorption de l'eau donne lieu à deux phénomènes distincts. Le premier consiste en une simple pénétration de l'eau dans les pores du charbon. Il ne donne lieu à des effets notables que dans le cas de l'eau liquide et le dégagement de chaleur qui l'accompagne est très faible ou nul.

Le second se produit aussi bien avec la vapeur d'eau qu'avec l'eau liquide et il est accompagné d'un échauffement marqué. Il consisterait, conformément à la théorie de la persorption de Mac Bain, en une pénétration des molécules d'eau dans la substance du charbon actif. Cette pénétration n'intéresserait que les couches superficielles des parois des pores du charbon. Ce phénomène qui s'accompagne d'un gonflement présenterait quelque analogie avec la formation d'une gelée.

La quantité d'eau susceptible d'être absorbée dans le premier phénomène est à peu près moitié de celle qui peut être fixée par absorption en phase gazeuse.

En vue d'obtenir quelques précisions sur la nature de l'absorption de l'eau par les charbons actifs, on a effectué les mesures suivantes :

1° Mesures d'humidité d'équilibre dans des atmosphères de degrés hygrométriques voisins de 100.

2° Mesures d'élévation de température par mouillage de charbons plus ou moins imprégnés d'eau.

3° Mesures de volume effectuées dans un pycnomètre avec l'eau et avec le mercure comme liquide pycnométrique.

Après avoir donné quelques indications sur la nature des charbons utilisés, on va exposer les résultats obtenus dans ces 3 sortes de mesure.

Nature des charbons utilisés.

Les essais ont porté sur 2 produits soigneusement homogénéisés, préparés par activation à la vapeur d'eau.

Ces charbons actifs possédaient les caractéristiques suivantes :

(*) Pli cacheté n° 816 (1er Avril 1940).

Charbon A. — Faible degré d'activation. Densité apparente : 0,543.

Charbon B. — Fort degré d'activation. Densité apparente : 0,438.

La granulation de ces produits était comprise entre les numéros 8 et 16 de la série de Renard.

Mesures d'humidités d'équilibre.

Mode opératoire. — On étend une couche de charbon à étudier dans un petit cristalloir que l'on dispose dans un dessicateur à vide. Ce dessicateur contient une solution d'acide sulfurique dont la tension de vapeur d'eau correspond à un certain degré hygrométrique (solution à 10°,1 B, pour un degré hygrométrique voisin de 95 aux température de 1° et 20°. Solution à 16°,2 B pour degré hygrométrique voisin de 90 aux mêmes températures).

On fait le vide dans le dessicateur et on le place dans un thermostat à 20°. On suit la montée d'humidité des charbons. Quand on atteint la constance du poids, on dispose le dessicateur dans une enceinte maintenue à 1°. Le poids du charbon augmente à nouveau. Quand il ne varie plus, on note la variation depoids qui a résulté de la variation imposée à la température. On mesure ainsi directement la variation de l'humidité d'équilibre du charbon lorsque la température passe de 20° à 1°. Un séchage à 110° à poids constant permet ensuite d'obtenir la valeur des humidités d'équilibre.

Résultats obtenus.

Ils sont consignés dans le tableau I.

Par extrapolation, on peut tirer de ces résultats les humidités d'équilibre correspondant au degré hygrométrique 100. Les chiffres obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU I.

Nature des charbons	Humidité d'équilibre pour le degré hygrométrique 90 et les températures de		Humidité d'équilibre pour le degré hygrométrique 95 et les températures de		Variation de l'humidité d'équilibre pour le degré hygrométrique 90 lorsque la température varie de 20° à 1°	Variation de l'humidité d'équilibre pour le degré hygrométrique 95 lorsque la température varie de 20° à 1°
	1°	20°	1°	20°		
	en cm³ d'eau par 100 g. de charbon sec					
Charbon A.....	32,4	31,5	33,0	32,18	0,9	0,82
Charbon B.....	50,2	49,02	52,0	50,95	1,18	1,05

TABLEAU II.

Nature des charbons	Humidité d'équilibre pour le degré hygrométrique 100 et les températures de		Variation de l'humidité d'équilibre pour le degré hygrométrique 100 lorsque la température varie de 20° à 1°
	1°	20°	
	en cm³ d'eau par 100 g. de charbon sec		
Charbon A.....	33,6	32,88	0,72
Charbon B.....	53,8	52,88	0,92

Or, on constate que, si l'on ajoute aux charbons une proportion d'eau liquide supérieure aux chiffres du tableau II, cette eau finit par s'absorber complètement, la masse finale présentant encore une apparence sèche.

On est donc conduit à se demander s'il n'existe pas deux phénomènes distincts dans l'absorption de l'eau ; l'un correspond à la fixation de l'eau jusqu'aux valeurs du tableau II, l'autre correspondant à l'absorption de l'eau supplémentaire.

C'est pour vérifier cette hypothèse qu'on a effectué des mesures thermométriques sur le mouillage de charbons plus ou moins imprégnés d'eau.

Mesures thermométriques.

Mode opératoire. — On introduit, dans 50 g. de charbon sec, une certaine quantité d'eau. On agite ensuite vigoureusement, de manière à bien mélanger, puis on laisse reposer 48 heures à la température de 20°. On agite alors à nouveau, de manière à parfaire l'homogénéisation et l'on détermine par pesée la quantité d'eau fixée sur le charbon. On plonge ensuite le récipient contenant le charbon humide dans un thermostat à 20° et on laisse reposer 2 heures. A ce moment, on introduit dans un Dewar, plongé dans le thermostat, un volume de 100 cm³ d'eau que l'on amène au 1/100 de degré à la température du liquide thermostatique. Puis, on projette le charbon humide dans le Dewar et l'on note après agitation l'élévation de la température.

Les mêmes essais ont été effectués à la température de 1°.

Résultats obtenus.

On a porté dans le tableau III et sur les courbes I et II, les élévations de température en fonction des quantité d'eau fixées sur les charbons.

TABLEAU III.

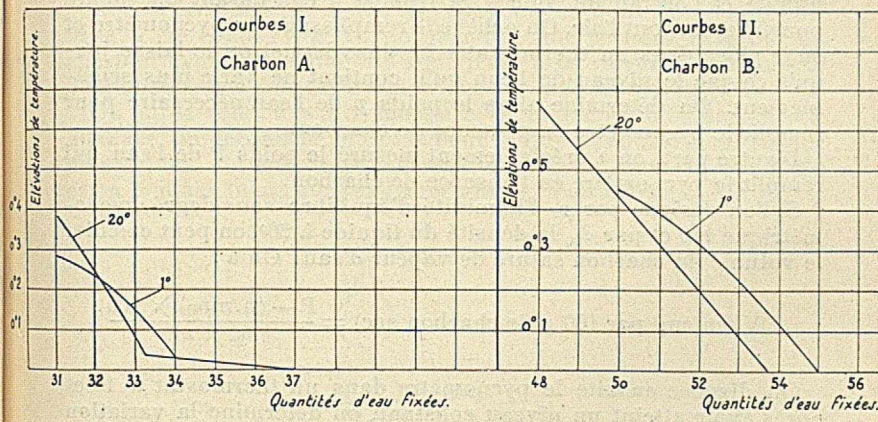
Charbon A			Charbon B		
Quantités d'eau fixées en cm³ par 100 g. de charbon sec	Elévations de température à 1°	Elévations de température à 20°	Quantités d'eau fixées en cm³ par 100 g. de charbou sec	Elévations de température à 1°	Elévations de température à 20°
31	0,28	0,38	48		0,67
32	0,23	0,23	50	0,45	0,43
33	0,14	0,06	52	0,32	0,19
34	0,03	0,03	53		0,08
35	0,02	0,02	54	0,12	0,00
37	0,00	0,00	55	0,00	
			56	0,00	0,00

On constate une discontinuité très marquée dans chacune des courbes « quantités d'eau fixées-élevations de température ». Ces discontinuités se produisent pour des teneurs en eau dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Nature du charbon	Quantités d'eau fixées correspondant à une discontinuité à la température de 1°	20°
	en cm³ d'eau pour 100 g. de charbon sec	
Charbon A.....	34,0	33,25
Charbon B.....	54,9	53,7

On voit que ces chiffres sont très voisins des valeurs calculées pour les humidités d'équilibre dans une atmosphère de degré hygrométrique 100.



La discontinuité classe donc les humidités en 2 catégories :

1° Les valeurs inférieures, qui peuvent toutes être atteintes par absorption en phase gazeuse et pour lesquelles le mouillage entraîne une forte élévation de température.

2° Les valeurs supérieures, qui ne peuvent être atteintes que par addition d'eau liquide et pour lesquelles le mouillage n'entraîne qu'un échauffement nul ou très faible.

La variation brusque dans l'intensité des effets thermiques confirme donc ce que donnait à penser la différence des processus d'absorption : il existe deux phénomènes de nature toute différente dans l'absorption de l'eau. Le premier se manifeste tant que l'humidité du charbon appartient à la première catégorie. Le deuxième intervient dès que l'humidité entre dans la seconde classe.

En ce qui concerne ce dernier phénomène, le fait que l'eau ne s'absorbe qu'avec un effet thermique nul ou très faible conduit à supposer que cette fixation ne peut être qu'une simple pénétration du liquide dans les pores contenus dans le charbon, l'existence de ces pores étant d'ailleurs universellement admise.

Comme conséquence de tout ce qui précède, on voit qu'il est possible d'envisager la mesure, dans un pycnomètre rempli d'eau, du volume du système « charbon à l'humidité d'équilibre sous

degré hygrométrique 100 », c'est-à-dire du charbon saturé de vapeur d'eau.

C'est cette mesure que l'on va maintenant entreprendre en vue d'essayer de préciser la nature du phénomène d'absorption avec dégagement de chaleur.

Mesures de volume effectuées avec l'eau.

Mode opératoire. — On introduit dans un pycnomètre un poids connu m de charbon sec, de manière à le remplir environ à moitié. On ajoute de l'eau de façon que le charbon affleure la surface du liquide et l'on fait du vide à la trompe à eau durant une heure pour chasser tout l'air. On achève le remplissage du pycnomètre et on le place dans un thermostat à 20° dans lequel on le laisse jusqu'à ce que le niveau de l'eau qu'il contient ne varie plus sensiblement. On détermine alors le poids p de l'eau néceesaire pour remplir le pycnomètre en présence de charbon.

D'autre part, on a préalablement mesuré le poids P de l'eau qui remplit le pycnomètre en l'absence de charbon.

Si l'on désigne par p_F l'humidité d'équilibre sous degré hygrométrique 100 et par d_{20} la densité du liquide à 20°, on peut calculer le volume du charbon saturé de vapeur d'eau. On a :

$$V \text{ (en cm}^3 \text{ par 100 g de charbon sec)} = \frac{P - (p.mp_H) \times 100}{d_{20} \times m.}$$

On dispose ensuite le pycnomètre dans un thermostat à 1° et après avoir atteint un niveau constant, on détermine la variation Δp qui résulte de l'abaissement de température.

De même, on avait préalablement mesuré directement la variation ΔP que subit le poids P lorsque la température passe de 20° à 1°. Si l'on désigne par Δp_F la variation de l'humidité d'équilibre sous degré hygrométrique 100 et par d_1 la densité du liquide à 1° on voit facilement que la variation ΔV du volume du charbon saturé de vapeur d'eau est donné par la formule :

$$\Delta V \text{ [en cm}^3 \text{ par 100 g. de charbon sec)} =$$
$$V\left(\frac{d_1 - d_{20}}{d_1}\right) \frac{-[\Delta P - (\Delta p.m\,\Delta p_H)]\,100}{m\,d_1}.$$

Résultats obtenus.

Ils sont consignés dans le tableau V.

TABLEAU V.

En cm³ par 100 g. de charbon sec	Charbon A	Charbon B
Volume à 20° du charbon saturé de vapeur d'eau.....	86,5	112
Variation de ce volume quand la température passe de 20° à 1°.	+ 0,5	+ 0,26

De même que l'abaissement de la température provoque un accroissement de la quantité d'eau fixée sous degré hygrométrique 100 (Tableau II), il entraîne un accroissement du volume du charbon saturé de vapeur d'eau. Cet accroissement de volume est d'ailleurs nettement inférieur à celui de la quantité d'eau fixée sous degré hygrométrique 100.

En vue d'essayer de localiser les zones du charbon humide qui subissent ce gonflement, on a eu recours à de nouvelles mesures de volume effectuées au pycnomètre, mais, cette fois, dans le mercure.

Mesures de volume effectuées dans le mercure.

Mode opératoire. — Dans un pycnomètre dont l'extrémité du tube a été coupée (*fig.* 1), on introduit une certaine quantité de charbon ayant une humidité supérieure à la valeur de l'humidité d'équilibre sous degré hygrométrique 100, à la température de 1°.

On fait le vide dans le pycnomètre, on le plonge dans une cuve à mercure, on débranche le caoutchouc à vide. L'appareil se remplit de mercure. On sort le pycnomètre en évitant toute rentrée d'air et on le place jusqu'à niveau constant dans un thermostat à 20°.

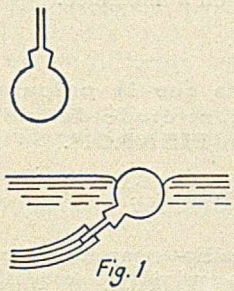


Fig. 1

On détermine alors le volume du produit humide, puis, on introduit le pycnomètre dans un thermostat à 1°, jusqu'à niveau constant et l'on détermine la variation de volume du charbon humide provoquée par l'abaissement de la température.

Résultats obtenus. — Ils sont rassemblés dans le tableau VI.

TABLEAU VI.

En cm³ par 100 g de charbon sec	Charbon A	Charbon B
Volume du charbon saturé de vapeur d'eau à 20°.....	105	134,5
Variation de ce volume lorsque la température passe de 20° à 1°.	— 0,012	— 0,016

On peut tirer de ces résultats les conclusions suivantes :

1° La différence observée entre les volumes mesurés dans l'eau et dans le mercure tient au fait que le mercure ne peut pas pénétrer dans les pores du charbon. Donc cette différence mesure le volume des pores. C'est là, d'ailleurs une méthode connue de

détermination de la porosité. Les valeurs de ces porosités sont les suivantes :

Charbon A : 18 cm^3 par 100 g de charbon sec.

Charbon B : 22,5 cm^3 par 100 g de charbon sec.

2° La variation du volume apparent du charbon dans le mercure est une légère diminution.

Le gonflement du charbon saturé de vapeur d'eau n'a donc pu se faire qu'au dépens des pores dont le volume a dû diminuer. On est donc obligé d'admettre que le gouflement n'intéresse que les éléments superficiels du charbon actif humide. L'eau fixée se trouverait donc localisée dans une zone située au voisinage de la surface du charbon, la surface des pores devant être considérée comme bien plus étendue que la surface extérieure des grains.

Enfin, le gonflement étant nettement inférieur au volume du liquide fixé, on est conduit à penser que la fixation d'eau entraîne une pénétration des molécules d'eau dans la substance du charbon actif. On retrouve ici, la théorie de la persorption de Mac Bain. On assisterait donc à la création, à la surface des pores, d'une zone dans laquelle les molécules d'eau et celles des constituants du charbon seraient mêlées d'une manière plus ou moins intime. Ce phénomène, s'accompagnant d'un gonflement, présenterait quelque analogie avec la formation d'une gelée.

N° 59. — Recherches sur la préparation des hypochlorites à l'état solide, et étude de quelques-unes de leurs propriétés; par Paul PIERRON.

(26.2.1941.)

Les hypochlorites alcalino-terreux et alcalins ont été isolés à l'état solide, par évaporation sous vide et à température modérée, de leurs solutions aqueuses préparées avec certaines précautions.

— La stabilité de ces corps a été étudiée.

— Quelques remarques ont été faites au cours de la préparation des hypochlorites alcalins.

Nous avons cherché à préparer les hypochlorites à l'état solide, pour comparer leurs propriétés avec celles des hypobromites.

Nous avons obtenu et étudié ces corps précédemment (1).

I. — *Généralités*.

D'une façon générale, cette préparation se fait facilement par évaporation sous vide des solutions d'hypochlorites, si celles-ci sont exactement neutres, c'est-à-dire sans excès d'alcalis par rapport à l'acide hypochloreux. L'échec des essais tentés jusqu'ici pour préparer certains d'entre eux s'explique probablement par l'absence de cette précaution.

On peut ajouter qu'elle est toujours plus facile que celle des hypobromites correspondants, en particulier, les hypochlorites alcalins peuvent être préparés à l'état solide, alors que les hypobromites se transformaient toujours en bromates quand on concentrait leurs solutions pour les amener sous cette forme (1).

II. — *Méthodes de dosage.*

Nous avons toujours évalué les composés qui constituaient les produits ou les mélanges obtenus par leur pouvoir oxydant, c'est-à-dire par l'oxygène actif sous l'une ou l'autre forme (hypochlorite ou chlorate).

a) Hypochlorite. — Le produit obtenu est traité par une solution d'iodure de potassium et acidifié par l'acide chlorhydrique ; l'iode déplacé est dosé par une solution de $S_2O_3Na_2$ N/10 ; le nombre de centimètres cubes de cette solution qui a été nécessaire est le pouvoir oxydant en hypochlorite (nous emploierons l'abréviation P. O.).

b) Chlorate. — Le produit est dissout dans l'eau ; additionné d'un volume V d'une liqueur titrée de sulfate ferreux acide, porté à l'ébullition à l'abri de l'air quelques minutes, refroidi et titré en retour par une solution de permanganate déci-normale.

Le nombre de centimètre cubes de liqueur de MnO_4K N/10 correspondant au sulfate ferreux oxydé par le produit dosé est le « pouvoir oxydant total » (P. O.).

Le P. O. en chlorate est la différence entre le P. O. total et le P. O. en hypochlorite.

Remarque. — Ces résultats sont contrôlés par la mesure de la teneur en chlore après réduction des composés oxydants.

III. — *Préparation des hypochlorites.*

a) *Hypochlorites alcalino-terreux.* — Ils s'obtiennent en neutralisant exactement des solutions de chaux, de strontiane, de baryte ou de lithine par la quantité voulue d'anhydride hypochloreux ; puis en les soumettant à l'évaporation sous vide à 40° ou 45°.

— La neutralisation était effectuée en agitant la solution basique avec une solution d'anhydride hypochloreux dans le tétrachlorure de carbone, de titre exactement connu ; la préparation de cette dernière était réalisée par agitation d'une solution de chlore dans CCl_4 avec de l'oxyde jaune de mercure.

— On prépare ainsi des poudres blanches, dont le P. O. a la même valeur que celui de la solution initiale ; elles ne sont pas hygroscopiques ; leur formule est : CaO, Cl_2O, H_2O ou BaO, Cl_2O, H_2O, etc... ; avec la lithine, on a $Li_2O, Cl_2O, 5H_2O$.

— L'hypochlorite de chaux est déjà connu ; sa préparation, d'ailleurs industrielle, se faisant d'une toute autre façon.

b) *Hypochlorite de sodium.* — L'opération se fait par évaporation sous vide de la solution neutralisée ; mais je dois faire remarquer que l'on a parfois une légère perte d'oxygène au cours de cette opération, notamment si on chauffe trop pendant l'évaporation. Le

solide obtenu est alors souvent un peu jaunâtre et si on le traite par l'eau, il y a une légère effervescence.

Avec précaution, cependant, on arrive à une poudre impalpable qui est blanche et dont la formule est Na_2O, Cl_2O, 4 à 5 H_2O ; son P. O. a la même valeur que celui de la solution initiale. Ce corps, préparé par une autre méthode, a été déjà décrit et étudié (2).

c) *Hypochlorite de potassium.* — L'essai de sa préparation a été fait de la même façon, mais il a abouti à un échec tout en nous donnant des renseignements assez intéressants.

Quand on arrive à siccité, en effet, le produit blanc tapissant le fond du ballon se revêt brusquement d'une couleur brun orangé, et comme dans le cas de l'hypochlorite de sodium, trop chauffé, mais à un degré bien plus intense, quand on traite ce résidu par l'eau, il se produit un dégagement d'oxygène, exemple : en évaporant à sec une solution d'hypochlorite de potasse dont le P. O. en hypochlorite est 60, on arrive à un résidu dont le poids est 0,402 g. et dont le P. O. total est 41 ; cette différence indique déjà une forte perte d'oxygène pendant l'évaporation.

Le résidu orangé obtenu a l'odeur du chlorure de chaux; et traité par l'eau, il laisse dégager 2,1 cm^3 d'oxygène ; il a un P. O. en chlorate de 22.

Or la littérature nous apprend que lorsqu'on traite une solution de potassium dans l'ammoniaque par un couraut d'oxygène, on obtient un produit orangé de peroxyde K_2O_3 (3); et quand on traite la potasse solide par l'ozone, on arrive encore à ce même produit orangé.

Ce ne peut donc être que lui qui colore la poudre qui se forme dans notre ballon; elle contient donc un mélange de chlorate, d'hypochlorite et de peroxyde; et quand on la traite par l'eau, il se produit la réaction connue des hypochlorites sur les peroxydes avec dégagement d'oxygène.

La formation de ce peroxyde est évidemment due à l'action de Cl_2O se dégageant de l'hypochlorite sous l'action de la chaleur et du vide, et réagissant, soit sur la potasse libérée, mais bien plus probablement sur l'excès d'hypochlorite :

$$K_2O, Cl_2O + 2Cl_2O = K_2O_3 + Cl_2O + 2Cl_2 .$$

— Remarquons que la formation du peroxyde existait dans la préparation de l'hypochlorite de sodium, et c'est lui qui communiquait quelquefois au produit obtenu une coloration jaunâtre; le phénomène se produisait cependant à un degré beaucoup moins intense que pour le sel de potassium et c'était à prévoir, car la formation du peroxyde de potassium à partir de l'oxyde, est beaucoup plus exothermique que celle du peroxyde de sodium.

d) *Hypochlorite d'argent.* — Comme pour former l'hypobromite, on arrive à l'obtenir par agitation de Ag_2O avec une solution assez concentrée d'hypochlorite de soude; mais il faut opérer à chaud (70° ou 80°) et avec une solution alcaline 8 ou 9 fois plus concentrée que pour la préparation de l'hypobromite. L'hypochlorite de soude doit avoir un P. O. de 180 ou 190 pour dix centimètres cubes, alors

que le P. O. de la solution d'hypobromite de soude n'était que 25 (1).

— L'emploi d'une solution d'hypochlorite de sodium exactement neutralisée facilite la réaction et permet d'abaisser un peu température et concentration, puisqu'il s'agit de la fixation sur l'oxyde d'argent de l'anhydride ou de l'acide hypochloreux provenant de la dissociation ou de l'hydrolyse de l'hypochlorite de sodium, on doit donc admettre que cette dissociation ou cette hydrolyse est moins forte, à même température et même concentration, pour l'hypochlorite que pour l'hypobromite; et qu'elle augmente avec ces deux facteurs.

Remarque. — Le produit obtenu contient toujours une très forte proportion d'oxyde d'argent non transformé (60 à 70 0/0).

Stabilité des hypochlorites; son augmentation par la déshydratation.

Les hypochlorites alcalino-terreux, de lithium et d'argent sont très stables; après trois semaines de conservation à la température du laboratoire, je n'ai constaté chez eux aucune altération. Cela les distingue des hypobromites qui l'étaient beaucoup moins; par exemple, au bout de trois semaines, l'hypobromite de baryum avait complètement évolué en bromate.

— L'hypochlorite de sodium $Na_2O.Cl_2O.5\,H_2O$, au contraire, est assez instable; comme l'avaient constaté des auteurs précédents (2), qui l'avaient préparé par une autre méthode, au bout de cinq jours, il s'est complètement transformé en chlorate, chlorure et oxygène.

Mais j'ai constaté que si on élimine les cinq molécules d'eau par broyage assez prolongé avec de la chaux anhydre en excès, cette stabilité est fortement augmentée, et après trois semaines, la teneur en hypochlorite du produit n'a baissé que de 30 0/0.

Attaque des hypochlorites.

En soumettant ces hypochlorites à l'action du chlore en vapeur, ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, on obtient des réactions intéressantes; d'ailleurs, elles peuvent être expliquées par la connaissance de l'action de l'anhydride hypochloreux sur ces mêmes corps. Ces études ont été faites et seront prochainement communiquées.

IV. — *Conclusion.*

Les hypochlorites solides peuvent être préparés facilement par évaporation de leurs solutions, à condition de satisfaire à certaines conditions :

— On obtient des corps assez stables à la température ordinaire; cette stabilité peut être augmentée par la dessiccation.

— La libération à l'état naissant de petites quantités d'anhy-

dride hypochloreux en présence d'un grand excès de certains hypochlorites, est capable de provoquer par leur action réciproque, la formation d'un peu de peroxyde (essai de préparation de l'hypochlorite de potassium).

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. PIERRON, Thèse, Lyon, 1940.
(2) SANFOURCHE et L. GARDENT, *Bull.* (4), 1924, 35, 1089.
(3) JOANIS, *C. R.*, 1893, 116, 1370.

N° 60. — Etude de l'action de l'anhydride hypochloreux et et du chlore sur les hypochlorites solides ; par Paul PIERRON.

(7.5.1941.)

L'action de l'anhydride hypochloreux sur les hypochlorites solides se traduit par la formation du chlorate correspondant, par suite de la fixation de l'oxygène de l'anhydride. Cette réaction est d'autant plus rapide que l'oxyde correspondant est plus basique.

L'action du chlore est une transformation catalytique en chlorate si l'oxyde correspondant est assez basique, sinon le produit obtenu ne contient que le chlorure.

I. — *But de l'étude.*

Notre but est de comparer certaines propriétés des hypochlorites solides avec celles, déjà connues, des hypobromites ; et plus particulièrement l'évolution de ces corps en présence de l'halogène en excès.

On doit obtenir ainsi des réactions intéressantes ; c'est ainsi que la connaissance de l'action du brome sur les hypobromites nous avait permis d'expliquer complètement l'action du brome sur les oxydes métalliques (1).

Nous rappelons pour mémoire cette action qui est une transformation catalytique de l'hypobromite en bromate ; cela s'explique par l'existence des trois réactions successives suivantes :

1° Déplacement de l'anhydride hypobromeux par le brome ;

$$4MeOBr_2O + 4Br_2 = 4MeOBr_2 + 4Br_2O$$

2° Oxydation en bromate de l'hypobromite en excès :

$$MeOBr_2O + 4Br_2O = MeOBr_2O_5 + 4Br_2$$

3° Formation du bromure

$$4MeOBr_2 = 2MeOBr_2O + 2MeBr_2$$

de sorte que l'on arrive à la réaction globale suivante :

$$(4^\circ) \qquad 3\,MeOBr_2O = MeOBr_2O_5 + 2\,MeBr_2$$

Il a été possible d'étudier l'action de l'anhydride hypochloreux sur les hypochlorites ; comme sa connaissance peut nous permettre d'expliquer l'action du chlore, nous la commençons aussitôt.

I. — Action de l'anhydride hypochloreux en solution dans le tétrachlorure de carbone, sur les hypochlorites.

Nous préparons les hypochlorites par la méthode indiquée dans un mémoire précédent (2).

Pour avoir des résultats comparables, nous amenons tous les corps au même état de siccité ; pour cela, on les broie pendant 24 heures avec la quantité voulue de chaux anhydre ; cela permet d'éliminer l'humidité tout en introduisant un corps très peu actif vis-à-vis de l'anhydride hypochloreux [$Ca(OH)_2$ sec.].

La solution de Cl_2O est préparée en agitant une solution de chlore dans Cl_4C avec de l'oxyde mercurique jaune ; sa teneur est mesurée par son pouvoir oxydant qui est de 18 ou 20 pour un centimètre cube. L'hypochlorite est immergé et maintenu à l'obscurité dans la solution que l'on agite de temps en temps ; on la change toutes les quatre ou cinq heures.

Résultats obtenus.

Si on a soin de changer souvent la liqueur de Cl_2O pour éliminer le chlore qui se forme, on obtient d'une façon générale la réaction :

$$MeO,\ Cl_2O + 4\,Cl_2O = MeO,\ Cl_2O_5 + 4\,Cl_2$$

Quel que soit l'hypochlorite auquel on a à faire. Mais, et c'est là que se trouve l'observation la plus intéressante, la réaction est très rapide avec les composés des oxydes très basiques pour devenir très lente pour l'oxyde de chaux ; si on classe les hypochlorites par ordre de réactivité décroissante avec Cl_2O, on trouve la série suivante :

$Na_2O,\ Cl_2O$ $\quad$ $BaO,\ Cl_2O$ $\quad$ $SrO,\ Cl_2O$ $\quad$ $Li_2O,\ Cl_2O$ $\quad$ $CaO,\ Cl_2O$

L'hypochlorite d'argent, qui est très rapidement attaqué, se classe à part.

Il est intéressant de remarquer que l'affinité décroissante pour l'eau de ces oxydes basiques les classes dans le même ordre (3).

Les résultats en chiffres sont donnés dans le tableau A. Dans ce tableau, tout est rapporté à un gramme du mélange traité ou analysé.

TABLEAU A.

Composition centésimale des mélanges		Durée de l'attaque (en h.)	Augmentation de poids (en g)	P. O. correspondant à l'oxygène fixé	P. O. de l'hypochlorite avant l'attaque	P. O. de l'hypochlorite après l'attaque	P. O. du chlorate après l'attaque
$Na_2O, Cl_2O, 5\,H_2O$.	45,9	8	0,125	156	76,9	1	225
CaO.....	54,1						
BaO, Cl_2O, H_2O....	82,1	8	0,056	70	127	88,3	112,3
CaO.....	17,9						
BaO, Cl_2O, H_2O....	82,1	48	0,196	245	127	9,2	362
CaO.....	17,9						
SrO, Cl_2O, H_2O....	80,6	48	0,117	147	151	80,5	224
CaO.....	19,4						
$Li_2O, Cl_2O, 5\,H_2O$..	46	48	0,048	60	96,8	67,6	91,3
CaO.....	54						
CaO, Cl_2O, H_2O....	74,1	48	0,012	14	184	188	2
CaO.....	25,9						
Ag_2O, Cl_2O.....	35	4	0,042	52	44,1	0	63,8
Ag_2O.....	65						

Les méthodes de dosage et l'abréviation P. O. ont été définies dans une étude précédente (2).

L'absence de chlorite a été vérifiée dans tous les cas étudiés ci dessous : aussi nous n'en tenons pas compte.

L'examen des chiffres de ce tableau, montre que l'augmentation de poids est due à l'oxygène fixé : l'augmentation de pouvoir oxydant calculé en admettant cela, correspond bien en effet aux deux tiers du pouvoir oxydant du chlorate formé. Ce dernier est bien égal à trois fois le pouvoir oxydant de l'hypochlorite disparu.

L'hypochlorite de sodium a disparu en huit heures ; pendant ce temps, celui de baryum a disparu dans la proportion de 30 0/0 et il faut attendre 48 heures pour que sa disparition soit totale.

Pendant cette période de 48 heures, les autres ont été transformés à raison de 46,6 0/0 pour celui de strontium et de 30 0/0 pour celui de lithium. L'hypochlorite de calcium, ne semble pas avoir réagi. Quant à l'hypochlorite d'argent, il faut le mettre à part ; il réagit très vite et il donne moins de chlorate que la théorie ne fait prévoir.

Phénomènes remarqués au cours de l'attaque.

Quand l'hypochlorite de sodium est un peu jaune, c'est-à-dire, quand il contient un peu de peroxyde, il se produit aussitôt un dégagement d'oxygène qui s'arrête d'ailleurs rapidement ; mais alors le P. O. du chlorate final est inférieur à sa valeur théorique : il y a donc eu une perte d'oxygène, qui doit provenir de la réaction :

$$Na_2O_2 + Cl_2O = 2NaCl + 3O$$

Il est à remarquer que l'attaque de l'hypochlorite d'argent, qui, — notons le —, contient toujours de l'oxyde (1) produit aussi un dégagement d'oxygène. Celui-ci dure tout le temps de l'attaque ; la quantité de chlorate mesuré à la fin est inférieure à celle qui aurait dû se produire d'après le poids d'anhydride hypochloreux fixé et la quantité d'hypochlorite disparu.

On peut donc admettre qu'à la réaction d'oxydation de l'hypo-

chlorite en chlorate, se superpose une réaction de formation de peroxyde comme celle qui a lieu au cours de la dessiccation de l'hypochlorite de potassium :

$$\begin{array}{c} Ag_2O \,\vdots\, Cl_2O \\ + \\ O \,\vdots\, Cl_2 \end{array} \rightarrow Ag_2O_2 + Cl_2 + Cl_2O$$

Le peroxyde ainsi formé au détriment de l'hypochlorite est décomposé aussitôt par l'excès de Cl_2.

$$Ag_2O_2 + Cl_2O = 2O + 2AgCl$$

Remarquons que d'après une expérience donnée plus loin, la formation de Ag_2O_2 par l'action de Cl_2O sur Ag_2O n'est pas à envisager.

II. — Attaque des hypochlorites par le chlore.

Les résultats précédents nous font prévoir que les choses ne seront pas aussi simples que dans l'action du brome sur les hypobromites.

En effet, la simple action catalytique du chlore transformant l'hypochlorite en chlorate n'aura lieu que si les trois réactions successives :

$$\begin{array}{lll} (1) & 4MeOCl_2O + 4Cl_2 & = 4MeOCl_2 + 4Cl_2O \\ (2) & MeO,\ Cl_2O + 4Cl_2O & = MeOCl_2O_5 + 4Cl_2 \\ (3) & 4MeOCl_2O & = MeOCl_2O_5 + 2MeCl_2 \\ \hline & 5MeOCl_2O & = MeOCl_2O_5 + 2MeCl_2 \end{array}$$

s'effectuent complètement.

(appelons *a* cette transformation).

Or la réaction (2) est extrêmement lente — on vient de le voir —, pour certains oxydes comme la chaux par exemple, s'ils sont très secs ; l'action du chlore se manifestera pour eux par l'élimination de l'anhydride hypochloreux ; mais il ne se produira pas de chlorate.

Nous aurons les deux réactions :

$$\begin{array}{lll} (1) & 2MeO,\ Cl_2O + 2Cl_2 & = 2MeOCl_2 + 2Cl_2O \\ (2) & 2MeOCl_2 & = MeO,\ Cl_2O + MeCl_2 \\ \hline & MeO,\ Cl_2O + 2Cl_2 & = MeCl_2 + 2Cl_2O \end{array}$$

Appelons *b* cette transformation.

Résultats obtenus.

Ils sont tout à fait conformes à ces prévisions. Si le chlore agit à l'état de vapeur (et en broyant continuellement pendant l'attaque), l'hypochlorite de sodium déshydraté par la chaux subit rapidement la transformation catalytique en chlorate ; l'hypochlorite de baryum subit encore la transformation *a*, mais aussi la transformation *b* ; quant aux composés de strontium, de lithium, d'argent et surtout de calcium, ils subissent presque exclusivement la transformation *b*.

Toutefois, il est possible de modifier un peu le sens de ces transformations, soit en humidifiant les produits, soit en utilisant une solution de chlore dans le tétrachlorure de carbone. Une humidification suffisante permet d'obtenir la transformation *a* presque exclusivement, même pour la chaux. L'emploi du chlore dans Cl_4C agit encore dans le même sens : ceci était à prévoir, car tout l'anhydride hypochloreux produit reste en solution, en contact avec le produit solide, et y prolonge son action oxydante.

L'hypochlorite d'argent est le seul à ne jamais donner de chlorate, même avec le chlore en solution ; il se produit toujours au cours de la réaction un rapide dégagement d'oxygène. Pourtant après l'attaque, le Cl_4C ne contient pas de Cl_2O et si la transformation *b* s'est produite, l'anhydride hypochloreux formé a été détruit.

Cette destruction aurait pu être due à la formation de chlorate ; comme celle-ci est démentie par l'expérience ; il faut admettre, comme dans le paragraphe précédent, qu'il s'est produit du peroxyde d'argent :

$$Ag_2O, Cl_2O + Cl_2O = Ag_2O_2 + Cl_2 + Cl_2O$$

et la décomposition de celui-ci par l'excès d'hypochlorite.

On peut se demander s'il ne se produit pas une réaction analogue. dans tous les cas, où la transformation *b* a lieu.

Les résultats en chiffres sont donnés dans les tableaux B et C.

a) *Action du chlore en vapeur* (tableau B, où tout est rapporté à 1 g de produit).

TABLEAU B.

Action du chlorure en vapeur.

Composition centésimale des mélanges traités		Durée de l'attaque (en h.)	Augmentation de poids (en g)	P. O. correspondant à l'oxygène fixé	P. O. de l'hypochlorite avant l'attaque	P. O. de l'hypochlorite après l'attaque	P. O. du chlorate après l'attaque
$Na_2O, Cl_2O, 5H_2O$	45,9	8	0,053	15	76,9	14	77
CaO	54,1						
BrO, Cl_2O, H_2O	82,1	8	0,008	2	127	84,5	23,6
CaO	17,9						
$BaO, Cl_2O\ H_2O$	82,1	48	0,067	19	127	3	53
CaO	17,9						
SrO, Cl_2O, H_2O	80,6	48	0,060	17	151	30	32,2
CaO	19,4						
$Li_2O, Cl_2O, 5H_2$	46	48	0,078	22	96,8	21	10,2
CaO	54						
CaO, Cl_2, H_2O	74	48	0,060	17	184	82	2
CaO	25,9						
Ag_2O, Cl_2O	35	7	0,100	23	44,1	0	2
Ag_2O	65						

Le poids de chlore fixé sur les produits traités est toujours très faible ; c'est celui qui est absorbé par la chaux en donnant un produit qui évolue très lentement, comme on le voit d'ailleurs au bas du tableau.

Cela noté, l'hypochlorite de sodium a évolué en chlorate après huit heures, sans perte de pouvoir oxydant. Pendant ce temps, celui de baryum a évolué à raison de 35 0/0, en passant en chlorate mais en perdant 48 0/0 de son oxygène.

Il faut attendre 48 heures pour qu'il se transforme complètement, en perdant d'ailleurs 60 0/0 de son oxygène.

Après ces 48 heures, l'hypochlorite de strontium se transforme à raison de 82 0/0 en perdant 76,6 0/0 d'oxygène ; pour le sel du lithium, ces chiffres s'élèvent à 78,4 et 90 0/0 ; et le sel de calcium pour la chaux 55,1 et 98 0/0 de perte d'oxygène.

Quant à l'hypochlorite d'argent, il se caractérise encore par sa grande réactivité et son inaptitude totale à donner du chlorate.

b) *Action du chlore en vapeur sur les hypochlorites humidifiés légèrement* (tableau C).

L'essai a été fait avec de l'hypochlorite de chaux non desséché (donc de formule CaO, Cl_2O, H_2O) et sur le même corps humidifié par un maintien assez prolongé dans une atmosphère humide. Les chiffres montrent qu'avec une humidification suffisante, on arrive presque à une catalyse totale de l'hypochlorite en chlorate.

TABLEAU C.

Action du chlore vapeur sur les hypochlorites humidifiés.

Composition centésimale des mélanges traités	Durée de l'attaque (en h.)	Augmentation de poids (en g)	P. O. correspondant	P. O. de l'hypochlorite avant l'attaque	P. O. de l'hypochlorite après l'attaque	P. O. du chlorate après l'attaque
CaO, Cl_2O, H_2O.....	48	0,026	7	250	78	25
$CaO, Cl_2O, 1,5 H_2O$.....	48	0,039	10	200	41	135

c) *Action du chlore en solution dans le tétrachlorure de carbone.*

Je prends une solution dont le P. O. est 20 pour un centimètre cube.

En 48 heures, le mélange d'hypochlorite de baryum et de calcium est transformé, à raison de 70 0)0 au lieu de l'être en totalité comme par le chlore vapeur, mais le chlorate obtenu atteint 75 0/0 de la quantité théorique au lieu de 40 0/0 par l'autre procédé.

Avec le mélange hypochlorite de chaux et chaux, ces chiffres sont respectivement 62 0/0 et 20 0/0, alors que l'autre procédé transformait pendant le même temps 55 0/0 de l'hypochlorite en donnant seulement 2 0/0 du chlorate théorique.

III. — *Conclusion.*

De cette étude, je dégage les deux conclusions suivantes, qui présentent un certain intérêt pour des travaux ultérieurs.

1° Les hypochlorites, en présence d'anhydride hypochloreux, empruntent à celui-ci son oxygène en se transformant en chlorate ; cette fication, qui est rapide avec l'hypochlorite de sodium, devient très lente avec celui de calcium ;

2° Le chlore catalyse la transformation des hypochlorites en chlorates quand l'oxyde correspondant a une forte basicité (Na_2O). Plus celle-ci est faible, plus la réaction tend à devenir une simple libération de l'anhydride hypochloreux par le chlore, avec obtention finale de chlorure correspondant (CaO).

L'humidité favorise cependant la première tendance (obtention catalytique du chlorate).

Bibliographie

(1) P. Pierron, Thèse, Lyon, 1940.
(2) P. Pierron, Etude de la préparation des hypochlorites solides *Bull. Soc. Chim.* (5), 1941, 8, 660.
(3) De Forcrand, *Ann. Chim. Phys.*, (8), 1908, 15, 433.

N° 61. — Lactone de l'acide γ-hydroxypimélique et quelques-uns de ses dérivés; par A. E. TCHITCHIBABINE.

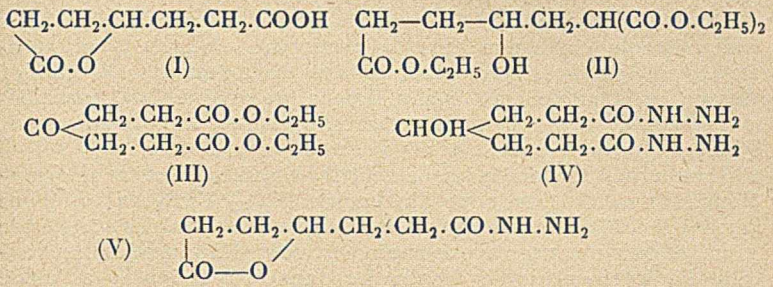
(17.3.1941.)

L'ester γ-cétopimélique, dont le groupement cétonique ne se réduit pas en dérivé hydroxylé par d'autres méthodes, se réduit facilement par hydrogénation en présence du nickel Raney. Par distillation du produit d'hydrogénation on obtient, avec un rendement presque théorique, le lactone-ester de l'acide γ-hydroxypimélique.

On étudie les réactions du lactone-ester avec l'hydrazine et les transformations, suivant Curtius, des deux hydrazides obtenues.

Le lactone de l'acide γ-hydroxypimélique (I) a été obtenue pour la première fois, par Wilstätter (1) en chauffant de l'acide pipérilène-carbonique avec l'acide iodhydrique. La structure, supposée par Wilstätter (1), a été prouvée beaucoup plus tard par Leuchs et Nagel (2), qui ont obtenu cette substance par une méthode prouvant cette structure de façon certaine, notamment, par saponification de l'ester de l'acide carboxy-γ-hydroxypimélique (II), puis enlèvement d'un carboxyle et d'une molécule d'eau.

(1) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1898, 31, 355.
(2) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1922, 55, 395.



De toutes les méthodes possibles d'obtention de la lactone (I) et de ses esters, la réduction de l'ester γ-cétopimélique (III) nous paraissait intéressante. Cet ester peut être obtenu facilement en grandes quantités par la méthode de Marckwaldi (3), perfectionnée par l'auteur de cet article (4).

Cependant, une série d'essais de réduction de l'ester (III) et de l'acide cétopimélique lui-même, nous a montré que le carbonyle cétonique, dans l'acide et dans ses esters, n'est pas réductible par les méthodes donnant habituellement de bons résultats : il n'y a réduction, ni par l'amalgame de sodium, ni par l'aluminium amalgamé, ni par le zinc et l'acide acétique ou chlorhydrique.

Au contraire, la réduction catalytique par hydrogène et le nickel-Raney nous a donné d'excellents résultats. Le premier produit de réduction, l'ester γ-hydroxypimélique (II) (qui n'a pas été isolé par nous), perd par distillation dans le vide une molécule d'alcool éthylique et donne l'ester de la lactone (I) avec un rendement presque quantitatif.

A cause de l'intérêt présenté par les amines obtenues par substitution des groupements amino aux carboxyles de la lactone et de l'acide hydroxypimélique, nous avons essayé d'obtenir des hydrazydes de l'acide hydroxypimélique et de son mono-ester.

Par action de l'hydrazine sur la lactone (I) nous avons pu obtenir avec d'excellents rendements, deux hydrazides : 1° la dihydrazide (IV), en partant de deux molécules de l'hydrazine, et 2° le produit, de structure (V), formé par l'action d'une seule molécule de l'hydrazine.

Nous n'attribuons cette structure que dans la mesure où on peut affirmer qu'en général les substances prenant naissance par action de l'hydrazine sur les lactones sont de véritables hydrazides et ne possèdent pas la structure qui leur fut attribuée par Blaise et Luttringer (5), structure reposant sur l'enlèvement facile de la molécule d'hydrazine.

La constitution d'hydrazides vrais pour de telles substances

(3) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1887, **20**, 2813; 188, **21**, 1398; Comp., Volhard, *Lieb. Ann.*, 1889, **253**, 235; 1892, **267**, 55.

(4) *C. R* du 11e Congrès de Chimie industrielle. Chimie et Industrie. Numéro spécial (Mars 1932), pp. 563-568.

(5) *C. R.*, 1905, **140**, 799, *Bull.*, 1908, **131**, 29, 335.

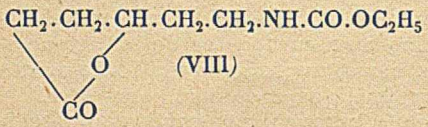
découle d'un travail de Lévene et Haller (6), qui ont pu obtenir les aminoalcools correspondants, à partir des produits d'action de l'hydrazine sur la butyrolactone et la valérolactone par la réaction de Curtius. Toutefois la possibilité de la tautomérie des hydrazides véritables et des substances correspondantes aux formules de Blaise et Luttringer n'est pas exclue.

Nous avons terminé actuellement les essais sur les transformations suivant Curtius, pour l'hydrazide (V). — Tout d'abord nous avons effectué les essais dans des conditions semblables à celles de Lévene, puis nous les avons changées, pour diminuer le plus possible l'enlèvement de l'hydrazine pendant la réaction avec l'acide nitreux et augmenter ainsi le rendement en acide et en produits ultérieurs des réactions suivant Curtius.

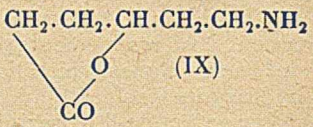
Nous avons atteint ce but, mais en partie seulement, car il était impossible d'éviter entièrement l'enlèvement de l'hydrazine. Néanmoins, par cette voie, il nous a été possible d'obtenir, avec des rendements plus ou moins satisfaisants, deux produits de transformation de l'hydrazide (avec l'eau et avec l'alcool) : le dérivé de l'urée(VI) et l'uréthane (VII), ce dernier n'ayant pas été isolé à l'état pur, mais ayant donné, l'uréthanolactone par perte d'une molécule d'alcool éthylique par distillation dans le vide.

(VI) $$\left[\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH.CH_2.CH_2.NH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ COOC_2H_5 \quad OH \end{array}\right]_2 CO$$

(VII) $$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH.CH_2.CH_2.NH.CO.OC_2H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ CO.OC_2H_5 \quad OH \end{array}$$



(VIII)



(IX)

Les essais entrepris pour transformer les combinaisons (VI) et (VIII) en aminolactone (IX) ont été interrompus par suite des circonstances actuelles et ne pourront être repris qu'au moment où nous disposerons des matières premières nécessaires.

Réduction de l'éther diéthylique de l'acide γ-cétopimélique au moyen du nickel Raney
(en collaboration avec M. Ch. Hoffmann).

Dans un ballon de 1 l, contenant 250 cm³ d'une solution de soude à 36 degrés Bé. ont été introduits par petites portions, sous une hotte, 15 g de nickel Raney en fine tournure, en agitant après chaque addition et en attendant que la vive effervescence se calme.

(6) I. Biological Chemistry, 1926, 69, 569; (C. 1929, I, 2629).

Après l'addition totale, le ballon a été plongé dans un B.-M. bouillant et maintenu jusqu'à ce que le nickel tombe au fond à l'état noir et spongieux (durée 30 min. environ).

On décante alors la solution et on lave le nickel par décantation à trois reprises, avec 250 cm³ d'eau chaque fois. Si la dernière portion est encore alcaline à la phénolphtaléine, on ajoute quelques gouttes d'acide acétique dilué et on lave encore deux fois à l'eau. Une fois d'eau égouttée, on lave à deux ou trois reprises avec un peu d'alcool à 96° : le catalyseur ainsi préparé est stable à l'air, tant qu'il est humide; sec, il s'enflame spontanément.

Dans un autoclave on introduit 46 g d'éther cétonique, se présentant sous forme d'un liquide incolore à Eb. 166,5° sous pression de 13 mm, puis 250 cm³ d'alcool à 96°, enfin le catalyseur. L'autoclave, purgé à l'hydrogène, est chargé à 70 kg. L'agitation une fois mise en route, on chauffe pendant 5 h. à 95°.

Par fractionnement du produit de la réaction, nous avons obtenu 34 g (92 0/0 du rendement théorique) de la lactone (ester éthylique de la lactone I) bouillant à 173-174° sous 13 mm; c'est un liquide incolore, d'odeur assez agréable. Ses propriétés sont identiques à celles de la lactone obtenue par la méthode de Leuchs et Nagel.

Dans un autre essai effectué avec 189 g d'ester cétonique et 300 cm³ d'alcool absolu, sous une pression initiale d'hydrogène de 80 kg, nous avons obtenu après une durée de chauffage de 7 h., un rendement de 96 0/0 de la théorie.

Action de l'hydrazine sur le lactone-ester.

En faisant réagir au moins deux molécules d'hydrazine sur une molécule de la lactone-ester, on obtient seulement la dihydrazide (IV). Celui-ci peut ainsi être obtenu avec un rendement presque théorique.

Même si la quantité d'hydrazine est inférieure à deux molécules, la dihydrazide se forme en quantité considérable, à condition d'opérer sans refroidir trop énergiquement. Quand on traite la lactone par une molécule de l'hydrazine à température inférieure à 0°, la dihydrazide ne se forme qu'en petite quantité; le produit principal qui prend naissance, dans ce cas, est la monohydrazide (V). Les deux hydrazides peuvent être séparées facilement, la dihydrazide étant peu soluble dans l'acétate d'éthyle et dans l'alcool chaud, la monohydrazide se dissolvant facilement dans ces deux solvants.

1° *Obtention de la dihydrazide.* — On mélange 27,5 g de lactone-ester et 38,5, d'une solution d'hydrazine hydratée (50 0/0). Par agitation du mélange et frottement avec une baguette de verre, la dihydrazide commence à cristalliser. Le mélange, chauffé légèrement, est abandonné au repos. Le lendemain les cristaux sont soigneusement essorés et séchés. On obtient aussi 28,5 g (théorie 30,75 g) de cristaux blancs F. 145°.

La solution mère, évaporée à la température ordinaire, laisse déposer 1,5 g des mêmes cristaux; après essorage, le filtrat se présente sous forme d'un liquide ayant l'odeur de lactone-ester.

Les cristaux recristallisés dans l'alcool chaud ou dans l'acétate d'éthyle chaud présentent le même point de fusion (145°).

Ils sont presque insolubles dans l'alcool froid, un peu solubles dans l'alcool chaud, très soluble dans l'acétate d'éthyle chaud, beaucoup moins dans l'acétate d'éthyle froid.

$C_7H_{16}O_2N_4$ Calculé C 41,18 H 7,84 N 27,45 Trouvé C 41,33 H 8,09 N 27,30

2° *Obtention de la monohydrazide.* — Aux 55,8 g de lactone-ester on ajoute 15 g d'hydrazine hydratée, en refroidissant fortement le mélange par de la glace et du sel marin et en agitant. Tout d'abord, le mélange se trouble, puis il redevient limpide et, peu après, laisse déposer quelques cristaux.

Au bout de plusieurs heures, le produit cristallisé est transvasé dans une coupe en verre et abandonné au repos. Le produit cristallin, séché à l'air à poids constant, pèse 65,6 g. Il est traité à de l'éther anhydre, et les cristaux sont essorés. On obtient ainsi 59,1 g de cristaux insolubles dans l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther se présente sous forme d'un liquide à odeur du lactone-ester. Il distille sous 14 mm de pression presque entièrement entre 171° et 174° (4 g) : c'est donc du lactone-ester presque pur.

Les cristaux traités par une petite quantité de l'acétate d'éthyle bouillant, se dissolvent la majeure partie. Le résidu, séparé de la solution chaude et lavé par un peu d'acétate d'éthyle chaud n'est autre que la dihydrazide pure.

Les cristaux F. 79°-80°, précipités de la solution après refroidissement sont ceux de la monohydrazide (V).

$C_6H_{18}O_4N_2$ Calculé C 49,54 H 8,26 N 12,84 Trouvé C 49,35 H 8,50 N 12,91

La solution mère, après évaporation du solvant, a laissé un résidu constitué par de la monohydrazide moins pure. Le rendement en monohydrazide est de 88,9 0/0 du rendement théorique.

Les réactions de Curtius.

Obtention de la lactone-uréthane (VIII). — Aux 21,8 g de la monohydrazide, refroidis par un mélange de glace et de sel marin, on ajoute une solution de 7,5 g de nitrite de sodium dans 10 cm³ d'eau et 1 l d'éther. En prolongeant le refroidissement, on ajoute, goutte à goutte, 11 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Après addition de chaque goutte d'acide chlorhydrique, le ballon de réaction est secoué très énergiquement. Quand tout l'acide chlorhydrique a été versé, le mélange est agité pendant 15 minutes encore.

La solution éthérée est séparée, et le produit traité encore deux fois par 1 l d'éther. Dans la solution éthérée on a ajouté 100 cm³ d'alcool absolu. L'éther puis l'alcool sont d'abord distillés au B.-M. avec une colonne à fractionnement, puis l'alcool au B.-M. bouillant.

Le résidu liquide, dilué par un peu d'éther anhydre, laisse précipiter une petite quantité (0,9 g) d'une poudre blanche qui est du

chlorhydrate d'hydrazine. L'éther est distillé à nouveau et le résidu est soumis à la distillation fractionnée sous vide de 3 mm.

Les fractions suivantes sont obtenues :

1° au-dessous de 175° 3,5 g d'une substance liquide (vraisemblablement le lactono-ester).

3° au-dessus de 175° 6 g d'un produit épais, qui au bout d'un certain temps, cristallise entièrement.

Le ballon à distiller contient comme résidu une quantité appréciable de produit carbonisé.

La fraction (2), recristallisée dans l'acétate d'éthyle, se présente sous forme de longues aiguilles plates F. 73-75°, ayant la composition du lactono-uréthane (VIII).

$C_9H_{13}O_4N$ Calculé C 53,77 H 7,46 N 10,85 Trouvé C 53,51 H 7,70 H 10,90

Obtention de dérivé de l'urée (VII). — Au mélange de 21,8 g de la dihydrazide avec la solution de 15 g. de nitrite de sodium dans 17,5 cm³ d'eau, on ajoute, par petites portions en agitant énergiquement et refroidissant par de la glace et du sel marin, 9 cm³ d'acide acétique à 75 0/0. Bientôt, le mélange commence à se boursoufler en dégageant de l'azote gazeux. Ainsi, l'azide formé réagit avec l'eau, même à basse température avec formation de l'urée (VII). Dès qu'on sort le ballon du mélange réfrigérant, le produit commence à s'échauffer et le dégagement d'azote devient plus abondant.

Le ballon est à nouveau plongé dans le mélange réfrigérant, jusqu'à épuissement de celui-ci, et abandonné ensuite au repos pendant deux jours. Le produit est traité à l'éther et les cristaux formés sont essorés.

La solution éthérée, après distillation de l'éther, laissé comme résidu un peu de liquide et une petite quantité de cristaux. Le P. E. du liquide filtré a prouvé son identité avec le lactono-ester (3,5 g).

La solution aqueuse et les cristaux non dissous dans l'éther sont chauffés à 40-50° jusqu'à évaporation de l'eau et séchés à la température ordinaire jusqu'à poids constant. On obtient ainsi 32,5 g d'un résidu sec. Ce résidu est traité à plusieurs reprises par l'acétate d'étyle bouillant (100 à 150 cm³). Après chaque extraction, la solution est refroidie et les cristaux précipités essorés, le filtrat (solution-mère) servant à l'extraction suivante. On a obtient ainsi lors de la première extraction — 6,6 g ; lors de la 2e — 2 g ; lors de la 3e 0,5 g ; et lors de la 4e 0,2 g ; des mêmes cristaux, — au total 9,3 g du dérivé de l'urée (VII), soit 50 0/0 de la théorie.

Ces cristaux fondent à 125°-127° en donnant un liquide incolore. Chauffé à une température plus élevée, des bulles de vapeur d'alcool se détachent et le liquide brunit légèrement.

$C_{17}H_{32}O_7N_2$ Calculé C 54,26 H 8,51 N 7,45 Trouvé C 54,14 H 8,32 N 7,51

La solution-mère d'acétate d'éthyle contient l'hydrazine, dont la présence peut être prouvée par transformation en un chlorhydrate et identification de ce dernier.

N° 62. — Oxydation des oses par l'acide periodique; par Mme Yvonne KHOUVINE et M. Georges ARRAGON.

(5.3.1941.)

L'oxydation des oses par l'acide periodique montre que les aldoses (pentoses, hexoses, heptose) réagissent sous leur forme linéaire et ne donnent que du formol et de l'acide formique :

$$CH_2OH.(CHOH)_n.CHO + (n+1)\,O = HCHO + (n+1).HCOOH$$

Elle montre aussi que les cétoses réagissent en grande partie sous leur forme linéaire et en faible partie sous leur forme semi-acétalique.

La forme linéaire donne du formol, de l'acide formique et de l'acide glyoxylique :

$$CH_2OH.CO.(CHOH)_n.CH_2OH + (n+1)\,O = 2HCHO + n\,HCOOH + HOOC.CHO + OH_2$$

La forme semi-acétalique donne du formol, de l'acide formique et de l'acide glycolique :

$$CH_2OH\overset{OH}{C}.(CHOH)_n\underset{O}{CH_2} + (n+1)\,O = HCHO + n\,HCOOH + CH_2OH.COOH$$

Enfin, l'acide glyoxylique s'oxyde lentement :

$$HOOC.CHO + O = CO_2 + HCOOH$$

P. Fleury et J. Lange ont étudié l'action de l'acide periodique sur de nombreux corps polyhydroxylés. Ils ont montré notamment que le glucose est transformé en formol et en acide formique :

$$CH_2OH.(CHOH)_4CHO + 5\,O = HCHO + 5\,HCOOH$$

Chaque chaînon semble réagir individuellement. L'oxydation du fructose est beaucoup moins simple et ne peut s'expliquer de la même manière. Elle ne se fait pas avec 5 atomes d'oxygène et ne donne pas 2 molécules de formol. P. Fleury et J. Lange la comparent aux oxydations de la dioxyacétone et de l'acide tartrique qui donnent des corps à deux atomes de carbone :

$$CH_2OH.CO.CH_2OH + O = CH_2OH.COOH + HCHO$$
$$HOOC.CHOH.CHOH.COOH + O = 2HOOC.CHO + OH_2$$

« La réaction principale », disent-ils, « paraît calquée sur celle de la dioxyacétone, en donnant lieu à du formol et probablement à de l'acide glycolique (avec de l'acide formique pour les autres fonctions alcools secondaires); mais à côté de cette réaction, les faits expérimentaux forcent à admettre qu'une partie du lévulose est oxydée sur le type tartrique avec formation probable d'acide glyoxylique ».

Ces conclusions étant surtout hypothétiques, il nous a semblé

nécessaire de reprendre l'oxydation periodique des cétoses pour savoir pourquoi il n'y a pas, en première approximation, plus de 4,5 atomes d'oxygène consommé. Enfin, nous avons voulu identifier et doser les acides à deux atomes de carbone pour établir les formules d'oxydation.

Nous nous sommes d'abord efforcés de rendre la consommation d'oxygène égale à 5 atomes, et nous y sommes aisément parvenus en élevant la température ou en augmentant la concentration de l'acide periodique. Mais il ne faut pas dépasser certaines limites. En effet, à 55° et déjà même à 37°, avec de l'acide periodique 0,75 N préparé avec une solution saturée de periodate de K et SO_4H_2N, on voit, pour le galactose, que la consommation d'oxygène passe en quelques heures de 5 à 8 atomes, tandis que l'acidité diminue et que du CO_2 apparaît. La réaction est trop brutale : on brûle HCOOH en CO_2 et OH_2. Il faut donc pour reconnaître et doser les corps intermédiaires opérer dans des conditions expérimentales assez douces et c'est pourquoi nous avons finalement choisi la température de 20° et une solution d'acide periodique M/10 en O_2, préparé avec le periodate de Ba et ne contenant que des traces de SO_4H_2. Dans ces conditions, le galactose s'oxyde normalement en quelques heures. Les chiffres obtenus ensuite restent constants. Le galactose sert donc, en somme, de témoin supplémentaire à côté du témoin d'acide periodique. L'oxydation du galactose est d'ailleurs identique à celle du glucose et les chiffres que nous avons obtenus concordent parfaitement avec ceux de H. Hérissey, P. Fleury et M. Joly.

Outre l'oxydation des cétoses, nous avons étudié l'oxydation de l'arabinose et du xylose, sans chaîne latérale sur le noyau pyranique, et celle de l'α-glucoheptose qui, au contraire, a une chaîne latérale plus longue que celle des aldohexoses.

Nous donnons ci-dessous notre mode opératoire, les techniques qui nous ont servi et nos résultats sur l'oxydation des cétoses et des aldoses.

Partie expérimentale.

Mode opératoire.

Dans un erlenmeyer de 150 cm³ on met 1/2000e de molécule-gramme d'ose et 50 cm³ d'acide periodique M/10 en O_2. Si l'on veut doser CO_2, on ferme l'erlenmeyer avec un bouchon de caoutchouc muni d'un robinet, on paraffine et l'on fait le vide avec une pompe à huile. La fiole est mise ensuite dans un thermostat réglé à un dixième de degré près à la température choisie pour l'expérience. On prépare autant de fioles qu'on veut étudier de durées d'oxydation et, en outre, des témoins de galactose et d'acide periodique.

Chaque dosage se fait, en général, avec des solutions N/10, sur une prise d'essai de 10 cm³, c'est-à-dire sur 1/10000e de molécule-gramme d'ose. Le nombre des cm³ des solutions N/10 nécessaires pour les titrages exprime ainsi directement le nombre des atomes ou des molécules-grammes des corps dosés, pour une molécule-

gramme d'ose. Les nombres obtenus avec I_2 N/10 sont évidemment à diviser par deux.

Techniques.

Les techniques qui nous ont servi ont été, pour la plupart, mises au point et décrites par P. Fleury et J. Lange. Nous ne donnerons quelques détails que pour celles que nous avons modifiées.

Préparation de la solution IO_4H M/10 en oxygène :

Nous avons d'abord préparé l'acide periodique, comme P. Fleury et J. Lange, avec le periodate de K et SO_4H_2, puis nous l'avons préparé en passant par le periodate de Ba, comme E. L. Jackson et C. S. Hudson. Cette dernière façon de faire permet d'avoir une solution de IO_4H sans sulfate et qui ne contient que des traces de SO_4H_2.

Dosage de l'oxygène consommé par As_2O_3 N/10 bicarbonaté et par I_2 N/10, d'après la méthode de Malaprade. L'oxygène consommé est obtenu par différence entre le témoin d'acide periodique et la solution étudiée. (1 cm³ I_2 N/10 = 1/20000e d'atome.g. d'oxygène).

Dosage du formol par précipitation avec une solution de diméthyldihydrorésorcine (dimédon). Pour que la précipitation soit bonne, il faut, en détruisant l'excès de IO_4H, ne pas mettre trop de CO_3NaH.

Si P est le poids du précipité en mg et p le nombre des mol.-g. de formol par mol.-g. d'ose, on a :

$$p = \frac{P}{292} \times 10$$

Dosage des corps réducteurs totaux par iodomercurimétrie, en recueillant le précipité de Hg réduit dans un tube à centrifuger de 60 cm³, en le lavant et en titrant I_2 en excès dans le tube à centrifuger (1 cm³ I_2 M/10 = 1/20000e de mol.-g. de corps réducteur aldéhydique).

Dosage de l'acidité totale par HOK N/10, en présence de thymolphtaléine (Malaprade) ou par la méthode d'Arragon.

En présence de thymolphtaléine, l'acide periodique est bibasique et l'acide iodique, monobasique, mais la quantité d'acide periodique disparu se calcule aisément par l'oxygène consommé, puisque 1 cm³ I_2 M/10 correspond à 1/2 cm³ HOK N/10.

Si p est le nombre des cm³ de HOK N/10 nécessaires pour neutraliser 10 cm³ d'acide periodique N/10, q le nombre des cm³ de HOK N/10 nécessaires pour neutraliser la solution étudiée, V/2 le nombre des cm³ de HOK N/10 qui correspond à V cm³ de I_2 N/10 et X le nombre des mol.-g. d'acide formé par mol.-g. d'ose, on a :

$$X = \frac{V}{2} - (p - q)$$

Par la méthode de G. Arragon on élimine le periodate et l'iodate à l'état d'iodure et on calcule la quantité de HOK formée pendant cette élimination :

(1) $IO_4H = IO_3H + O$

(2) $IO_4H + 7IK + 3OH_2 = 7HOK + 8I$

(3) $IO_4H + 5IK + 2OH_2 = 5HOK + 6I$

A 10 cm³ des solutions d'acide periodique et d'ose oxydé on ajoute 75 cm³ de ClH N/10 et 5 cm³ de IK à 20 0/0. On titre l'iode libéré par $S_2O_3Na_2$ N/10.

S'il faut pour le témoin d'acide periodique V cm³ de $S_2O_3Na_2$ N/10, $\frac{V \times 7}{8}$ cm³ représente HOK libérée par la réaction (2). S'il faut, pour la solution étudiée Vn cm³ de $S_2O_3Na_2$ N/10, $\frac{V-Vn}{2}$ cm³ représente l'acide iodique formé par la réaction (1), et si l'on appelle p le nombre de cm³ de HOK N/10 correspondant à cet acide on a :

$$p = \frac{V - V_n}{2} \times 5$$

Enfin $\frac{V-Vn}{2} \times 6$ représente l'acide iodique en iode et sert à calculer l'excès d'acide periodique q en cm³ de HOK N/10 :

$$q = \left[V_n - \frac{V - V_n}{2} \times 6 \right] 7/8$$

Après avoir titré par $S_2O_3Na_2$, on neutralise par HOK N/10, en présence de phénolphtaléine.

Si l'on a n cm³ pour le témoin, N cm³ pour la solution étudiée, l'acidité X produite pendant l'oxydation est en mol.-g. d'acide par mol.-g. d'ose :

$$X = (p + q + N - n)$$

Dosage de l'acide formique : On élimine l'excès d'acide periodique et l'acide iodique en ajoutant, à 20 cm³ de solution étudiée, 15 cm³ d'eau de baryte 0,3 n, en présence de phénolphtaléine. On agite et on sépare le précipité par centrifugation. On prélève 30 cm³ du liquide surnageant, on l'acidifie par SO_4H_2 et on fait un entraînement par la vapeur d'eau. On recueille 3 fois 200 cm³ de distillat et on neutralise par HOK N/10 en présence de phénolphtaléine. Le 3e distillat étant neutralisé par 0,2 — 0,3 cm³ de HOK N/10, on peut croire que tout l'acide volatil a été entraîné.

Soient x le nombre de HOK N/10 nécessaire pour neutraliser les 30/35 de la prise d'essai (20 cm³), X le nombre de mol.-g. d'acide par mol.-g. d'ose, on a :

$$X = \frac{x \times 35}{30 \times 2}$$

Cette technique donne directement la quantité d'acide volatil produit et peut remplacer la méthode manganimétrique, longue et délicate, qui ne donne l'acide formique que par différence entre le « bloc formol-formique » et le formol-dimédon.

Nous avons caractérisé l'acide formique par la réduction de NO_3Ag, par la décoloration du bleu de méthylène en présence de bisulfite de sodium et par la formation de chlorure et de sulfate mercureux à partir des sels mercuriques correspondants (G. Denigès).

Dosage de CO_2 ; On extrait les gaz, on les recueille dans une ampoule fermée par 2 robinets, on rince plusieurs fois avec N_2 pur, et on fait les analyses avec l'appareil Plantefol.

Précipitation de l'acide glyoxylique par l'acétophénone après recherche de cet acide par la coloration violette qu'il donne avec le tryptophane.

Précipitation de l'acide glycolique par la baryte après recherche de cet acide par la réaction colorée d'Elgrüve.

1° Oxydation des cétoses.

Le tableau I résume les expériences que nous avons faites pour augmenter la consommation d'oxygène par les cétoses, et la rendre, comme pour les aldoses, égale à 5 atomes. Ces expériences ont été faites dans les conditions de P. Fleury et de J. Lange, en ajoutant 5 cm³ de solution d'ose à 1 0/0 à 50 cm³ d'acide periodique M/10 en O_2 préparé avec le periodate de K et SO_4H_2N.

A 18, 25 et 37° la consommation d'oxygène des cétoses n'atteint pas 5 atomes, tandis qu'à 55° elle l'égale ou même la dépasse un peu. De plus, si on compare les deux dosages de formol, on voit que le formol-dimédon est inférieur au formol-iodo-mercurimétrique au début des expériences, à 18, 25 et 37° et que ces deux formols deviennent égaux à la fin des expériences. A 55°, les deux formols sont, au contraire, égaux dès le début. Il y a donc décomposition

Tableau I.

Action de la température sur l'oxydation des cétoses.

		α-*d*-Galactose (1 mol.-g.)			β-*d*-Fructose (1 mol.-g.)				α-*l*-Sorbose (1 mol.-g.)				α-*d*-Tagatose (1 mol.-g.)			
Température d'oxydation		18°	25°	55°	18°	25°	37°	55°	18°	25°	37°	55°	18°	25°	37°	55°
Oxygène consommé. (atomes-g.)	1/2 h.				4.0		4.0		4.2		4.0		4.1		4.1	
	1 h.	4.6	4.8	5.0	3.9		4.0	4.3	4.0		4.1	4.5	4.0		4.1	4.5
	6 h.	4.8			4.0	4.4	4.5	4.9	4.2	4.5	4.6	4.9	4.2	4.5	4.6	5.0
	24 h.	5.0			4.6		4.6		4.6		4.7					
	48 h.	5.0			4.7		4.6		4.6		4.7		4.6		4.6	
	3-4 j.	5.0	5.0	5.0		4.4		5.3		4.7		5.1	4.7	4.7	4.7	5.3
Formol-iodo mercurimétrique (mol. g.)	6 h.	1.0	1.0	0.9		2.0		1.9		2.1	1.8	1.7		2.0		1.7
	3 j.	1.1	1.0	1.0		1.8		1.7		1.8	1.8	1.7		1.7		1.8
Formol dimédon (mol. g.)	6 h.	1.0	1.0	0.9		1.6		1.8		1.6	1.6	1.6		1.6		1.8
	3 j.	0.9	1.0	1.0		1.8		1.8		1.8	1.6	1.7		1.7		1.8

Tableau II.

Oxydation des cétohexoses à 20°.

	α-*d*-Galactose (1 mol.-g.)							β-*d*-Fructose (1 mol.-g.)							α-*l*-Sorbose (1 mol.-g.)							α-d-Tagatose (1 mol.-g.)						
Durée de l'oxydation.	1 h.	2 h.	3 h.	15 h.	24 h.	40 h.	3-4 j.	1 h.	2 h.	3 h.	15 h.	24 h.	40 h.	3-4 j.	1 h.	2 h.	3 h.	15 h.	24 h.	40 h.	3-4 j.	1 h.	2 h.	3 h.	15 h.	24 h.	40 h.	3-4 j.
Oxygène consommé (atomes-g.)	4.5	4.6	4.8	5.0	5.0	4.9	5.0	4.0	4.1	4.2	4.7	4.7	4.7	4.9	4.2	4.1	4.1	4.8	4.8	4.9	4.9	4.1	4.0	4.1	4.7	4.7	4.8	4.9
Réducteur total (mol.-g.)	0.9	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0	1.1	2.3	2.3	2.4	1.9	1.8		1.8	2.2	2.4	2.3	1.8	1.7	1.7	1.8	2.4	2.5	2.4	1.7	1.8	1.8	1.8
Formol (mol.-g.)	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	1	1.5	1.3	1.4		1.8		1.8	1.6	1.6	1.6		1.6	1.6	1.8	1.6	1.5	1.6		1.8	1.8	1.8
Différence	0	0.1	0.1	0.2	0.1	0	0.1	0.7	1.0	1.0		0.0		0.0	0.6	0.8	0.7		0.1	0.1	0.0	0.8	1.0	0.8		0.0	0.0	0.0
Acides totaux (thymolphtaléne) (mol.-g.)	4.6	4.6	4.8		5.0		5.0	3.0	3.1	3.2		3.1		3.1	3.0	3.2	3.2	3.2	3.1	3.2	3.1	3.1		3.1		3.1		3.0
Acides totaux (IK + ClH)				4.6	4.9	5.0	5.0	3.1	2.9	2.9		2.9		3.1	2.9	3.0	3.0	3.0	3.1	3.1	3.0	3.1	3.2		3.1		3.2	3.1
Acides volatils (mol.-g.)	4.5	4.5	4.6	4.6	5.0	4.7	4.9	2.3	2.4	2.3	2.7	2.8	3.1	3.0	2.3		2.3		2.8		3.0	2.3	2.2	2.2	2.7	3.2	2.9	3.0
Différence	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.3	0.0	0.7	0.5	0.6		0.2		0.1	0.5	0.2	0.7	0.2	0.3	0.1	0.0	0.8	1.0	0.9	0.4	0.1	0.3	0.1
					0.1		0.1	0.8	0.7	0.9		0.1			0.7		0.9				0.1							0.0
CO_2 (mol.-g.)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.37	0.41	0.77	0.76	0.07	0.08	0.12	0.63	0.74	0.70	0.77	0.05	0.07	0.09	0.42	0.60	0.80	0.80
Bilans de C expérimentaux							6.1							5.75							5.76							5.79
Bilans théoriques							6.00							6.00							6.00							6.00

lente à basse température de corps intermédiaires et décomposition rapide à température plus élevée.

C'est à 20° que la mise en évidence et la recherche des corps intermédiaires se font le mieux. Le tableau II résume les résultats de nos recherches sur les cétohexoses en solution à 1/2000 dans IO_4H M/10 en O_2, préparé avec le periodate de Ba.

L'oxydation des cétohexoses montre que :

1) La consommation d'oxygène augmente avec la durée de l'expérience. Elle atteint rapidement 4 atomes (en 4 h.), s'approche ensuite de 5, mais ne les atteint pas.

2) Il y a toujours moins de 2 molécules de formol, alors qu'au début il y a toujours plus de 2 molécules de corps réducteurs totaux et qu'il y en a environ 2 à la fin de l'oxydation.

3) Il y a 3 molécules d'acides totaux, mais il n'y a que 2 molécules d'acide volatil (HCOOH) au début et près de 3 à la fin de l'oxydation.

4) Il se dégage lentement 0,8 molécule de CO_2.

L'augmentation de O_2 et de HCOOH, la production de CO_2 et la diminution de la différence entre les corps qui titrent par iodomercurimétrie et le formol s'expliquent par l'oxydation lente en CO_2 et HCOOH d'une substance réductrice. Or, P. Fleury et G. Bon-Bernatets ont montré que l'oxydation de l'acide tartrique se fait en donnant de l'acide glyoxylique, lequel s'oxyde ensuite en CO_2 et HCOOH.

Nous avons pensé que l'oxydation des cétoses pouvait, elle aussi, se faire par l'intermédiaire de l'acide glyoxylique et nous avons recherché cet acide. Nous avons obtenu avec une solution de tryptophane, en milieu sulfurique, l'anneau violet qui caractérise l'acide glyoxylique et nous avons également fait la réaction de J. Bougault avec l'acétophénone en suivant la technique d'extraction et de précipitation de P. Fleury et de J. Lange, mais après avoir éliminé la plus grande partie de IO_4H et de IO_3H par $Ba(OH)_2$. Le produit que nous avons ainsi préparé fond à + 132° au bloc Maquenne, comme un échantillon provenant de l'acide glyoxylique lui-même.

La quantité d'acide glyoxylique se calcule, soit par le CO_2 final, soit par la différence entre les deux dosages de réducteurs au début de l'expérience. Or, on voit d'après le tableau II que ces chiffres concordent bien et qu'il y a environ 0,8 mol.-g. d'acide glyoxylique par mol.-g. d'ose. Mais l'acide glyoxylique n'est pas le seul corps intermédiaire de l'oxydation periodique des cétoses. Il faut, en effet, supposer qu'il se forme un corps qui ne s'oxyde pas au cours des expériences, puisque la consommation d'oxygène n'atteint jamais 5, comme pour le galactose. De plus, les bilans de carbone expérimentaux sont toujours inférieurs aux bilans théoriques et indiquent que 0,2 mol.-g. échappe au dosage. Comme la réaction d'Elgrüve est toujours positive, nous pensons que ce corps intermédiaire recherché est l'acide glycolique. Nous avons vainement tenté de l'extraire et d'en faire du glycolate de baryum : les solutions en contiennent trop peu.

Le tableau III résume nos expériences sur les cétoheptoses à 20°. Elles ont été faites avec 1/2000e de mol.-g. d'ose dans 50 cm^3 IO_4H M/10 en O_2, préparé avec le periodate de Ba.

Nous avons fait les mêmes dosages que pour les cétohexoses.

TABLEAU III.

Oxydation des cétoheptoses à 20°

	α-*d*-Glucoheptulose (1 mol.-g.)					Mannocétoheptose (1 mol.-g.)					Perséulose anhydre (1 mol.-g.)				
Durée de l'oxydation...	1 h.	3 h.	5 h.	24 h.	3-4 j.	1 h.	3 h.	5 h.	24 h.	3-4 j.	1 h.	3 h.	5 h.	24 h.	3-4 j.
Oxygène consommé... (atomes-g.)	5.2	5.4	5.7	5.8	5.9	4.9	5.1	5.7	5.9	5.9	5.2	5.2	5.8	5.9	6
Réducteur total (mol.-g.).	2.5	2.3	2.0	2.1	2.0	2.1	2.4	2.0	1.9	1.9	2.3	2.4	2.2	1.8	1.7
Formol..... (mol.-g.)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.6	1.7	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.6	1.6
Différence...	0.7	0.5	0.2	0.3	0.2	0.5	0.7	0.1	0.0	0.0	0.5	0.5	0.3	0.2	0.1
Acides totaux (IK+ClH).... (mol.-g.)	4.0	4.0		3.8	4.0	3.9	3.9	4.5	3.7	4.0	4.3	4.1	4.2	4.2	4.3
Acide volatil. (mol.-g.)	3.1	3.2	3.5	3.9	4.0	3.1	3.1	3.5	4.0	4.0	3.2	3.2	3.6	4.1	4.1
Différence...	0.9	0.8		0.1	0.0	0.8	0.8	1.0		0.0	1.1	0.9	0.6	0.1	0.2
CO_2 (mol.-g.).	0.09	0.15	0.50	0.56	0.72	0.05	0.09	0.12	0.55	0.74	0.14	0.18	0.18	0.55	0.65
Bilans de carbone expérimentaux....					6.72					6.73					6.65
Bilans théoriques.....					7.00					7.00					7.00

On voit que l'oxydation des cétoheptoses s'explique, comme celle des cétohexoses, par la formation d'un corps intermédiaire qui s'oxyde lentement. Nous avons pu déceler et caractériser l'acide glyoxylique. D'après les différences entre les acidités totale et volatile du début, et d'après le CO_2 final, on voit qu'il se forme 0,8-0,9 mol.-g. d'acide glyoxylique par mol.-g. d'ose. Avec les cétoheptoses, et pour les mêmes raisons que pour les cétohexoses, nous sommes obligés de supposer qu'il se forme un peu d'acide glycolique, mais il s'en forme probablement moins qu'avec les cétohexoses, car le formol-dimédon (1,9) est presque égal au chiffre théorique (2). Bien que la réaction d'Elgrüve soit toujours forte ment positive, il n'est pas possible d'isoler le glycolate de Ba.

2° OXYDATION DES ALDOSES.

Le tableau IV résume quelques expériences que nous avons faites sur l'arabinose, le xylose et l'α-*d*-glucoheptose dans les mêmes conditions que pour les autres oses.

L'oxydation des aldopentoses est en tous points semblable à celle des aldohexoses. On ne peut déceler de corps intermédiaires. L'oxydation de l'α-*d*-glucoheptose est, au contraire, légèrement différente et doit être déjà trop brutale à 20°. Il y a, en effet, libération de traces d'iode dès le début de l'expérience et dégagement de CO_2. Enfin, la consommation d'oxygène dépasse la consommation

TABLEAU IV.

Oxydation des aldoses à 20°.

	β-*l*-Arabinose (1 mol.-g.)		α-*d*-Xylose (1 mol.-g.)		α-*d*-Glucoheptose (1 mol.-g.)						
Durée de l'oxydation	5 h.	3 j.	5 h.	3 j.	1 h.	3 h.	5 h.	15 h.	24 h.	40 h.	3-4 j.
Oxygène consommé (atomes-g.)	4.1	4.0	4.1	4.0	5.8	5.9	6.4		6.2		6.4
Réducteur total (mol.-g.)	1.0	0.9	1.0	1.0	1.5	1.4	1.0	1.2		1.0	1.1
Formol (mol.-g.)		0.9		0 9	1.0	0.9	0.9	1.0		1.0	0.9
Différence		0.0		0.1	0.5	0.5	0.1	0.2		0.0	0.1
Acides totaux (IK + ClH) (mol.-g.)	4.2	4.0	4.1	3.9	5.0		5.5		5.7		6.0
Acides volatils (mol.-g.)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.6	5.7	5.2		5.8		5.8
Différence	0.2	0.0	0.1	-0.1	0.4		0.3		-0.1		0.2
CO_2 (mol.-g.)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.09		0.35		0.53
Bilans de C expérimentaux		4.90		5.00							7.43
Bilans théoriques		5.00		5.00							7.00

théorique et le bilan de carbone expérimental est nettement supérieur au bilan théorique. Il doit y avoir, comme pour le galactose dans IO_4H 0,35 N à 37 ou 55°, des décompositions secondaires. En première approximation cependant, on peut dire que l'heptose s'oxyde comme les autres aldoses.

CONCLUSIONS.

De ces diverses oxydations on peut conclure que les aldoses en solution periodique réagissent sous leur forme linéaire.

L'équation de P. Fleury et J. Lange est valable aussi bien pour les pentoses que pour les hexoses ou les heptoses et peut être généralisée :

$$CH_2OH(CHO)_nCHO + (n + 1)O = HCHO + (n + 1)HCOOH$$

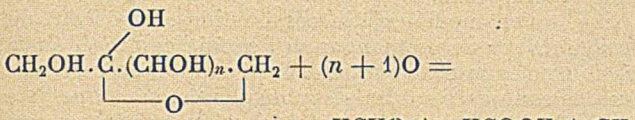
L'absence de chaîne latérale sur le noyau pyranique ou l'allongement de cette chaîne ne modifie en rien la marche de l'oxydation. L'aldose est entièrement et rapidement transformé en chaîne droite. Il est impossible, en outre, même dans les conditions douces que nous avons choisies de mettre en évidence des corps intermédiaires à plusieurs atomes de carbone. Avec les cétoses, au contraire, cela devient possible. L'acide periodique les oxyde en donnant de l'acide glyoxylique ct de l'acide glycolique. Par analogie avec l'oxydation de l'acide tartrique, nous pensons que l'acide glyoxylique provient du groupe carbonyle et de la fonction alcoolique secondaire voisine. Les fonctions alcooliques primaires donnent du formol, et les autres fonctions alcooliques secondaires, de l'acide formique. Quant à l'acide glycolique, il semble être le témoin de la faible partie du cétose qui reste sous forme semi-acétalique et doit provenir des carbones 1 et 2.

L'oxydation des cétoses peut être formulée ainsi :

1) Réaction principale : (sur 0,8 mol.-g. environ).

$$CH_2OH.CO.(CHOH)_n.CH_2OH + (n+1)O = 2HCHO + nHCOOH + HOOC.CHO + OH_2$$

Réaction secondaire : (sur 0,2 mol.-g. environ).



$$CH_2OH.C.(CHOH)_n.CH_2 + (n+1)O = HCHO + nHCOOH + CH_2OH.COOH$$

2) Oxydation lente de l'acide glyoxylique (sur 0,8 mol.-g. environ).

$$HOOC.CHO + O = CO_2 + HCOOH$$

Les hypothèses de P. Fleury et J. Lange que nous rappelions au début de ce mémoire peuvent donc être retenues, mais c'est l'oxydation glyoxylique et non l'oxydation glycolique qui est de beaucoup la plus importante.

BIBLIOGRAPHIE.

ARRAGON, *C. R.*, 1940, 211. 558.
BOUGAULT, *C. R.*, 1909, 148, 1270.
DENIGES. Précis de Chimie analytique, Maloine, Paris, 1931.
ELGRÜVE, *Zeit. anal. Chem.*, 1932, 89, 121.
FLEURY et BON-BERNATETS, *J. Pharm. Chim.*, 1936, 23, 8e série, 85.
FLEURY et LANGE, *J. Pharm. Chim.*, 1933, 17, 8e série, 196, 313, 409.
H. HÉRISSEY, P. FLEURY et M. JOLY, *Pharm. Chim.*, 1934, 20, 8e série, 149.
JACKSON et HUDSON, *J. Am. Chem Soc.*, 1937, 59, 994.
MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 43, 833.

(Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris, Service de Biochimie).

N° 63. — Recherche et dosage des éléments autres que C,H,N et O dans les substances organiques; par M. Marcel DELÉPINE.

(8.5.1941.)

En chauffant une matière organique avec du manganite de potassium, on la brûle grâce à l'oxygène du manganite supérieur au degré OMn, tandis que les éléments tels que Cl, Br, S, P, etc., sont fixés par l'alcali. On peut ainsi, en quelques instants, reconnaître ces éléments; par une adaptation convenable, ce même manganite peut servir à des dosages.

Le point de départ de ce travail remonte au souvenir d'expériences faites au laboratoire de Léon Prunier qui fut mon premier maître.

Prunier (1) avait proposé de doser le soufre et même le carbone des substances organiques en les brûlant avec du permanganate de potassium dans un tube à combustion. Lorsqu'on pratique cette méthode, on assiste à de fréquents emballements par suite du départ brusque de l'oxygène.

J'ai alors pensé qu'on modérerait la combustion en ajoutant du carbonate de sodium sec au permanganate; en fait, ce procédé m'a servi maintes fois pour doser le soufre et le phosphore lors de mes recherches sur les composés sulfurés et phosphorés, sans que j'aie rien publié à ce sujet. On trouvera toutefois des détails, notamment, dans une thèse de M. Compin intitulée : « sur les thiosulfocarbamates « et les xanthates de nickel et de cobalt » (Paris, Ecole supérieure de Pharmacie, 1919). Plusieurs autres collaborateurs s'en sont servis avec fruit.

En gros, la marche de l'opération est celle des dosages d'halogène par la chaux. Avec un peu de soin, on dose même le soufre de substances relativement volatiles comme le sulfure d'éthylène monomère et ses homologues (2).

S'il y a du chlore comme dans un chlorosulfocyanate, tel que $C_3H_6Cl(SCN)$, ou dans le chloroxy-sulfure de carbone $C_2S_2OCl_2$, etc., (2), (3), on dose en même temps l'halogène avec de bons résultats.

Finalement, j'ai pensé à substituer le manganite de potassium au mélange de permanganate et de carbonate dont il est question plus haut. Cette matière, bien que mal définie, brûle la matière organique convenablement, grâce à son oxygène disponible, tandis que les éléments acides comme Cl, Br, I, S, Se, As, P sont fixés par l'alcali. Il n'y a pas de doute que F, Te, B, Si seraient retenus de la même façon. S'il y a des métaux, ils restent sous forme d'oxydes, sauf dans le cas du mercure qui se volatilise.

Je donnerai d'abord un aperçu sur le manganite, puis sur son emploi pour la recherche qualitative et pour le dosage des éléments.

Manganite de potassium. — Lors des oxydations des matières organiques par le permanganate de potassium en milieu neutre, on obtient un précipité qualifié ordinairement de bioxyde de manganèse. En réalité, on sait qu'il s'agit d'un manganite de potassium non défini, comportant une certaine proportion d'oxyde de manganèse-II, auquel revient une formule globale telle que :

$$(O_2Mn)_n,\ (OMn)_p,\ (O_2K)_q,\ (OH_2)_r$$

Un moyen simple de se procurer un produit adéquat, c'est de réduire le permanganate de potassium par l'alcool. On peut procéder ainsi : on prend 100 g de MnO_4K pur qu'on dissout dans un litre et demi d'eau; on fait bouillir et on ajoute de l'alcool pur

(1) L. Prunier, *C. R. Ac. Sc.*, 1889, 109, 904.

(2) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1920, 27, 740; M. Delépine et P. Jaffeux, *Ibid.*, 1921, 29, 136.

(3) M. Delépine, L. Labro et Mlle F. Lange, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1935, 2, 1980.

par petites fractions en remuant (30-40 cm³), jusqu'à ce que le liquide soit décoloré; il faut presque une heure. On essore soigneusement et lave en deux ou trois fois avec 500 cm³ d'eau chaude; cette quantité laisse une proportion d'alcali convenable. On extrait le gâteau de manganite, on le sèche à 100° d'abord, on le fragmente, puis on le porte à 220-250° dans une étuve ou un four électrique (l'étuve à gaz risquerait de le souiller d'acide sulfurique). On constate que le produit séché à 250° ne change guère de poids à 300°. On le passe aux tamis 20, puis 40 et on le conserve en flacons bien bouchés.

Un manganite séché a 250°, ainsi préparé, possède une composition centésimale se rapprochant de :

O_2Mn.... 72-76 OMn.... 10-13 HOK.... 7-10 OH_2.... quelques centièmes

L'oxygène disponible dans 75 0/0 de bioxyde par transformation en protoxyde correspond à celui de 68,6 0/0 d'oxyde de cuivre réduit à l'état de métal; en gros, le manganite possède un pouvoir oxydant égal aux deux tiers de celui de l'oxyde de cuivre : un gramme contient 0 g. 13 d'oxygène disponible avec 0 g. 10 de potasse. Comme la substance qui consommerait le plus d'oxygène pour brûler (méthane) en exige 4 fois son poids, on voit qu'avec 30 fois le poids manganite par rapport à la matière organique, on doit pourvoir à tous les cas de combustion, puisque des métalloïdes comme S, P, As exigent beaucoup moins d'oxygène et que les halogènes n'en demandent point.

Recherches qualitatives. — On prend, par exemple, 1 g. de manganite que l'on divise grossièrement en 0 g. 7 et 0 g. 3. On mêle sur un papier les 0 g. 7 avec 0 g. 02 à 0 g. 05 de substance broyée et on verse le mélange dans un tube à essai de 1 cm. au plus de diamètre extérieur; on verse par dessus le reste du manganite. On chauffe le tube sur un bec Bunsen en le tenant fortement incliné, en commençant par la partie supérieure et on descend progressivement le tube dans la flamme en lui imprimant un mouvement de rotation jusqu'à ce que les différentes parties soient portées au petit rouge. S'il y a du mercure, celui-ci se volatilise avec de l'eau dans les parties froides du tube, où on le reconnaît aisément à la loupe.

Après refroidissement, on verse la masse dans une fiole conique sans s'occuper des parcelles restées adhérentes ; on les retrouvera plus tard, si besoin est. Dans la fiole, on verse 10 cm³ d'eau et on fait bouillir quelques instants ; on décante la partie claire et on en filtre 5-6 cm³ qui pourront servir à la recherche des éléments ; des prélèvements de l'ordre de 1 cm³ sont suffisants dans la plupart des cas. Il n'y a qu'à se reporter aux manuels. On peut cependant indiquer une marche à suivre :

Acidifier par NO_3H, ajouter du nitrate d'argent : un précipité signale Cl,Br,I. Si NH_3 dissout tout, absence d'iodure ; chercher séparément Cl, Br par le réactif de Villiers, la fluorescéine, le réactif de Denigès, etc. ; si NH_3 laisse un résidu : chercher I par le nitrite de sodium. S'il n'y a pas de précipité, la même prise peut servir pour chercher l'acide sulfurique par l'azotate de baryum.

Acidifier une autre prise par NO_3H. — Si Cl_2Ba précipité : soufre. Si le molybdate précipite : phosphore, éventuellement arsenic qu'on vérifiera par le réactif de Bougault

Acidifier largement une prise par ClH et faire bouillir; ajouter du sulfate d'hydrazine; chauffer; s'il y a un précipité rouge : sélénium.

L'oxyde de manganèse resté indissous est accompagné d'oxydes métalliques; tous ces oxydes peuvent retenir éventuellement le phosphore et l'arsenic. On dissout donc le résidu de la filtration dans ClH en terminant avec quelques grains d'acide oxalique, si on pense à l'arsenic qui doit être cherché en milieu chlorhydrique par le réactif hypophosphoreux de Bougault — ou bien dans l'acide nitrique avec adjonction d'acide oxalique, si on veut chercher le phosphore par le molybdate; la solution obtenue sera jointe à ce qui reste du filtrat primitif. Ces solutions chlorhydriques ou nitriques contiennent naturellement les métaux, et certains métalloïdes, si l'on a affaire à des substances organiques, telles que le plomb-tétréthyle, les composés de bismuth, d'étain, d'antimoine, etc. On cherchera ces éléments par des méthodes appropriées.

Dosages. — Le résultat qualitatif obtenu, il est évident que si l'on a des corps tels que le bismuth, l'étain, le cuivre, le plomb, le fer, etc., il sera plus simple de recourir aux méthodes déjà connues de destruction immédiate, sulfurique, nitrique, voire même perchlorique, où à la simple calcination, mais pour les halogènes, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le sélénium, on pourra effectuer le dosage avec le manganite même.

On opère sensiblement comme dans les dosages d'halogènes par la chaux vive, avec un tube de verre de 1 cm. de diamètre intérieur et de 40 cm de long; ce tube sera en verre épais, fermé à un bout et chauffé sur une grille. On place au fond du tube 0 g. 5 à 1 g. de manganite, puis on verse par dessus le mélange bien broyé de 0 g. 3 de matière avec 6-7 g de manganite, de manière qu'il occupe 20 à 25 cm.; on rince le mortier qui a servi au mélange avec 3 ou 4 portions successives de 1 g de manganite qu'on met en avant du précédent.

Ceci étant, on a eu soin de ménager un espace libre au-dessus du manganite, soit en tapant le tube sur une table, soit mieux encore en ayant mis à l'intérieur avant le remplissage une baguette de verre de 6 mm de diamètre munie d'un crochet, un peu moins longue que le tube; on la retire doucement en tournant, le tube étant à peine incliné; elle laisse un vide qui permet ultérieurement la circulation facile des gaz et vapeurs formées au cours de la combustion.

Le tube placé dans la gouttière de la grille à combustion est chauffé en avant par un bec au rouge visible; on allume aussi le bec voisin du fond du tube et règle les allumages successifs d'avant en arrière pour que chaque bec ne soit ouvert que lorsque la portion antérieure de la grille est au rouge bien visible. Il faut environ 3/4 d'heure. Il n'est pas rare de constater une ignition au moment où la tranche chaude se trouve portée à une température convenable.

Après refroidissement, le contenu du tube est tranvasé dans

100 cm³ d'eau environ et rincé à plusieurs reprises. Les chlorure, bromure, iodure, sulfate, passent en solution et s'y retrouvent à l'état de sel alcalin; on ne saurait en dire autant des phosphates et arséniates qui se trouvent partiellement à l'état de sel de manganèse.

Dans le premier cas, on sépare la partie claire d'avec la bouillie d'oxyde de manganèse, on la filtre et on l'épuise méthodiquement par de petites quantités d'eau très chaude jusqu'à ce que le filtrat ne contienne plus l'élément visé. Ou bien, comme me l'a indiqué M. Guillaumin dans une note privée, on transvase le tout dans une fiole de 250 cm³; on ajuste à froid et filtre 200 cm³ de liquide en repassant les premières portions; tenant compte du volume de manganite à raison de 4 cm³ pour 10 g., on peut estimer sans grande erreur que les 200 cm³ correspondent à 200/246 du total (si on a pris 10 g de manganite). Cette dernière façon de procéder est beaucoup plus commode.

Soufre. — Il ne reste plus qu'à doser le soufre ou les halogènes dans le liquide filtré. En ce qui concerne le sulfate de baryum, il est bon de laisser la presque totalité au fond du vase à précipiter et de le faire bouillir avec quelques cm³ d'acide chlorhydrique (pour enlever le manganèse éventuel), d'étendre d'eau, de décanter et de répéter encore une fois avant de faire passer le sulfate de baryum sur le filtre. Analyses faites sur : sulfure de tétraméthylthiuram $C_6H_{12}N_2S_3$; mercaptobenzothiazol $C_7H_5NS_2$; sur sulfure de triphénylphosphine $C_{18}H_{15}SP$.

Halogènes. — Pour les dosages d'halogènes, il n'y a rien de spécial. D'après M. Guillaumin, on peut même utiliser le titrage volumétrique selon Charpentier-Volhard. Je préfère les analyses par pesée. Analyses faites sur dichlorobenzène, dichloronitrobenzène, dibromobenzène.

Sélénium. — Un essai a été fait sur ma demande, par M. Jacques, avec le composé $(C_6H_5)_2SeBr_2$. Le filtrat (200/250, selon Guillaumin) a été additionné de 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et mis à bouillir une demi-heure. On a ajouté 2 g de sulfate d'hydrazine et fait digérer longuement au B.-M.; on a filtré sur Gooch taré; vérification ayant été préalablement faite que le filtrat ne précipitait plus par une nouvelle digestion après addition d'acide chlorhydrique et de sulfate d'hydrazine. Trouvé, Se : 20.0 au lieu de 20.1. — Cette même substance a donné Br, 40.2 au lieu de 40.6.

Arsenic. — Dans ce cas, le manganite est dissous à chaud au moyen d'acide sulfurique (10 cm³) dilué au tiers, auquel on ajoute peu à peu de l'acide oxalique pour tout dissoudre. L'arsenic est amené à l'état d'arséniate par du permanganate jusqu'à coloration rose qu'on fait disparaître par une trace d'acide oxalique. On y dose ensuite l'arsenic en le réduisant à l'état d'arsénite par l'iodure de potassium, selon Fleury, etc. On peut se dispenser de l'oxydation au permanganate.

M. Compagnon a ainsi fait au laboratoire nombre de dosages convenables sur le stovarsol; M. Guillaumin m'en a communiqué d'autres également bons sur l'acide chloronitro-phénylarsinique.

Phosphore. — Tout le phosphore ne passe pas en solution si on se contente d'épuisements à l'eau; une certaine partie reste sous

forme de phosphate de manganèse. On doit donc tout dissoudre au moyen d'acide nitrique étendu de 4 volumes d'eau environ, avec addition progressive d'acide oxalique cristallisé; on termine par une ébullition qui détruit l'acide oxalique en excès, son oxydation étant ici favorisée par la présence de manganèse.

Le liquide amené à environ 200 cm^3 est alors précipité par le molybdate d'ammoniaque suivant les précautions indiquées dans les traités, mais une seule précipitation ne suffit pas; il y a une surcharge notable en raison de la présence de manganèse. Il a semblé bon d'opérer de la façon suivante : on laisse bien déposer ce premier précipité de molybdate et passe la liqueur claire sur un filtre en entraînant le moins possible de phosphomolybdate; on reprend et lave le précipité par la solution acide nitrique-nitrate d'ammonium recommandée, toujours en laissant bien déposer avant de filtrer. Le molybdate resté sur filtre est alors traité par une solution alcaline diluée faite au moment même avec de la potasse solide (pour éviter la présence de silice qui existe dans les solutions). La liqueur alcaline filtrée est reçue sur le molybdate; celui-ci se dissout en laissant des flocons d'oxyde de manganèse; on augmente encore leur insolubilité en ajoutant une solution de brome (dans le bromure de potassium); on chauffe sur un bain-marie et sépare ensuite le peroxyde de manganèse par filtration; on ajoute 8 à 10 g de nitrate d'ammonium en 30 cm^3 d'eau; on précipite de nouveau à l'état de phosphomolybdate d'ammonium par l'acide nitrique, en ayant soin d'adjoindre quelques cm^3 de liqueur molybdique; le précipité nouveau est séparé puis dissous dans l'ammoniaque; la liqueur est enfin dosée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Cette marche à suivre plutôt ennuyeuse est d'ailleurs à peu près celle que Treadwall d'après Woy décrit dans son ouvrage (4); en l'appliquant, M. Chéritat, dans mon laboratoire, a obtenu de bons résultats.

Mercure. — J'ai aussi effectué de bons dosages du mercure et du chlore dans le mercure chloréthyle $Cl.Hg.C_2H_5$.

Pour résumer : il est certain que par l'emploi du manganite de potassium, on peut rechercher les éléments, tels que Cl, Br, I, S, Se, As, P, Hg, etc., par une manipulation qui ne comporte qu'un seul réactif de départ et cela sans danger, avec rapidité. Des essais confiés à des débutants le confirment. Le même réactif peut servir avec efficacité et précision aux dosages; mais il va sans dire que les éléments étant connus par la recherche préalable, d'autres méthodes plus particulières pour les doser peuvent leur être appliquées. En tous cas, pour nombre d'éléments, on peut éviter d'employer la méthode de Carius, relativement dangereuse.

(4) Treadwell, *Chimie analytique.* Trad. franç. de 1912, 2, 405.

N° 64. — Obtention des vanadates de lithium par voie humide ; par E. CARRIERE et H. GUITER.

(1.2.1940.)

Nous nous sommes proposés d'étudier en fonction du p_H du milieu liquide dans lequel ils prennent naissance, la formation des vanadates de lithium de formule générale $V_2O_5, p\,Li_2O$.

Nous avons placé dans 18 béchers 25 cm³ d'une solution de métavanadate de lithium, contenant $\frac{8}{1000}$ de molécule-gramme, obtenue par action de quantités pesées de vanadate d'ammonium et de lithine.

Nous avons fait varier le p_H en additionnant chacun des béchers d'acide chlorhydrique, d'acide acétique ou de lithine.

Voici quels sont les p_H obtenus dans les divers essais :

cm³ HClN	p_H	cm³ LiOHN	p_H	cm³ CH_3CH_2H	p_H
6 cm³	3,7	1 cm³	8,5	pur	
5	3,7	4	9,1	10 cm³	3,7
4	4,4	8	9,3	1 cm³	4
3	6,2	12	9,6		
2	6,4	16	9,8	normal	
1	6,6	20	10	1 cm³	6,7
0	7,3	24	10,4		
		32	111		

L'allure de la variation du p_H en fonction des additions d'acide chlorhydrique et de lithine met en évidence la formation de trois sels *en solution* correspondant chacun à une variation rapide du p_H :

Le bivanadate de 3,7 à 6,2 ..... $2V_2O_5, Li_2O$
Le métavanadate de 6,6 à 8,5 ..... V_2O_5, Li_2O
Le vanadate tétralithique de 10 à 11 .... $V_2O_5, 4Li_2O$

Les fortes additions d'acide (6 et 5 cm³ d'acide chlorhydrique N, 10 cm³ d'acide acétique pur) sont accompagnées de la précipitation de produits rougeâtres non cristallins et le p_H se fixe à 3,7.

Nous avons ensuite enfermé ces bechers dans une armoire-dessiccateur où les dissolutions se sont évaporées en un laps de temps de l'ordre de cinq semaines :

1° Dans toutes les solutions de p_H inférieur à 9, il apparaît des cristaux trichniques d'une teinte rouge ou orangée ;

2° Dans les solutions de p_H compris entre 7,3 et 9,1 inclus, il apparaît en outre de petits cristaux blancs étoilés ;

3° Les solutions de p_H compris entre 9,3 et 10 se sont réduites en un liquide sirupeux très épais dont le volume ne diminuait plus et où n'apparaissait aucun germe cristallin. Par lavages prolongés à l'alcool nous sommes arrivés à en extraire un solide pulvérulent blanc ;

4° Les solutions de p_H compris entre 10,4 et 11,1 ont laissé déposer une poudre cristalline blanche au cours de l'évaporation.

Nous avons analysé ces produits en dosant le lithium par pesée

sous forme de phosphate et l'anhydride vanadique volumétriquement par l'anhydride sulfureux et le permanganate de potassium.

Les cristaux rouges qui ont pris naissance en milieu de p_H 3,7 à 4,4 sont un trivanadate heptahydraté $3V_2O_5,Li_2O,7H_2O$.

Les cristaux orangés issus des solutions de p_H 6,2 à 9,1 sont le bivanadate heptahydraté $2V_2O_5,Li_2O,7H_2O$ (1).

Notons que la faiblesse de la masse moléculaire de la lithine par rapport à celle de l'anhydride vanadique rend difficile la détermination du nombre p pour les vanadates acides et douteuses les nombreuses valeurs très voisines qui ont été données (3).

Les cristaux blanc crème apparus de p_H 7,3 à 9,1 sont le métavanadate trihydraté $V_2O_5,Li_2O,3H_2O$ (1) (2) (3).

Les poudres blanches très solubles sont le pyrovanadate $V_2O_5,2Li_2O$,2,540 (1) (3) au voisinage de p_H 9,3 et l'orthovanadate, peu fusible, de p_H 9,6 à 10 $V_2O_5,3Li_2O$ avec 3 ou 8 H_2O (1, 3, 4).

La poudre cristalline blanche obtenue de p_H 10,4 à 11,1 répond à la formule $V_2O_5,5Li_2O,7H_2O$.

Les précipités colloïdaux obtenus en milieu très acide sont très riches en anhydride vanadique et contiennent des quantités faibles et variables de lithine et d'eau.

Bibliographie

(1) Ditte, *C. R.*, 1887, 104, 902, 1061, 1068, 1705, 1844.
(2) Berzélius, *Acad. Handtl.*, Stockholm, 1831, p. 1.
(3) Rammelsberg, *Sitzberg. Akad.*, Berlin, 1883, p. 3 ; *Wied. Ann.*, 1883, 20, 938.
(4) Rosenheim et Reglin, *Z. anorg. Chem.*, 1922, 120, 111.

N° 65. — Préparation par voie sèche de vanadates alcalins et de baryum ; par E. CARRIÈRE et H. GUITER.

(1.2.1940.)

Nous avons cherché à préparer des vanadates alcalins en faisant agir de l'anhydride vanadique V_2O_5 sur des carbonates et sulfates alcalins fondus.

Par action sur les carbonates dans ces conditions, on a signalé l'obtention d'orthovanadates $V_2O_5,3M_2O$ de lithium (1), sodium (2) et potassium (1).

Nous déduisons la constitution du vanadate de la perte en anhydride carbonique ou en anhydride sulfurique.

Nous avons bien vérifié qu'à partir des carbonates nous obtenions l'orthovanadate pour le lithium et le sodium $V_2O_5,3M_2O$; mais pour le potassium ainsi que pour le rubidium et le cæsium, à partir des carbonates nous obtenons le pyrovanadate $V_2O_5,2M_2O$.

Par l'action de l'anhydride vanadique sur leurs sulfures, les métaux alcalins se classent en 1 à 3 groupes :

Le lithium donne un vanadate de formule $5V_2O_5,4M_2O$;

Le sodium et le potassium donnent l'hexavanadate $3V_2O_5, 2M_2O$;
Le rubidium et le cæsium donnent le bivanadate $2V_2O_5.M_2O$.

Tous ces sels sont facilement fusibles au chalumeau ; tous sont solubles dans l'eau. Les sels de rubidium et de cæsium sont hygroscopiques et déliquescents.

Ainsi solidifiés après fusion, l'orthovanadate de lithium est gris, celui de sodium est beige clair et au bout de plusieurs mois se délite en écailles blanches ; le pyrovanadate de potassium est très légèrement rosé, ceux de rubidium et de cœsium sont blancs.

Le vanadate $5V_2O_5, 4Li_2O$ est beige; les hexavanadates de sodium et de potassium sont brun noir; les bivanadates de rubidium et de cæsium sont brun rouge.

Les hexavanadates de sodium et de potassium donnent lieu à un phénomène de rochage extrêmement violent.

Nous remarquons que dans chaque série le rapport $\frac{\text{mol. } M_2O}{\text{mol. } V_2O_5}$ diminue lorsque la masse antomatique du métal augmente.

$\frac{\text{mol. } M_2O}{\text{mol. } V_2O_5}$	Li	Na	K	Rb	Cs
Carbonates..	3	3	2	2	2
Sulfates	0,8	0,66	0,66	0,5	0,5

Nous avons tenté sur le baryum des essais parallèles, sans obtenir bien entendu la fusion de ses sels, mais simplement celle de l'anhydride vanadique.

L'action sur le carbonate nous a mené au pyrovanadate $V_2O_5, 2BaO$; celle sur le sulfate au composé $2V_2O_5, 3BaO$.

Hedwall et von Sweigbergck (3) signalent l'obtention de l'orthovanadate par voie sèche et Carnot (4) celle du pyrovanadate par voie humide ; c'est exactement le contraire que nous avons constaté (5).

BIBLIOGRAPHIE

(1) RAMMELSBERG, *Sitzber. Akad.*, Berlin, 1883, p. 3 ; *Wied. Ann.*, 1883, 20, 938.

(2) CZUDNOWICS, *Pogg. Ann.*, 1863, 120, 32, — ROSCOE, *Lieb. Ann. Supp.*, t. 8, p. 95; *Phil. Trans.* (2), 1870, 160, 317. — NORBLAD, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1875, 23, 64.

(3) HEDWALL et VON SWEIGBERGCK, *Z. anorg. Chem.*, 1919, 108, 119.

(4) CARNOT, *C. R.*, 1887, 104, 1803, 1850, 1887 ; 1887, 105, 119.

(5) CARRIÈRE et GUITER, *C. R.*, 1937, 204, 1339.

N° 66. — Préparation par voie sèche de niobates alcalins ; par E. CARRIÈRE et H. GUITER.

(1.2.1940.)

Nous avons cherché à préparer des niobates alcalins par action de l'anhydride niobique sur les carbonates alcalins fondus.

L'évaluation par pesée de la perte de gaz carbonique permet de

déterminer le nombre de molécules d'oxyde basique unies à une molécule d'anhydride niobique.

Par l'emploi de cette méthode ou de méthodes similaires, on indique l'obtention de métaniobates Nb_2O_5, M_2O pour le lithium (1), le sodium (2), le potassium (3), des sels $4Nb_2O_5, 3Rb_2O$ et $3Nb_2O_5, 4Rb_2O$ pour le rubidium (4) et du sel $3Nb_2O_5, 4Cs_2O$ pour le cæsium (4).

Nous avons obtenu des sels beaucoup plus basiques que ceux indiqués par ces divers auteurs, ce sont :

$$Nb_2O_5,\ 5Li_2O \qquad Nb_2O_5,\ 5Na_2O \qquad Nb_2O_5,\ 5K_2O$$
$$Nb_2O_5,\ 4Rb_2O \qquad Nb_2O_5,\ 4Cs_2O.$$

Tous ces sels sont solubles dans l'eau. Les niobates de potassium, de rubidium et de cæsium sont fortement hydroscopique et déliquescents. Ce sont des sylides blanc crème.

Tous ces niobates sont facilement fusibles au chalumeau. Par action des acides, ils libèrent l'anhydride niobique peu soluble et les oxydes alcalins donnent des sels de l'acide.

L'anhydride niobique a dans les acides une solubilité faible mais non négligeable. L'acide sulfurique étendu de son volume d'eau en dissout sensiblement 1 mg par centimètre cube.

Ma matière première a été un acide niobique préparé depuis plusieurs années. Sa teneur en eau correspond sensiblement à la formule :

$$Nb_2O_5,\ 4H_2O.$$

Si nous comparons ces résultats à ceux d'une précédente note consacrée aux vanadates alcalins obtenus dans les mêmes conditions, nous remarquons que le nombre p diminue lorsque la masse atomique du métal croît ou lorsque la masse atomique du métalloïde décroît :

Valeurs de p dans les sels obtenus par action d'un anhydride sur un carbonate alcalin fondu :

	Li	Na	K	Rb	Cs
Vanadates.....	3	3	2	2	2
Niobates.....	5	5	5	4	4

Les volumes atomiques des éléments considérés dans une même série varient dans le même sens que les masses atomiques il se produit un phénomène d'empêchement stérique à la fixation d'atomes métalliques volumineux en nombre considérable autour d'un atome métalloïdique donné et réciproquement.

Bibliographie

(1) Goldschmidt d'après Barth, Holmsen, Lunde et Zachariassen, *Skrifter Oslo*, 1926, 1, 8. 9.

(2) Holmquist, *Z. Kryst. Min.*, 1899, 31, 305. — Barth, *Norsk. Geol. Trdssk.*, 1925, 8, 201. — Quill, *Z. anorg. Chem.*, 1932, 208, 257.

(3) Joly, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1876, 25, 506. — Quill, *Z. anorg. Chem.*, 1932, 208, 257.

(4) Balke et Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1908, 30, 1637.

N° 67. — Oxydation des carbures cyclohexéniques ; par M. Charles PAQUOT.

(17.5.4941.)

Cet article expose les résultats obtenus dans l'oxydation par l'oxygène en présence de phtalocyanine de nickel de carbures cyclohexéniques. En l'absence de solvant l'oxydation porte principalement sur le carbone situé en α de la double liaison avec formation de cétone et d'un peu d'alcool α-éthyléniques. Elle porte d'autre part et pour une proportion moindre sur la double liaison avec formation d'époxy et de glycol. En milieu acétique l'oxydation est fortement diminuée et on constate la formation d'un cycle cyclopenténique.

Historique. — L'autoxydation des carbures cyclohexéniques a déjà été étudiée. Hock et Ganicke (1) ont montré que l'autoxydation se faisait par l'intermédiaire d'un peroxyde $C_6H_{10}O_2$ et donnait du cyclohexénol. R. Dupont (2) dans l'autoxydation du Δ^1-méthyl-1-cyclohexène constate la formation de Δ^1-méthyl-1-cyclohexénone-6 et de méthyl-1-cyclohexane-diol-1.2. En oxydant le cyclohexène par l'oxygène en présence d'osmium, Willstater et Sonnenfeld (3) ont surtout obtenu du cyclohexénol. De même Cook (4) en utilisant la phtalocyanine de fer comme catalyseur obtient aussi le cyclohexénol. J'ai repris ces expériences :

Autooxydation du cyclohexène.

A la température ambiante (15°) le cyclohexène pur, sans solvant, placé dans une atmosphère d'oxygène, s'oxyde lentement. Il y a absorption d'oxygène. Au bout de un mois, par distillation, on sépare du carbure non oxydé une certaine quantité de Δ^1-cyclohexènone-3 identifiée par son spectre Raman et par sa semicarbazone (F. 160-161°).

A 40° l'oxydation du cyclohexène est plus importante et au bout de 400 heures on obtient, outre 67 0/0 de carbure non touché, 14 0/0 de Δ^1-cyclohexénone-3 et 3 0/0 de Δ^1-cyclohexénol-3.

En l'absence de catalyseur l'oxydation du cyclohexène est donc lente. Elle porte sur le carbone situé en α de la double liaison pour donner la cétone α éthylénique mélangée d'un peu de l'alcool α-éthylénique.

Oxydation catalytique du cyclohexène en présence de phtalocyanine de nickel.

J'ai déjà montré (5) que les phtalocyanines, pigments colorés synthétiques, ont des propriétés catalytiques oxydantes, et que la phtalocyanine de nickel donnait de bons résultats.

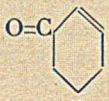
(1) Hock et Ganicke, *Ber.*, t. 71, p. 1430.
(2) R. Dupont, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1936, p. 57.
(3) Willstater et Sonnenfeld, *Ber.*, t. 46, p. 2952.
(4) Cook, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1774.
(5) Paquot, *C. R.*, 1939, 209, 171.

La technique de l'opération est très simple : un courant d'oxygène barbote dans le carbure à oxyder, soit pur, soit en solution. Il faut remarquer que la quantité de catalyseur à employer est faible, de l'ordre de 0,5 0/0, — et que le catalyseur peut servir plusieurs fois. *Toutes les oxydations suivantes ont été faites avec ce catalyseur.*

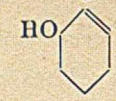
Pour une oxydation durant 60 heures à 65°. le résultat est le suivant :

Cyclohéxéne non attaqué	50 0/0
Δ^1 cyclohexénone-3	17
Δ^1 cyclohexénol-3	6
Δ^{1-3} cyclohéxadiène	2
Epoxycyclohéxane	4
Cyclohéxane.diol 1-2 cis	2
Eau	4
Produits de polymérisation et résidu	15

En effet, après plusieurs rectifications, la portion principale d'oxydation passe entre 165 et 170° et est constituée par le mélange cyclohexénone-cyclohexénol. Un traitement par le mélange sulfite de Na-bicarbonate de Na (6) permet de séparer les 2 constituants :

Δ^1 cyclohéxénone-3 

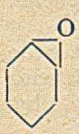
$n_D^{19} = 1,4765$ $d_4^{19} = 0,982$
RM = 27,49 $RM_{Th} = 27.25$

Δ^1 cyclohéxénol-3 

$n_D^{21} = 1,4720$ $d_4^{21} = 0,971$
RM = 28,01 $RM_{Th} = 28,76$

La fraction 83-84° a été reconnue être du cyclohexadiène presque pur, mélangé à un peu de cyclohexène, par son spectre Raman et par son composé d'addition avec l'anhydride maléique (7) : F. 146-147° après cristallisation dans l'éther de pétrole.

La fraction passant à 130° est de l'époxycyclohexane :



$n_D^{15} = 1.4670$ $d_4^{15} = 1,015$ RM = 26.7 $RM_{Th} = 27,20$

La fraction passant vers 220-225° cristallise spontanément et fond à 98°,5. C'est le cyclohexane-diol-1.2-cis pur (ou pyrocatéchite-cis).

En résumé l'oxydation a porté, compte tenu du carbure non oxydé :

1° Pour 50 0/0 sur le C en α de la double liaison en donnant principalement la cétone α-éthylénique (34 0/0). Il y a en outre formation de l'alcool α-éthylénique (12 0/0) et de son produit de déshydratation, le cyclohexadiène (4 0/0).

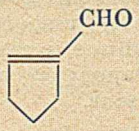
(6) Dupont et Zacharéwicz, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 534.
(7) Diels. *Ann.*. 1927, 465, 115.

2° Pour 12 0/0 sur la double liaison en donnant l'époxycyclohexane (fixation d'O) et son produit d'hydratation, le cyclohexanediol-1.2-cis.

Oxydation catalytique du cyclohexène en solution acétique.

Dans le but de voir si l'alcool α-éthylénique était le terme intermédiaire de l'oxydation du carbure en cétone, j'ai essayé d'oxyder le cyclohexène en solution acide acétique-anhydride acétique afin d'estérifier l'alcool dès sa formation et de le soustraire à une oxydation ultérieure.

Le résultat est le suivant : l'oxydation est beaucoup moins importante que dans les cas précédents. Dans des conditions analogues on retrouve 80 0/0 du cyclohexène non oxydé. Mais ici le produit principal de l'oxydation est, non pas la cyclohexénone, mais l'aldéhyde cyclopentényl formique :



Cet aldéhyde a été identifié par :

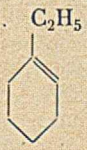
a) Son spectre Raman (raies du cycle cyclopenténique nettement différentes de celles du cycle cyclohexénique).

b) Sa semicarbazone : F. = 209°. Urion (8) indique 209°.

c) Son oxydation par MnO_4K qui fournit de l'acide glutarique (F. = 98°).

En milieu acétique le cycle à 6 atomes de C s'est transformé en cycle à 5 atomes de C, vraisemblablement par ouverture de la double liaison par oxydation, puis fermeture du cycle par déshydratation en 1.5 d'un alcool.

Oxydation catalytique du Δ^1-éthyl-1-cyclohexène



Pour savoir si l'oxydation porterait sur un C situé dans un cycle ou sur un C situé dans une chaîne latérale, j'ai oxydé l'éthylcyclohexène, carbure où la double liaison est entourée, d'un côté par un CH_2 dans le cycle, de l'autre par $2CH_2$, l'un dans le cycle et l'autre dans la chaîne latérale. D'ailleurs, dans un travail déjà cité (5) j'ai montré que l'α-pinène donnait par oxydation de la verbénone, donc que l'oxydation portait sur un C situé dans le cycle.

(8) Urion, *C. R.*, t. 190, p. 1512.

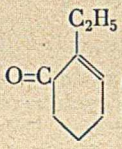
Dans les conditions analogues aux précédentes j'ai obtenu le résultat suivant :

Ethyl cyclohéxêne	29 0/0
Ethyl 1-époxy 1.2-cyclohéxane	15
Δ^1 éthyl 1-cyclohéxénone-6	25
Δ^1 éthyl 1-cyclohéxénol-6	8
Δ^{1-3} cyclohéxadiêne	1,5
Acétaldéhyde	1,5

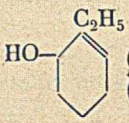
En effet, le courant d'O entraîne de l'acétaldéhyde recueillie dans un barbotteur à eau et caractérisée par sa 2.4-dinitrophénylhydrazone (F. = 147), et d'autre part les fractions de tête contiennent en quantité équivalente du cyclohexadiène qui, comme précédemment, a été caractérisé par son dérivé maléique.

La portion principale de l'oxydation (200-205°) a été traitée par le mélange sulfite de Na-bicarbonate de Na afin de séparer cétone et alcool. La semicarbazone de la fraction cétonique, après recristallisation, fond à 175° (9) ; c'est donc la Δ^1-éthyl-1-cyclohexénone-6. En effet les semicarbazones des autres cétones α-éthyléniques que l'on pourrait obtenir fondent respectivement à 220 et 240°.

Le spectre Raman confirme ce résultat. Ceci est en accord avec les expériences de R. Dupont (2) sur l'autooxydation du méthylcyclohexène sans catalyseur.

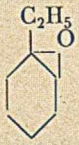
Δ^1 éthyl-1 cyclohéxénone-6 

$n_D^{16} = 1,4890$ $d_4^{16} = 0,960$
RM = 37,28 $RM_{Th} = 36,39$

Δ^1 éthyl-1 cyclohéxénol-6 

$n_D^{16} = 1,4850$ $d_4^{16} = 0,955$
RM = 37,81 $RM_{Th} = 38,00$

La fraction passant vers 155° est de l'éthyl-1-époxy-1.2-cyclohexane :



$n_D^{16} = 1,4590$ $d_4^{16} = 0,946$ RM = 36,41 $RM_{Th} = 36,40$

Dans les produits de queue je n'ai pas réussi à faire cristalliser le glycol correspondant.

En résumé l'oxydation a porté, compte tenu du carbure non attaqué :

1° Pour 46 0/0 sur le C en α de la double liaison situé dans le cycle et du côté où celle-ci est disubstituée, en donnant surtout la cétone α-éthylénique (35 0/0) et un peu de l'alcool (11 0/0).

(9) Wallach et Mendelsohn, *Ann.*, 1908, 360, 49.

2° Pour 21 0/0 sur la double liaison en donnant l'époxyde.

3° Pour 4 0/0 par coupure de la chaîne latérale en donnant l'acétaldéhyde et le Δ^{1-3}-cyclohexadiène.

Oxydation catalytique de l'éthylcyclohexène en solution acétique.

Comme pour le cyclohexène j'ai oxydé l'éthylcyclohexène en solution acide acétique-anhydride acétique. Outre des produits de condensation assez importants, j'ai obtenu :

Ethyl cyclohéxène	25 0/0
Δ^1 éthyl-1 cyclohéxénone-6	6
Δ^1 éthyl-1 cyclohéxénol-6	1
Epoxyéthylcyclohexane	4
Cyclohéxadiène	3
Acétaldéhyde	2
Ethyl Δ^1 cyclopentényl cétone	10

Ici encore l'oxydation normale a été faible, et d'autre part il y a eu formation du cycle cyclopenténique.

Conclusions.

L'oxydation des carbures cyclohexéniques par l'oxygène en présence de phtalocyanine de Ni porte :

1° Principalement sur le C du cycle en α de la double liaison du côté où celle-ci est disubstituée, avec formation de cétone α-éthylénique (cyclohexénone, Δ^1-éthyl-1-cyclohexénone-6, verbénone). La cétone est accompagnée d'un peu de l'alcool α-éthylénique correspondant et du diène conjugué provenant de la déshydratation de l'alcool (cyclohexadiène, verbénène).

2° Sur la double liaison pour donner l'époxyde par fixation d'O et son produit d'hydratation (cyclohexane-diol-1.2-cis, hydrate de pinol), Notons que l'eau nécessaire à cette hydratation provient de l'eau libérée par la transformation du CH_2 en C=O.

3° Dans une proportion très faible sur la chaîne latérale en la coupant (cyclohexadiène et CH_3CHO à partir de l'éthylcyclohexène).

4° En milieu acétique l'oxydation est beaucoup plus faible et donne, outre les mêmes produits, une proportion notable de dérivés cyclopenténiques provenant de la coupure du cycle cyclohexénique et d'une fermeture en 1-5.

Dans un prochain mémoire je montrerai que l'on obtient des résultats comparables dans l'oxydation de divers carbures éthyléniques gras (méthylpentènes) et aromatiques (phénylpropylène, phénylbutènes). Je signale en outre que les phtalocyanines permettent même d'oxyder en cétone un carbure non éthylénique comme le diphénylméthane (qui donne la benzophénone) ou l'éthylbenzène (qui donne l'acétophénone) et un alcool comme l'alcool benzylique (qui donne l'aldéhyde benzoïque).

(Laboratoire de Chimie de
l'Ecole Normale Supérieure.)

N° 68. — Nouvelle méthode gazométrique de dosage du potassium ; par M. Marc CHAMBON.

(10.5.1941.)

Le potassium étant facilement insoluble à l'état de cobaltinitrite de potassium et de sodium, le dosage gazométrique précis peut en être réalisé rapidement après hydrolyse alcaline par réaction de l'acide sulfamique sur les groupes nitrites libérés. A deux atomes de potassium correspondent six molécules d'azote gazeux.

La remarquable insolubilité dans l'eau et dans les solvants organiques du cobaltinitrite de potassium, reconnue par W. Fischer en 1848, a servi de base à de très nombreuses méthodes de séparation et de dosage du potassium : dosages pondéraux, volumétrique et gazométriques.

Lorsque la précipitation de l'ion potassium est obtenue par l'emploi d'un gros excès de cobaltinitrite de sodium, le complexe formé répond à la formule $[Co(NO_2)_6]K_2Na$ ainsi que l'ont démontré en 1909 M. Cuningham et M. Mollwo-Perkin. Ce complexe peut libérer par hydrolyse, notamment en milieu alcalin et à chaud, ses six NO_2^- dont la détermination a suscité le plus grand nombre des techniques de dosage et sensibilise le dosage des deux ions K^+. En particulier, il a été surtout fait appel à la manganimétrie, soit directe, ou mieux en retour combinée a l'iodométrie selon la méthode d'Addie et Wood (1900) et ses multiples variantes. Au cours de l'élaboration de ces techniques, des précisions importantes ont été peu à peu dégagées. Ainsi la micro-méthode de Leulier, Velluz et Griffon, représente une mise au point très étudiée du dosage manganimétrique. Le dosage gazométrique a été réalisé à l'état de NO, après réduction au moyen des sels ferreux, par Jander et Faber.

Il nous est apparu que l'on peut encore sensibiliser le dosage gazométrique de l'ion potassium, en accroissant sa spécificité et en abrégeant le nombre des manipulations, si l'on utilise la réaction de l'acide sulfamique sur les nitrites, réaction découverte par Raschig :

$$NO_2H + NH_2SO_3H = SO_4H_2 + H_2O + N_2$$

Il est aisé de voir que la molécule de cobaltinitrite de potassium $[Co(NO_2)_6]K_2Na$ libérant par hydrolyse $6NO_2^-$ dégagera sous l'influence de l'acide sulfamique $6N_2$, soit le double d'azote. Le calcul montre que 1 mg de potassium correspond à 1,719 cm³ d'azote ramené à 0°/760 mm.

La rapidité de la réaction sulfamique permet d'effectuer celle-ci dans un azotomètre quelconque. Nous utilisons le classique uréomètre à mercure d'Yvon-Ambard gradué en 1/20 de cm³ ; si le volume d'azote est très faible, il est facile de le transférer dans une microcloche à gaz avec graduation en 1/50 de cm³ analogue à

celle utilisée par Nicloux pour le microdosage de l'oxyde de carbone dans le sang. Mais il est évident qu'il est également possible de mesurer manométriquement le dégagement gazeux soit dans un appareil tel que celui de Warburg et Kubowitz, soit dans celui de van Slyke ainsi que le proposent Brooks et Pace pour le simple dosage des nitrites.

L'acide sulfamique est un produit commercial qui se prépare avec le plus de facilité selon la technique de Baumgarten (1936). A partir de l'urée et de l'acide sulfurique à 100 0/0 ou enrichi en anhydride sulfurique.

La technique de dosage que nous utilisons est simple, bénéficiant des mises au point antérieures pour l'isolement du cobaltinitrite de potassium et notamment des précisions apportées par Leulier et Griffon.

Les ions métalliques lourds et ammoniacaux ayant été éventuellement éliminés et la liqueur neutralisée, la prise d'essai est versée dans un tube à centrifuger conique et additionnée d'un gros excès de réactif au cobaltinitrite de sodium correspondant environ à trente à cinquante fois la quantité nécessaire à la formation du complexe (un mg de potassium exige près de six mg de cobaltinitrite de sodium). Le réactif précipitant se prépare en dissolvant 0,20 g de cobaltinitrite de sodium dans 1 cm³ de solution d'acide acétique à 1 0/0. Le cobaltinitrite de sodium est lui-même préparé selon la technique de Billmann détaillée par les précédents auteurs. On laisse reposer verticalement les tubes une demi-heure à une heure.

On centrifuge, décante par siphonnage le liquide surnageant, et remet le précipité en suspension dans la goutte de liquide résiduelle, puis lave les parois du tube avec quelques cm³, 4 à 5 cm³, du liquide de lavage suivant : acide acétique 1 cm³, eau 65 cm³, alcool 35 cm³, alcool octylique 4 gouttes. On centrifuge à nouveau, décante et recommence une dernière fois le lavage du précipité et du tube comme précédemment. Ce liquide de lavage dissout très bien le cobaltinitrite de sodium, sans toucher à celui de potassium et empêche que des particules de précipité ne surnagent le liquide après centrifugation.

Le dernier liquide de lavage ayant été décanté, on procède à l'hydrolyse du complexe en additionnant au culot de centrifugation de 4 cm³ de solution de phosphate de soude à 5 0/0 et portant le tube au bain-marie bouillant 5 à 6 minutes en agitant ; bientôt se forme un précipité gris verdâtre de phosphate de cobalt. Le liquide refroidi est versé quantitativement dans l'uréomètre ; on lave le tube avec 2 à 3 cm³ d'eau, puis acidifie avec 1 à 2 cm³ d'acide sulfurique dilué à 1/5. On ajoute alors le réactif sulfamique en excès correspondant à 10 fois la quantité de nitrites à doser, c'est-à-dire 60 fois environ celle de potassium. Le réactif sulfamique se prépare extemporanément en dissolvant dans 2 cm³ d'eau 0,10 g d'acide sulfamique. Pas agitation, le dégagement d'azote est extrêmement rapide et impétueux. Il suffit de mesurer classique-

ment le volume d'azote dégagé et de faire les corrections de température et de pression.

A titre d'exemples voici les valeurs obtenues au cours d'une série de dosages :

Potassium en mg prise d'essais	Azote en cm³ à 0°/76 mm trouvé	Azote en cm³ à 0°/76 mm calculé	Erreur 0/0
0,2	0,352	0,344	+ 2,3
0,4	0,91	0,63	+ 4,7
0,6	1,06	1,03	+ 2,9
0,66	1,17	1,14	+ 2,6
1,33	2,29	2,27	+ 0,8
1,99	3,42	3,40	+ 0,5
2	3,36	3,42	— 1,7
6	10,28	10,26	+ 0,19

En somme, directement, sans avoir à s'inquiéter du titre toujours un peu incertain des liqueurs stockées de permanganate ou de thiosulfate, ni à se méfier de l'ingérence d'une quelconque matière réductrice, la méthode gazométrique que nous décrivons, applicable aussi bien en micro- qu'en macro-méthode, donne rapidement des résultats satisfaisants.

Bibliographie

(1) A. Leulier, L. Velluz et H. Griffon, Sur le microdosage du potassium sous forme de cobaltinitrite, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1928, 10, 891.
(2) H. Griffon, Contribution à l'étude du microdosage du potassium. Thèse *Pharm. Sup. Lyon*, 1928. Assoc. Typogr. Lyonnaise. Edit.
(3) P. Baumgarten, *Ber.*, 1930, 63, 1019.
(4) P. Baumgarten, *Ber.*, 1936, 69, 1938.
(5) J. Brooks et J. Page, *Biochem. J.*, 1940, 34, 260.

N° 69. — Spectres Raman et constitution des peptides. III. Spectres Raman des acides α-aminés;

par Ch. SANNIÉ et V. POREMSKI.

(3.5.1941.)

Les spectres Raman des α-amino-acides sont caractérisés par deux bandes situées respectivement vers 1615 cm⁻¹ et 1730 cm⁻¹ environ.

Lorsqu'on fait varier le *p*H du milieu, ces bandes subissent des changements qui reflètent les modifications structurales du groupement fonctionnel des corps étudiés.

En milieu alcalin, ces deux bandes sont absentes ; les α-amino-acides existent sous forme d'ions dans lesquels le groupe carboxyle est entièrement symétrique.

En milieu neutre seule la bande 1615 apparaît, et le spectre ressemble à celui des acides α-alcools en milieu alcalin. Le schéma de résonance quantique entre deux formes permet l'explication du phénomène dans les deux cas. Les données des rayons X confirment l'hypothèse de l'apparition d'un pont d'hydrogène qui, dans ce cas est une autre expression pour la résonance quantique.

En milieu acide, la bande 1730 apparaît tandis que l'autre bande

se déplace vers 1650 cm^{-1} tout en s'élargissant. On a probablement affaire à deux sortes de molécules : celles de l'acide non-dissocié responsables de la bande 1730 et celles de l'acide associé en dimères responsables de la bande 1650 cm^{-1}.

Les bétaines se comportent de la même manière. Daes la série : alanine — diméthylamine — bétaïne la seule différence réside dans la charge positive plus ou moins grande de l'azote substitué.

De nombreuses recherches ont déjà été consacrées à l'étude physico-chimique des solutions ou des cristaux des α-amino-acides. Malheureusement ces corps ne sont pas solubles dans les solvants non polaires, mais seulement dans l'eau et, pour certains dérivés substitués à l'azote, dans l'alcool. Toutes les méthodes employées s'accordent pour les représenter comme des ions amphotères, aussi bien à l'état dissous qu'à l'état cristallin.

Rayons X. — L'examen des cristaux de glycocolle par la méthode de diffraction de rayons X (1) montre que les molécules sont disposées en couches parallèles. Dans une même couche, les distances entre l'azote et les deux oxygènes de deux couches voisines sont respectivement de 2,76 Å et 2,88 Å. Ces distances rendent plausible l'hypothèse d'un pont d'hydrogène double mettant en jeu les deux hydrogènes du groupe $-\overset{+}{N}H_3$. Le troisième hydrogène de ce groupe assure la liaison avec la couche immédiatement supérieure ou inférieure.

A l'intérieur de chaque molécule, la distance entre l'azote et l'un des oxygènes est de 2,69 Å, ce qui correspond exactement à la valeur normale caractéristique pour un pont d'hydrogène.

Les deux distances carbone-oxygène sont presque équivalentes (1,25 et 1,27 Å) et correspondent aux distances observées dans les molécules de l'acide formique associé (2). La distance carbone-azote (1,39 Å) est plus courte que la distance normale (1,47 Å).

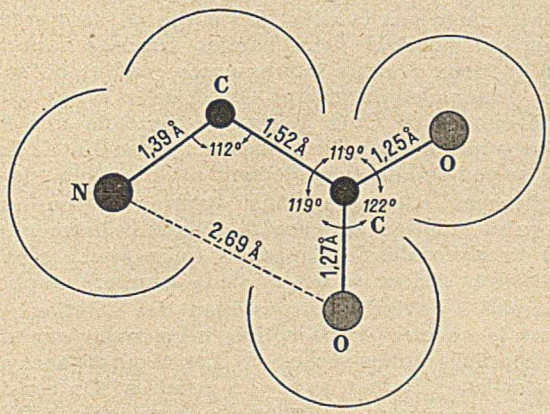


Fig. 1.

Il est évident que lorsqu'on dissout le glycocolle dans l'eau la structure de la molécule subit de légères modifications mais il est probable que les caractères principaux, c'est-à-dire l'équivalence quasi-complète des liaisons carbone-oxygène, le racourcissement significatif de la liaison carbone-azote et la distance N...O favorable à la formation d'un pont d'hydrogène moléculaire, restent les mêmes.

Moments dipolaires. — Il est impossible de mesurer les moments dipolaires des électrolytes en solution aqueuses, mais on peut se faire une idée de la structure polaire du corps dissout en étudiant l'accroissement moléculaire de la constante diélectrique $d\varepsilon/dc$. Pour les ions amphotères, ce coefficient diélectrique est positif et considérable en valeur absolue. C'est le cas des acides α-aminés. Lindquist et Schmidt (3) ont essayé de déduire de leurs mesures le moment dipolaire du glycocolle et trouvent uue valeur très élevée de $20{,}8 \times 10^{-18}$.

Association. — On admet d'une manière générale que les acides α-aminés ne sont pas associés en solution aqueuse (4). Lorsqu'on observe une faible tendance à l'association, comme dans le cas du glycocolle, il est probable que cette propriété n'est pas due au groupe NH_2-C(|)-COOH, car l'alanine ne montre aucune tendance a l'association.

Absorption ultra-violette. — L'étude de l'absorption ultra-violette n'a pas donné de résultats positifs. On a signalé une différence remarquable d'absorption entre les acides α-aminés préparés par précipitation dans l'alcool et dans l'eau. Rien de tel n'a été constaté ni dans l'effet Raman, ni dans l'absorption infra-rouge.

Il est à noter également que l'alcalinisation produit un changement dans l'absorption qui croît en atteignant son maximum au bout de deux jours, ce qui est incompatible avec une transformation ionique (5).

Infra-rouge. — Les spectres infra-rouge des acides α-aminés ont été relativement peu étudiés. Ces corps ne sont solubles que dans l'eau qui possède deux bandes intenses vers 3 μ et 6 μ, masquant les deux régions intéressantes : celles où se trouvent les bandes principales du groupe OH et celles où se trouvent les bandes principales de C=O. Il semble toutefois que les acides α-aminés en solution dans l'eau possèdent une bande large vers 1650 cm^{-1}, se confondant sensiblement avec la bande de l'eau (6).

Les recherches effectuées dans d'autres régions spectrales montrent qu'en solution aqueuse la deuxième harmonique de la bande NH du glycocolle (7) n'apparaît qu'en milieu alcalin. C'est un argument très sérieux en faveur de la structure amphotère.

On a cherché à obvier à l'inconvénient des solutions aqueuses en étudiant le spectre d'absorption infra-rouge sur de minces couches cristallines (lames sèches) (8). Les résultats sont analogues à ceux des spectres Raman avec des poudres. On constate l'absence des bandes caractéristiques des groupements OH et NH_2. Quant aux bandes du carboxyle, elles sont probablement au

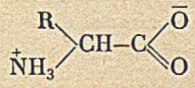
nombre de deux : une bande vers 1600 cm^{-1} environ, l'autre vers 1510-20 cm^{-1} environ.

La valeur anormalement faible de la première bande est une preuve de la forte interaction entre le COOH et le groupe amino. Malheureusement ces résultats sur des corps solides ne peuvent être facilement extrapolés pour les solutions aqueuses.

Effet Raman. — Les spectres Raman des acides α-aminés en solutions aqueuses et sous forme de poudres cristallines ont été obtenus et dépouillés par plusieurs auteurs, et en particulier par Edsall (9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17). Les spectres sont assez difficiles à obtenir étant donné la solubilité relativement faible de ces corps (surtout des homologues supérieurs) et l'opalescence des solutions.

Nous sommes parvenus à avoir des solutions relativement limpides en les filtrant à travers une couche de charbon actif et d'alumine pour chromatographie, puis à travers une bougie de porcelaine. Les solutions des acides α-aminés alcalinisées ou acidifiées ont été particulièrement difficiles à obtenir. La technique est celle que nous avons déjà décrite (18).

Edsall, en se basant sur l'absence des bandes NH, l'absence quasi-complète de la bande C = O et les déplacements caractéristiques des autres bandes, admet que l'on peut représenter la molécule d'un acide aminé sous forme d'un ion double :



En comparant nos résultats avec ceux que nous avons obtenus au cours de nos recherches sur les spectres Raman des acides organiques (18) et des amides (19), nous pensons que le schéma de l'ion amphotère ne correspond pas à la complexité réelle du phénomène.

Si en milieu alcalin et acide il est facile de rattacher les fréquences Raman observées uniquement à l'existence des formes dérivant de l'ion amphotère, il n'en est pas de même pour les solutions neutres.

Nous avons obtenu séparément les spectres Raman des corps étudiés en milieux alcalin, neutre et acide. Les valeurs expérimentales sont rassemblées à la fin de ce mémoire.

Au cours de la discussion, nous avons pris comme base de comparaison l'alanine, d'abord parce que c'est le second terme de la série homologue d'un intérêt plus général que le premier, ensuite parce que l'alanine tout en étant très soluble dans l'eau est facile à obtenir pure en quantités considérables.

Milieu alcalin.

Le spectre Raman de l'alanine varie d'une manière très caractéristique lorsqu'on la neutralise par de l'ammoniaque ou de la soude. Nous présentons ci-contre la série des enregistrements correspon-

dant au passage du milieu acide au milieu neutre puis au milieu alcalin.

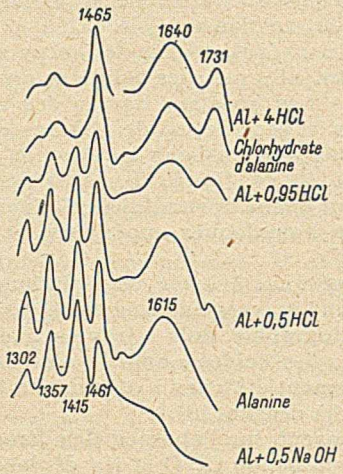


Fig. 2.

S'il y a peu de changements au-dessous de 1300 cm^{-1}, par contre il en apparaît de très importants dans la région comprise entre 1300 cm^{-1} et 1750 cm^{-1}. La bande vers 1310 cm^{-1} et le doublet (pas toujours résolu) vers 1360 cm^{-1} varient en intensité parallèlement à la bande vers 1410 cm^{-1}. C'est cette dernière bande qui présente un comportement tout à fait caractéristique (*).

Elle est très intense en milieu alcalin, s'affaiblit graduellement lorsqu'on ajoute de l'acide jusqu'à la neutralité, puis disparaît brusquement lorsqu'on arrive au stade du chlorhydrate d'alanine. C'est exactement ce que l'on observe lors de la neutralisation des acides gras par un alcali.

Non moins caractéristiques sont les bandes vers 1615 cm^{-1} et 1730 cm^{-1}. Ces bandes n'existent pas en milieu fortement alcalin; c'est à peine si l'on aperçoit une bande très faible et large s'étalant vers 1595 cm^{-1}, exactement comme dans les sels des acides gras.

D'autre part, Edsall indique dans les solutions sodiques de glycocolle et d'alanine les bandes 3320 (forte) et 3380 cm^{-1} (faible). Ce fait est confirmé par Freymann (7) qui constate dans les solutions sodiques de glycocolle et de taurine une bande d'absorption infra-rouge à 1 μ.04 (deuxième harmonique de 3300 cm^{-1}). Ces bandes sont absentes dans les solutions neutres des acides α-aminés, et correspondent aux bandes trouvées par Kohlrausch (11) dans le glycocollate d'éthyle : 3328 cm^{-1} et 3408 cm^{-1}. Elles n'existent pas dans les dérivés substitués à l'azote.

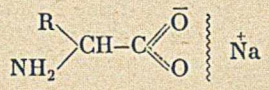
(*) Il faut distinguer cette bande de la bande 1418 de l'acide propionique ou de la bande 1423 de la bétaïne sensiblement invariables en fonction du p_H du milieu.

Ainsi :

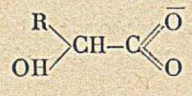
1° En solution alcaline le groupe NH_2 se trouve sous sa forme normale inaltérée.

2° Le groupe COOH est dans un état tout à fait comparable à celui qui caractérise les sels des acides gras.

On peut donc représenter les acides α-aminés en solution alcaline par le schéma :



Dans ces conditions, le schéma des acides α-aminés ressemble tout à fait à celui des acides α-alcools en milieu alcalin :



Les spectres Raman devraient donc être comparables. Or, si l'on observe bien dans les sels sodiques des α-amino-acides et des acides α-alcools une bande à 1410 cm^{-1}. nette et intense, il existe en même temps chez ces derniers une bande large située vers 1620 cm^{-1} (par ex. pour l'acide lactique).

Dans un mémoire précédent (18) nous avons expliqué l'apparition de cette bande par le pont d'hydrogène qui s'établit uniquement lorsque l'acide α-alcool est ionisé. Ce pont d'hydrogène peut être représenté par un équilibre quantique entre les deux formes :

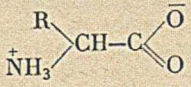
Cet équilibre n'est possible que lorsque le groupe en α peut acquérir une charge négative ; ce n'est pas le cas lorsque le groupe en α est un groupe NH_2.

Les acides α-aminés ne peuvent donc avoir à l'*état de sel* que la forme ionisée entièrement symétrique du groupement carboxyle. Cette forme ionisée est caractérisée par l'absence quasi complète de la bande C=O inaltérée, qui se situe normalement vers 1720 cm^{-1}.

Milieu neutre.

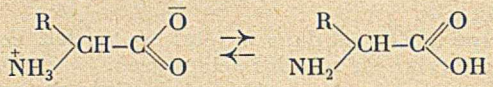
Que se passe-t-il l'orsqu'en saturant l'alcali on repasse en milieu neutre ?

D'après la théorie de Bjerrum, les acides α-aminés sont entièrement dissociés en solutions suffisamment diluées ; on doit donc les représenter sous forme d'ions doubles :



On voit que si le groupe NH_2 en α ne peut pas acquérir une charge négative, il peut perdre une charge positive. Ce phénomène

peut être schématisé, exactement comme dans le cas des acides α-alcools, par un équilibre quantique :



Dans les spectres Raman, cela doit se traduire comme pour les acides α-alcools par l'apparition d'une bande vers 1620 cm^{-1} et un certain affaiblissement de la bande vers 1410 cm^{-1}. Effectivement, dans l'alanine, on voit apparaître une bande relativement intense à 1615 cm^{-1}.

On peut donc comparer l'état dans lequel se trouve l'acide α-aminé en milieu neutre avec l'état dans lequel se trouve l'ion de l'acide α-alcool en milieu alcalin.

Cet état du groupement carboxyle est en quelque sorte intermédiaire entre celui qui est propre aux acides associés et celui qui est propre à l'ion (*).

On peut résumer schématiquement la transformation des bandes du groupement carboxyle de la manière suivante :

Acides gras non-associés	Acides gras associés	Acides α-aminés en sol. neutre Acides α-alcools en milieu neutre	Sels des acides gras et des acides α-aminés
1720 cm^{-1} forte et nette	1650 cm^{-1} diffuse et large	1615 cm^{-1} diffuse et large	1595 (?) à peine perceptible
1410 cm^{-1} faible et souvent inexistante	1410 cm^{-1} moyenne	1410 cm^{-1} forte	1410 cm^{-1} très forte

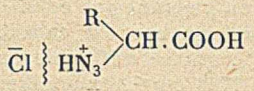
(*) La différence entre les acides α-alcools et les acides α-aminés réside dans le fait que, pour les premiers, l'apparition de charges (toutes deux de signe —) sur les deux groupements polaires éloignés de la molécule ne s'effectue qu'en milieu alcalin. Dans les acides α-aminés, l'apparition de ces charges, de signes opposés, se produit en milieu neutre. Rappelons que dans les amides ces charges, de signes opposés, se trouvent dans la molécule côte à côte et se neutralisent, soit par association de deux molécules, soit par formation de complexes avec les molécules du solvant (19). Dans le cas des acides α-aminés l'association est nulle pour des raisons stériques, les molécules ne pouvant se rapprocher de façon à saturer mutuellement leurs charges électriques. En solution aqueuse on a un ion amphotère. Il est fort probable qu'un tel ion ne peut se former que dans les milieux pouvant facilement fournir en nombre égal des ions + et —. C'est sans doute pourquoi l'eau et les solvants de ce type sont les seuls à dissoudre les acides α-aminés non substitués.

L'acide α-aminé dissous dans l'eau doit avoir un effet dissociant sur les molécules de ce solvant. Il est même fort possible que l'ion amphotère s'entoure de molécules dissociées d'eau. Cet effet doit être d'autant plus fort que l'azote est plus substitué et sa charge positive par conséquent plus élevée. Effectivement on constate chez les dérivés substitués à l'azote un accroissement notable de solubilité dans l'eau et l'apparition de la solubilité dans l'alcool. Malheureusement l'effet Raman dans le cas présent ne nous renseigne pas sur la nature des complexes que l'acide α-aminé peut contracter avec les molécules du solvant.

Milieu acide.

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution neutre d'alanine, il apparaît une bande nette vers 1730 cm^{-1}, en même temps que la bande à 1410 cm^{-1} disparaît. Les deux phénomènes sont inversement proportionnels, et au moment précis de la formation du sel la bande à 1410 cm^{-1} disparaît complètement. Quant à la bande 1620 cm^{-1}, elle s'élargit progressivement et son maximum se déplace vers 1650 cm^{-1}.

L'action de l'acide chlorhydrique se traduit d'autre part par la formation d'un sel auquel on ne peut attribuer que la structure suivante :



La fonction $-\overset{+}{N}H_3$ est bloquée et ne peut plus assurer le pont d'hydrogène intramoléculaire. Quant au groupement COOH, il devient équivalent à celui d'un acide normal, substitué en α par un groupement neutre, les charges + et — de NH_3 et de Cl se neutralisant mutuellement.

Cet acide α-substitué peut se présenter soit sous forme d'ion $R'-C\overset{-}{O}\overset{+}{O}H$, soit sous forme de molécules non dissociées $R'-C\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix}$, soit enfin sous forme de molécules associées.

Etant donné l'absence complète de la fréquence 1410 cm^{-1}, il semble que la forme ionisée du carboxyle soit absente dans les solutions acides. Par contre les deux autres formes doivent exister en équilibre, les molécules isolées non dissociées étant caractérisées par la fréquence 1730 cm^{-1} et les dimères par la fréquence 1650 cm^{-1}.

On peut se demander pourquoi cette association n'apparaît que dans les solutions acides ?

Il est évident qu'en solution alcaline la fonction acide est entièrement dissociée, et que les ions ne sont pas capables de s'associer.

En solution neutre, le pont d'hydrogène intramoléculaire bloquant l'un des oxygènes du groupe COOH empêche également l'association.

Il n'est pas de même en solution acide ; ici le groupe $-\overset{+}{N}H_3$ bloqué par l'ion $\overset{-}{Cl}$ ne peut assurer le pont d'hydrogène intramoléculaire. D'autre part, le p_H du milieu étant élevé, l'ionisation acide du COOH diminue, et l'on peut avoir les molécules acides non ionisées soit isolées, soit associées en dimères.

Si l'on dilue comme nous l'avons fait de l'acide acétique avec de l'eau, la bande à 1650 cm^{-1} (forme dimère) disparaît tandis que la bande à 1710 cm^{-1} caractéristique des molécules isolées apparaît.

L'addition d'acide chlorhydrique recule la limite d'apparition de la fréquence 1710 cm^{-1}. On peut admettre que l'élévation du p_H,

faisant rétrograder la dissociation de l'acide organique, favorise l'association. Cette association doit apparaître, pour le chlorhydrate d'alanine, même à des concentrations relativement faibles dans l'eau.

Spectres Raman des bétaïnes. — Lorsqu'on compare les spectres des acides α-aminés avec celui de la bétaïne, on constate que ces deux séries de corps, au point de vue effet Raman, rentrent dans la même catégorie. Les caractères essentiels des spectres et leurs variations en fonction du p_H du milieu sont sensiblement les mêmes dans les deux cas,

C'est ainsi que le spectre du glycocolle aboutit logiquement au spectre de la bétaïne, en passant par celui du diméthylglycocolle. La bétaïne en solution aqueuse est caractérisée par une bande large située à 1638 cm^{-1}, qui se dédouble en milieu acide en deux bandes à 1640 cm^{-1} et 1739 cm^{-1}, exactement comme dans le cas de tous les autres acides α-aminés. Il n'est donc pas légitime au point de vue effet Raman de considérer la bétaïne comme un sel interne en l'opposant aux acides α-aminés ; ou alors il faut admettre que les acides α-aminés sont également des sels internes.

Cette dernière hypothèe n'est pas sans fondement. En effet, l'existence d'une forte interaction entre l'azote et l'un des oxygènes du groupement carboxyle équivaut à la formation d'un sel interne labile. Nous avons déjà vu que les substitutions à l'azote exaltent cette interaction, il n'est donc pas étonnant que dans le cas du dérivé trisubstitué, de la bétaïne, cette interaction soit exaltée à un point tel que l'hypothèse du sel interne devient plausible et se confirme par des faits chimiqucs.

Conclusions.

Il résulte de l'examen des spectres Raman des acides α-aminés que :

1° *En milieu alcalin*, ces corps se comportent exactement comme les acides aliphatiques normaux donnant des sels ionisés ;

2° *En milieu neutre*, on se trouve en présence des ions. Ceux-ci donnent lieu à un phénomène de résonance engageant le groupement carboxyle et le groupe aminé en α. Il en résulte une structure qui rapproche ces corps d'une part des acides α-alcools (tels qu'ils apparaissent en milieu alcalin) et d'autre part des bétaïnes.

Ces dernières présentent tous les caractères des acides α-aminés, et ne s'en différencient que par une exaltation de l'interaction entre l'azote trisubstitué et le groupcment carboxyle ;

3° *En milieu acide*, les aminoacides et les bétaïnes se rapprochent de nouveau des acides aliphatiques normaux. Ils se comportent comme des acides partiellement dissociés, partiellement associés en dimères :

4° Lorsqu'on passe d'un milieu dans l'autre le spectre ne change que très peu, sauf pour la partie supérieure à 1300 cm^{-1} où les changements sont profonds et sont liés aux modifications de la structure du groupe aminé et du groupe carboxyle.

1. *Glycocolle.* — Solution aqueuse saturée. Plaque Agfa. Pose 6 h. 45 m.. Fente 6/100. (N° du cliché : K 1).

498 (1 1), 574 (0 1), 692 (0 ?), 892 (3), 1026 (1 1), 1116 (1/2 1), 1327 (3), 1409 (3), 1440 (1), 1612 (1 1), 2958 (4), 3303 (1).

2. *Chlorhydrate de glycocolle.* — Solution aqueuse saturée. Plaque Agfa. Pose 7 h.. Fente 6/100. (N° du cliché : K 4).

498 (1 1), 583 (0 1), 700 (0 ?), 888 (2 1), 1026 (1 1), 1103 (0 ?), 1321 (2), 1406 (2), 1430 (1), 1593 (0 1), 2961 (4), 3000 (2).

3. *Sarcosine.* — Solution aqueuse à 40 0/0. Pose 6 h.. Fente 5/100. (N° M 3).

369 (4), 487 (2 1), 601 (2 1), 680 (1 ?), 867 (1 1), 927 (6), 964 (3), 996 (1), 1054 (1), 1105 (5 1), 1151-1168 (2 d), 1292 (2), 1309 (5), 1408 (8 1), 1467 (8), 1610 ± 15 (3 1 1), 2837 (1), 2922 (1), 2974 (10), 3038 (4).

4. *Sarcosine + HCl.* — Solution à 40 0/0 dans l'acide chlorhydrique à 40 0/0. Pose 2 h.. Fente 3/100. (N° M 8).

369 (4), 486 (1 1), 516 (0), 585 (0 1), 843 (1), 909 (5), 965 (3), 1059 (5), 1116 (?), 1153-1174 (1 d), 1291 (1), 1425 (2), 1469 (5), 1602 (0 1 1), 1737 (3 1), 2932 (?), 2977 (3), 3034 (?).

5. *Bétaïne.* — Solution aqueuse à 48 0/0. Pose 7 h. 45 m. Fente 3/100. (N° B 1).

330 (3 1), 368 (4 1), 429 (2), 449 (2), 543 (4 1), 609 (1 1 d), 784 (10), 902 (5), 940 (5), 961 (6), 984 (5), 1013-1033 (2 d), 1137 (2), 1218 (3), 1246 (0), 1284 (0), 1341 (5 1), 1403 (5), 1423 (4), 1459 (10), 1478 (4), 1638 ± 10 (1 1), 2840 (3 1), 2947 (5), 2976 (8), 3040 (7).

6. *Chlorhydrate de bétaïne.* — Solution aqueuse à 39 0/0. Pose 6 h.. Fente 4/100. (N° B 2).

330 (1), 369 (1), 425 (1), 444 (0), 543 (2 1), 589 (0 ?), 685 (1 1), 782 (10), 894 (4), 931 (4), 959 (5), 991 (1 1), 1135 (1), 1219 (2), 1330 (1), 1423 (1), 1454 (9), 1480 (1), 1640 (0 1 1), 1739 (2 1), 2830 (2 1), 2889 (0 ?), 2945 (3 1), 2982 (8), 3043 (6).

7. *Bétaïne.* — Solution dans l'alcool méthylique (Merck, distillé) à 28 0/0. Pose 6 h. 30 m.. Fente 3,5/100. (N° B 3).

326 (0), 367 (1 1), 426 (0), 542 (1 1), 784 (8), 895 (3 1), 937 (3), 957 (3), 981 (3), 1159 (1 ?), 1217 (1), 1337 (4 1), 1412 (4), 1423 (2), 1640 (2 1), 2782 (1 ?), 2967 (3), 3032 (5).

8. *Alanine.* — Solution aqueuse à 17 0/0. Pose 7 h. 30 m.. Fente 6/100. (N° ES).

405 (1 1), 530 (3 1), 850 (6), 924 (3), 1005 (3 1), 1120 (4), 1142 (1), 1308 (5), 1359 (7), 1377 (3), 1419 (10), 1465 (8), 1615 ± 10 (3 1 1), 2749 (0), 2786 (0), 2899 (3), 2954 (6), 2995 (3 1).

9. *Chlorhydrate d'alanine.* — Solution aqueuse à 18 0/0. Pose 7 h. 30 m.. Fente 6/100. (N° ES 1).

395 (0 1), 527 (3), 602 (0 1), 747 (2), 824 (8), 923 (4), 1008 (4), 1124 (4,) 1154 (1), 1220 (0 1), 1270 (0 1), 1331 (1), 1370 (2), 1465 (6), 1630 (4 1 1), 1731 (5 1), 2771 (0 1), 2909 (1), 2959 (7), 3006 (2 1).

10. *Alanine + 0,5 mol. NaOH.* — Solution aqueuse à 20 0/0 environ + 0,5 mol. NaOH. Pose 6 h.. Fente 2,5/100. (N° L 16).

534 (3 1), 581 (1 1 1), 704 (1), 850 (4), 935 (1), 1005 (1 1), 1110 (1 1), 1302 (2), 1357 (3), 1415 (4), 1461 (4), 1595 (0 1 1).

10 a. *Alanine + 1,2 mol. NaOH.* — Solution aqueuse à 20 0/0 environ + 1,2 mol. NaOH. Pose 8 h.. Fente 2,5/100. (N° L 15).

849 (3), 1023 (1), 1359 (1), 1410 (3), 1455 (2).

11. *Alanine + 6 mol. NH_3.* — Solution aqueuse à 15 0/0 + 6 mol. NH_3. Pose 6 h.. Fente 3/100 (N° L 17).

520 (2 tl), 582 (2 tl), 842 (3), 929 (2 tl), 1015 (2 tl), 1288 (0 l), 1352 (2 l), 1412 (5), 1462 (4), 1550-1640 (tl), 3320 (3).

12. *Diméthylalanine.* — Solution aqueuse à 22 0/0. Pose 7 h.. Fente 4/100. (N° M 7).

370 (1), 429 (1), 484 (1 l), 519 (2 l), 713 (0), 760 (0), 818 (4 l), 878 (2), 931 (6), 1001 (3), 1026 (2), 1082 (2 l), 1162 (1), 1201 (1), 1236 (1), 1287 (3), 1350 (2), 1376 (2), 1410 (6), 1460 (6 l), 1618 (3 tl), 2944 (0), 2981 (3), 3041 (1).

13. *Diméthylalanine + HCl.* — Solution aqueuse à 35 0/0 environ + 1,2 mol. HCl. (N° M 11).

375 (1), 427 (1), 499 (1 tl), 572 (1 tl), 702-729 (1 ld), 802 (3 l), 855 (1), 927 (4), 990 (2), 1023 (2), 1065 (0), 1103 (0), 1192 (0), 1240 (0), 1296 (?), 1349 (?), 1453 (5 l), 1626 ± 10 (2 tl), 1725 (2 l).

14. *Diméthylalanine.* — Solution alcoolique à 39 0/0. Pose 7 h.. Fente 4/100. (N° M 5).

370 (2 l), 424 (0 l), 482 (1 l), 518 (1 l), 699 (0 l), 765 (2 l), 816 (3 l), 874 (2 l), 931 (5), 1163 (1), 1200 (1), 1238 (1), 1285 (2), 1379 (2 l), 1408 (3), 1635 (2 l), 3032 (3).

15. *Acide α-amino-butyrique normal.* — Solution aqueuse à 3 0/0. Pose 12 h.. Fente 6/100. (N° K 8).

966 (1/2), 1036 (1 l), 1109 (1 l), 1354 (2), 1411 (2), 1445 (2 l), 1617 (3 l, eau ?), 2874 (1/2), 2935 (1/2 l).

16. *Chlorhydrate d'acide α-amino-butyrique normal.* — Solution aqueuse à 57 0/0. Plaque Agfa. Pose 10 h.. Fente 6/100. (N° K 9).

410 (0 ?), 529 (0), 739 (0), 775 (0), 823 (1/2), 852 (1/2), 897 (0), 968 (1), 1036 (1), 1111 (1/2) 1446 (2 l), 1723 (1 l), 2886 (2), 2940 (5 l).

17. *Acide α-amino-isobutyrique.* — Solution aqueuse à 12 0/0. Plaque Astra III. Pose 15 h.. Fente 6/100. (N° K 10).

598 (1), 795 (2), 886 (1/2), 945 (1), 1190 (0 l), 1260 (0 l), 1372 (1), 1410 (1), 1448 (1/2), 1465 (1/2), 1604 (1/2 l), 2876 (1), 2940 (1 l), 2985 (1 l).

18. *Chlorhydrate d'acide α-amino-isobutyrique.* — Solution aqueuse à 49 0/0. Plaque Agfa. Pose 15 h.. Fente 6/100. (N° K 11).

358 (1/2 l), 390-407 (1/2 ld), 535 (1), 594 (1), 726 (1/2 l), 764 (3), 814 (1), 876 (1), 947 (3), 1054-1064 (1 ld), 1128 (1), 1195 (1), 1280 (1/2), 1333-1344 (1/2 ld), 1448 (6), 1467 (5), 1622 (2 l), 1724 (3), 2756 (1), 2895 (3), 2952 (7), 2989 (7).

19. *Acide α-amino-valérique normal + HCl.* — Solution à 25 0/0 dans l'acide chlorhydrique à 20 0/0. Plaque Agfa. Pose 12 h.. Fente 6/100. (N° K 13).

589 (0 l), 813 (1), 953 (1), 1052 (1 l), 1120 (1), 1317 (1/2 l), 1449 (3), 1628 (0 tl), 1722 (1/2 l), 2880 (3), 2937 (4), 2964 (2).

20. *Chlorhydrate d'acide α-amino-valérique normal.* — Solution aqueuse à 25 0/0. Plaque Agfa. Pose 7 h.. Fente 6/100. (N° K 12).

595 (0 l), 700 (0 l), 920 (0 l), 1025 (0 l), 1106 (0 l), 1179 (0 l), 1232 (0 l), 1301 (0 ?), 1445 (1 l), 1723 (0 l), 2888 (3), 2948 (4 l).

21. *Chlorhydrate d'acide α-amino-méthyléthylacétique.* — Solution aqueuse à 47 0/0. Plaque Agfa. Pose 15 h.. Fente 6/100. (N° K 14).

382 (1 l), 474 (0 l), 531 (1/2 l), 582 (2), 745 (3 l), 880 (2), 925 (2), 989 (1), 1013 (1), 1047 (1/2), 1076 (1), 1180 (1), 1227 (0 l), 1262 (0 l), 1328 (0 ?), 1395 (1/2 l), 1458 (4 l), 1616 (1 l), 1720 (2 l), 2779 (1), 2897 (3), 2948 (6), 2985 (4).

22. *Acide α-amino-caproïque normal.* — Solution aqueuse saturée. Plaque Agfa. Pose 15 h. 30 m.. Fente 3/100. (N° K 15).

1070 (1/2 l), 1125 (0 l), 1451 (2 l), 1623 (0 l), 1730 (1/2 l), 2871 (5), 2937 (5 tl).

l = large, *tl* = très large, *d* = double.

Remarques : 1° Dans le cas des solutions alcooliques, on ne peut naturellement pas indiquer la position des bandes qui se trouvent là où le solvant en possède qui lui sont propres ;

2° Les valeurs des fréquences sont un peu moins certaines pour les corps figurant sous les numéros : 1, 2, 16 et 17 ;

3° Sauf indications contraires, tous les spectres ont été obtenus sur plaques Fulgur-Raman.

Bibliographie

(1) G. Albrecht et B. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1087.
(2) L. Pauling et Brockway, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1934, **20**, 336.
(3) F. E. Lindquist et C. L. A. Schmidt, *C. R. trav. lab. Carlsberg*, 1938, **22**, 307.
(4) M. Frankel, *Biochem. Z.*, 1930, **217**, 378.
(5) E. Abderhalden et Haas, *Z. f. Physiol Chem.*, 1927, **164**, 1.
(6) E. Heintz, *C. R.*, 1935, **201**, 1478.
(7) M. Freymann et P. Rumpf, *C. R.*, 1935, **201**, 606.
(8) N. Wright, *J. Biol. Chem.*, 1939, **127**, 137.
(9) Wright et Lee, *Nature*, 1935, **136**, 300
(10) Edsall, *J. Chem. Physics.*, 1936, **4**, 1,
(11) Kahovec et Kohlrausch, *Monats. Chem.*, 1936, **68**, 359.
(12) Ananthakrishnan, *Proc. Indian. Acad.*, 1937, **5**, 76, 87, 200.
(13) Edsall, *J. Chem. Physics.*, 1937, **5**, 225.
(14) Wrigth et Lee, *Nature*, 1937, **139**, 551.
(15) Edsall, *J. Chem. Physics.*, 1937, **5**, 508,
(16) Kohlrausch et Seka, *Z. Phys. Chem.*, 1937, **338**, 72.
(17) Burkard et Kahovec, *Monats. Chem.*, 1938, **71**, 333.
(18) Ch. Sannié et V. Poremski, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 (5), **4**, 880.
(19) Ch. Sannié et V. Poremski, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), **6**, .

N° 70. — Spectres d'absorption infrarouge d'hydroxydes métalliques ; par MM. Cl. DUVAL et J. LECOMTE.

(28.3.41.)

Nous avons étudié, sous forme de poudre, les spectres d'absorption infrarouge, entre 6 et 14 μ environ, de 30 hydroxydes métalliques. Ce travail a permis, pour la première fois, de mettre en évidence *des bandes caractéristiques des vibrations de déformation* (planes ou gauches) *du groupement OH*: d'autre part nous avons proposé une tentative d'explication des fréquences mesurées. En outre, *pour les minéraux*, nous avons observé et expliqué que certains maxima d'absorption sont intenses pour les substances pulvérisées alors qu'ils n'apparaissent pas pour les mêmes produits à l'état de *lamelle*.

Nous avons mesuré, entre les longueurs d'onde de 6 et 14 μ environ (1660 à 700 cm^{-1} environ), les spectres d'absorption infrarouge de 30 hydroxydes métalliques. Nous voulions montrer que *l'étude*

de tels produits que l'on ne peut examiner, ni à l'état fondu, ni en solution, s'effectue, sans aucune difficulté, sous forme solide. Nous avions choisi les hydroxydes parce que la formule, relativement simple, de ces substances laissait espérer que les spectres obtenus pourraient être facilement interprétés. De plus, R. Freymann ayant effectué de nombreux travaux dans le proche infrarouge (0,8 à 1,2 μ), sur divers composés, organiques ou minéraux, renfermant le groupement OH (I), il était intéressant de poursuivre ces recherches dans une région, où l'on pouvait espérer mettre en évidence au moins l'une des vibrations fondamentales de ce groupement (vibrations de déformation : δ (OH), plane, γ (OH), gauche).

Nous avons utilisé un spectromètre enregistreur (avec deux prismes de sel gemme à 30°) qui a été souvent décrit par l'un de nous (2), et qui permet d'explorer la zone utile 6-15 μ, en une vingtaine de minutes. On obtient de cette manière, sur un papier photographique sensible, un enregistrement dans lequel les intensités des radiations dans le spectre infrarouge sont indiquées en fonction des longueurs d'onde. Suivant la technique habituelle (3), les substances à étudier étaient finement broyées dans un mortier d'agate, puis passées à travers un tamis de soie très fin. Avec un peu d'habitude, on arrive à déposer, sur une lame de sel gemme bien polie (transparente dans tout notre intervalle spectral) une couche très mince (de quelques microns d'épaisseur) et aussi homogène que possible. Certaines substances donnent facilement le résultat cherché. Avec d'autres, des tâtonnements apparaissent inévitables. Il est bien certain que la nature même de la poudre occasionne ces différences. Une seconde lame de sel gemme vient recouvrir cette couche et maintient en place les grains de la substance. La cuve d'absorption, ainsi constituée, se met directement devant la fente d'entrée du spectromètre. (Sur l'application de cette méthode à d'autres substances, voir 3). Comme on le voit, des quantités très faibles d'hydroxydes suffisent pour obtenir un spectre complet.

On constate que, malgré des différences d'homogénéité de la couche, on peut obtenir, dans la plupart des cas, des bandes d'absorption nettement marquées. Il y a certainement une partie importante des radiations, qui se trouve dissipée par diffusion à travers la substance, mais les longueurs d'onde apparaissent suffisamment grandes, dans notre domaine, pour que ce phénomène ne cause pas de difficultés particulières.

Jusqu'à présent, à notre connaissance, sauf pour l'acide orthoborique examiné par Sen (4), il n'existe pas de recherches dans notre région, sur les hydroxydes préparés par voie chimique. Pour les minéraux, Coblentz (5)en a examiné un certain nombre sous forme de minces lamelles, mais l'étude de ces mêmes substances broyées, ne nous semble avoir été encore tentée : on verra plus loin qu'elle n'apparaît pas sans intérêt.

Nous allons indiquer des résultats généraux qui ressortent de nos mesures, et nous essaierons ensuite d'en donner quelques explications. Malgré la simplicité des formules de ces produits, nos déterminations ont montré que les spectres infrarouges des

hydroxydes se présentent comme beaucoup plus complexes que nous ne l'attendions. Les régularités dans les spectres et les interprétations ne sont pas toujours faciles à indiquer, et nous ne nous dissimulons pas que, par suite, notre travail ne peut, à beaucoup près, être considéré comme définitif.

Résultats.

La fig. 1 donne les positions des maxima d'absorption et leurs intensités (proportionnelles à la hauteur des traits). La fig. 2 fournit des exemples des courbes enregistrées.

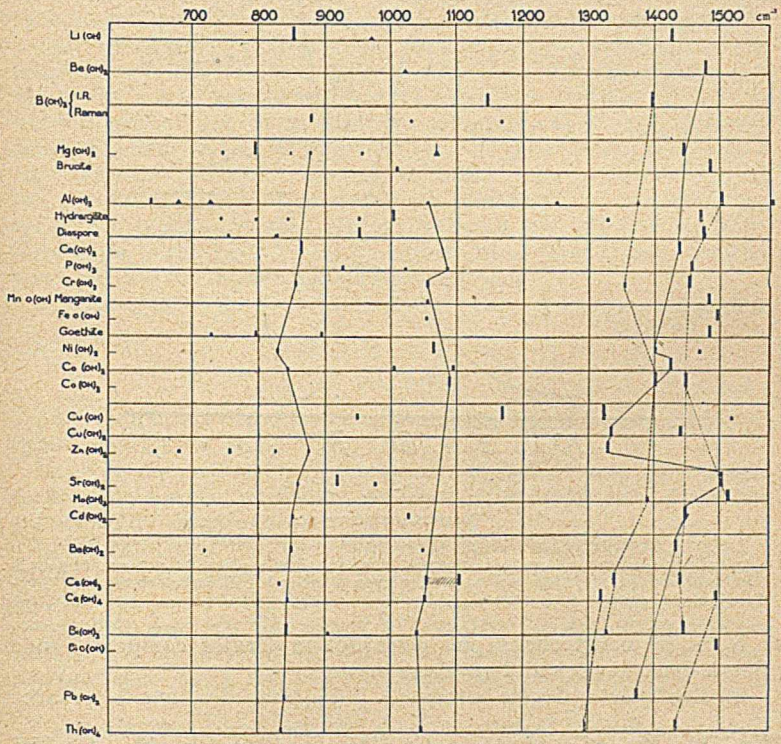


Fig. 1.

Tableau des maxima d'absorption
(les hauteurs des traits sont proportionnelles à l'intensité des bandes).

I. — *Région de 1300 à 1500 cm⁻¹*. Si l'on fait abstraction de bandes faibles, qui apparaissent parfois dans le spectre de certains composés, il semble que l'on puisse mentionner les régularités suivantes :

1°) Les hydroxydes de la forme X.OH possèdent *une* fréquence :

Li 1428 ; Cu 1322 cm⁻¹

A ces hydroxydes se rattachent les composés de la forme XO (OH).

MnO (OH) 1481 FeO (OH) 1492 FeO (OH) 1481 BiO (OH) { 1446 cm^{-1}
(Manganite) (Göthite) { 1310

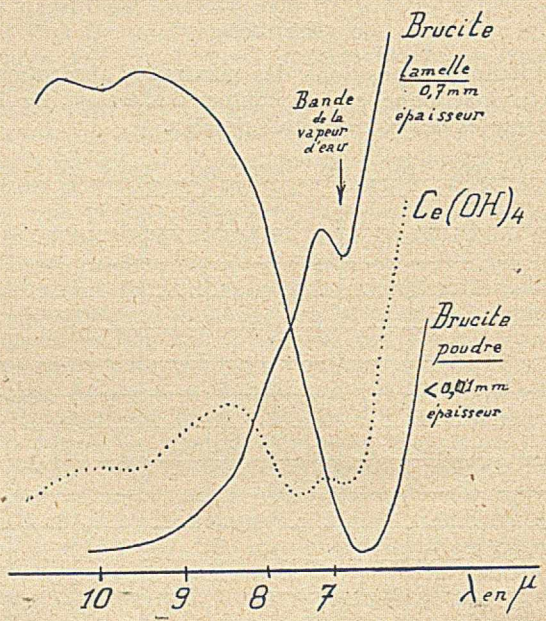


Fig. 2.

Courbes enregistrées :
en abscisses les longueurs d'onde, en ordonnées les déviations du galvanomètre.

La bande de la vapeur d'eau, qui apparaît dans le spectre continu (et notamment pour la brucite 0,7 mm.) ne doit pas être confondue avec la bande δ (OH) caractéristique de l'oxydrile, qui est beaucoup plus intense.

Nous ne comprenons pas pourquoi ce dernier composé donne lieu à deux bandes au lieu d'une seule.

2°) Les hydroxydes de la forme X $(OH)_2$ possèdent *une* fréquence :

Be 1481 Mg 1467 Mg 1487 Ca 1434 Ni 1399 Co 1424 Cu 1345
(Brucite)

Zn 1349 Sr 1507 Cd 1434 Pb 1373 cm^{-1}

Le diaspore $AlO(OH)_2$ s'apparente assez bien aux résultats précédents avec une bande forte vers 1474 cm^{-1}. Signalons, sans plus tarder, certains résultats inattendus :

a) L'hydroxyde $Cu(OH)_2$ possède seul une deuxième fréquence vers 1445 cm^{-1}.

b) Le déplacement de la bande que nous avons signalée se fait, avec le poids atomique croissant du métal, régulièrement vers de

faibles fréquences de Be à Zn, pour revenir ensuite en arrière avec Sr, et reprendre un cours normal à partir de ce point.

3°) Les hydroxydes de la forme : $X(OH)_3$ possèdent généralement *deux* fréquences :

B 1394	Al 1375	P ?	Cr 1356	Co 1404	Ce 1356	Bi 1322	cm^{-1}
?	1503	1463	1457	1446	1457	1446	

L'hydrargillite $Al(OH)_3$ possède également deux bandes, l'une forte vers 1470 et l'autre faible vers 1329 cm^{-1}.

Dans l'ensemble, les nombres observés diminuent avec l'augmentation du poids atomique du métal. On remarquera les différences très nettes entre les résultats du cobalt trivalent et du cobalt divalent. Le bore et le phosphore ne possèdent qu'une fréquence au lieu de deux, dans notre région. La deuxième bande de $B(OH)_3$ a été réellement observée par Sen à 1818 cm^{-1} (5,5 μ), ce qui fait penser que la bande correspondante de $P(OH)_3$ pourrait être également fortement déplacée vers de plus hautes fréquences. Nous verrions volontiers, dans ce résultat, une manifestation du fait que $B(OH)_3$ et $P(OH)_3$ représentent plutôt des acides, alors que les autres substances sont plutôt basiques, les vibrations δ (OH), dont nous parlerons plus loin, ne devant pas être régies, dans les deux cas par les mêmes constantes de force.

4°) Les hydroxydes de la forme $X(OH)_4$ possèdent *deux* fréquences :

Ce 1322	Th 1294	cm^{-1}
1492	1438	

La position des deux maxima est nettement différente, suivant que le Cérium est tri ou tétravalent,

II. — *Autres régions* : Les régularités semblent un peu moins nettes, mais avec quelques réserves, elles sont tout de même dignes d'être mentionnées.

Entre 1145 (B) et 1046 cm^{-1} (Th) se trouve généralement, pour les hydroxydes $X(OH)_3$ et $X(OH)_4$, une bande bien marquée. Les mêmes substances possédent, dans la région de 850 cm^{-1}, un maximum moins bien marqué. Quant aux hydroxydes $X(OH)_2$, ils présentent aussi, dans la même région de 850 cm^{-1}, une bande d'absorption, souvent plus nette qu'avec les hydroxydes tri ou tétravalents.

Nous n'avions pas pour but, en commençant cette étude, de la poursuivre dans la direction des minéraux. Par suite, nous contenterons-nous de faire remarquer que, comme l'on pouvait s'y attendre, ceux-ci donnent souvent un spectre peu différent de celui du produit chimique synthétique correspondant. Mais toutefois il nous est apparu un fait très important : Coblentz (5) étudiant des minéraux renfermant dans leur formule des groupements oxhydriles n'avait pas observé de bande d'absorption définie entre 1300 et 1500 cm^{-1} ; ces composés étaient étudiés sous forme de lamelle. Par contre, pour les mêmes substances finement broyées (brucite, hydrargillite, diaspore, göthite, manganite) nous avons toujours observé au moins un maximum très intense dans cette

région. Il faut exclure immédiatement la possibilité d'une hydratation au cours du broyage, sans quoi nous aurions vu apparaître un maximum vers 6 μ (1666 cm^{-1}). Il convient par contre, de rapprocher nos observations de celles d'Ellis et de Yeou-Ta. C'est ainsi (5 bis) que pour la brucite la *fréquence de valence* 2 ν (OH), vers 7142 cm^{-1} ne peut être observée quand le plan de clivage de la brucite est perpendiculaire à la direction du faisceau lumineux ; au contraire cette fréqnence apparaît, dès qu'on incline le plan de clivage par rapport à cette direction. Cet effet s'explique en admettant que, dans le premier cas, la variation du moment électrique est nulle, d'où résulte une absorption infrarouge nulle. *C'est un phénomène analogue que nous observons ici, mais pour les fréquences de déformation δ(OH). Quand le plan de clivage est perpendiculaire au faisceau* [cas des expériences de Coblentz et de nos expériences sur la brucite (fig. 2)] *les fréquences voisines de 1450 cm^{-1} sont absentes. Par contre, pour la même substance finement broyée, les axes des cristaux sont orientés au hasard* par rapport au faisceau lumineux, et, la variation du moment électrique devenant statistiquement différente de zéro, *l'absorption apparaît.*

Interprétation des résultats.

Il est possible, que, même pour des corps préparés synthétiquement, certains maxima d'absorption proviennent de vibrations du réseau cristallin. Nous rappelons que, dans le cas d'oxydes métalliques, certains d'entre eux, tels que BeO, ZnO, MgO et CaO possèdent, d'après S. Tolksdorf (6), une ou deux vibrations fondamentales mettant en cause le réseau cristallin, et tombant dans notre domaine. D'après des recherches inédites de deux d'entre nous, Al_2O_3 possède, vers 10 μ, une bande extrêmement forte et très large. Mais, d'une manière générale, les études sont peu avancées sur ce point. Nous n'aurions d'ailleurs pas dans la liste des corps que nous avons étudiés, un assez grand nombre d'exemples d'hydroxydes appartenant à des structures cristallines déterminées, pour que nous puissions aboutir à des déductions présentant quelque certitude.

Par contre, en ce qui concerne les régularités que nous avons mentionnées, il semble qu'elles puissent s'interpréter, au moins jusqu'à un certain point, par la considération des vibrations des molécules. Naturellement, nous ne nous dissimulons pas que des critiques puissent être faites, et nous n'avons aucunement la prétention d'arriver à une interprétation complète des résultats expérimentaux. Notre explication aura au moins l'avantage de montrer qu'il peut exister un lien cohérent entre plusieurs suites de bandes, que nous avons mesurées, et que, par suite, leur apparition ne doit pas être considérée comme fortuite.

Type X.OH. — Une telle molécule, supposée angulaire (fig. 3), possède trois fréquences fondamentales : ω_1 et ω_2 se plaçant vers 3400 cm^{-1}, en admettant que l'atome X participe très peu au mouvement. La bande forte, mesurée entre 1300 et 1500 cm^{-1}, corres-

pond à la troisième vibration ω_3 : c'est donc une fréquence de de déformation plane du groupement OH : δ (OH).

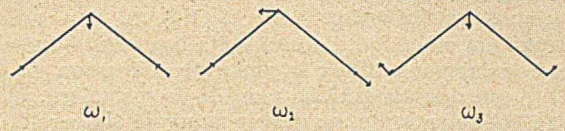


Fig. 3.

Modes de vibration d'un modèle moléculaire angulaire à trois masses.

Quand il s'agit de molécules du genre de XO (OH), on peut prévoir en outre, une ou plusieurs vibrations gauches de déformation du groupement OH : γ (OH), ce qui expliquerait l'apparition d'autres maxima.

Type X.(OH)$_2$. — Nous admettrons, ici encore, que les atomes d'hydrogène ne sont pas alignés, par rapport à X, avec les atomes d'oxygène. On prévoit l'existence de 9 fréquences fondamentales : 7 planes et une gauche peuvent donner naissance à une bande d'absorption (l'autre fréquence gauche est inactive). Nous donnons les modes de vibration, dans la fig. 4 en nous inspirant d'un schéma de Kohlrausch (7). Parmi les quatre modes de vibration ν, deux correspondent à des vibrations de valence du groupement OH : ν(OH), et seraient à chercher vers 3400 cm^{-1} ; deux autres représentent des fréquences de la chaîne : il est possible que plusieurs des bandes de Mg(OH)$_2$, Zn(OH)$_2$, ou Sr(OH)$_2$ par exemple, qui échappent aux régularités signalées plus haut, se rapportent à ces vibrations : mais nous ne pouvons pas actuellement procéder à une identification étayée avec des arguments suffisants.

Par contre, dans les vibrations de déformation δ_1 et δ_2, l'une au

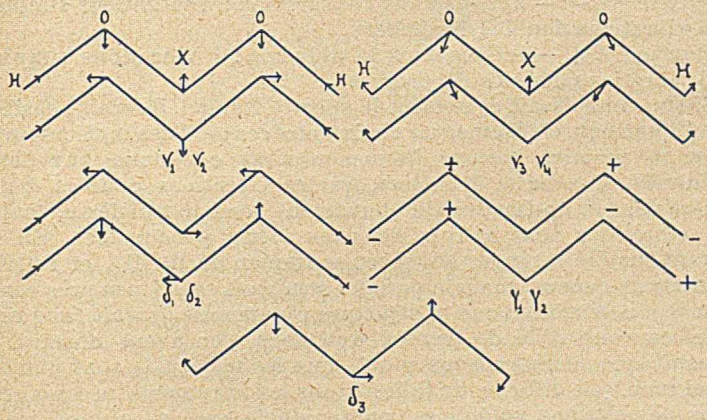


Fig. 4.

Modes de vibration d'un modèle moléculaire angulaire à 5 masses (d'après Kohlrausch).

moins, pour laquelle l'atome métallique ne prend qu'une très faible part semble expliquer l'apparition de la bande que nous avons mesurée entre 1300 et 1500 cm^{-1}, et qui se présente alors comme une vibration de déformation plane : δ(OH). Si l'on admet, que, dans la deuxième vibration, l'atome métallique reste aussi presque immobile, nous aurions affaire à une autre vibration de déformation : δ(OH), qui devrait différer peu de la première, et se confondre avec elle, par suite du faible pouvoir dispersif de notre spectromètre dans cette région.

La régularité vers 850 cm^{-1}, provient probablement de la vibration gauche γ, dans laquelle l'atome métallique participe peu au mouvement, c'est alors une vibration gauche γ(OH). Nous trouverons plus loin, avec les hydroxydes trivalents, une suite de bandes, dont l'apparition se rattacherait à une vibration analogue: mais la différence de structure suffit à expliquer le déplacement des fréquences.

Type X.(OH)$_3$. — Trois structures sont possibles : molécule plane avec les atomes d'hydrogène dans le prolongement des directions de valence X.O (symétrie D_{3h}), molécule plane avec les atomes d'hydrogène en dehors de ce prolongement (symétrie C_{3h}), molécule pyramidale (symétrie C_{3v}). Comme il y a 7 masses vibrantes, le nombre maximum des vibrations fondamentales est de 15, qui se répartissent comme il suit :

Symétrie D_{3h}. — actives dans l'absorption : 2 vibrations gauches et 4 vibrations doubles dégénérées.

Symétrie D_{3h}. — actives dans la diffusion : 2 vibrations planes et 1 vibration double dégénérée .

Symétrie C_{3h}. — actives dans l'absorption : 2 vibrations gauches et 4 vibrations doubles dégénérées.

Symétrie C_{3h}. — actives dans la diffusion : 2 vibrations planes et 5 vibrations doubles dégénérées.

Symétrie C_{3v}. — actives dans l'absorption : 4 vibrations simples et 5 vibrations doubles dégénérées.

Symétrie C_{3v}. — actives dans la diffusion : 4 vibrations simples et 5 vibrations doubles dégénérées.

Si l'on connaissait également le spectre Raman, il serait possible théoriquement, d'effectuer un choix entre ces modèles moléculaires. Avec le premier, *aucune* fréquence n'est commune aux deux phénomènes, avec le deuxième, quatre vibrations doubles dégénérées doivent apparaître simultanément, avec le troisième, *toutes* les vibrations sont actives dans les deux phénomènes. En se basant sur l'infrarouge (les spectres Raman de B(OH)$_3$ et P(OH)$_3$ étant seuls connus, mais le premier semblant seul à peu près complet (8)), il se trouve que la structure pyramidale devrait faire prévoir beaucoup plus de bandes que nous n'en avons observé. Il s'ensuit que nous pensons plutôt que les molécules sont planes. Quoi qu'il soit difficile de fournir tous les arguments nécessaires, nous admettrions volontiers, par analogie avec ce qui se passe pour d'autres molécules, que les atomes d'hydrogène ne sont pas alignés avec les atomes d'oxygène, et l'atome métallique central. (symétrie C_{3h}). Nous sommes ainsi en accord avec les règles de sélec-

tion précédemment données, car, pour $B(OH)_3$, il semble bien y avoir des coïncidences entre le spectre de diffusion (8) et celui d'absorption, et, dans le cas de cette substance, la symétrie C_{3h} de la molécule s'accorde bien avec la structure donnée par les rayons X (9). Mais, ainsi qu'on a pu le voir, du point de vue infrarouge seul, il n'existe aucune différence entre les prévisions des bandes dans le cas des symétries C_{3h} et D_{3h}.

On peut assez facilement, dans le cas d'une symétrie C_{3h}, déduire les modes de vibration des hydroxydes de ceux que l'on observe pour les ions CO_3 et NO_3, qui possèdent également des structures planes. Cette manière de procéder aura également l'avantage de fixer l'ordre de grandeur des fréquences convenant à chaque mode de vibration, puisque, dans le cas de carbonates et de nitrates, les attributions sont actuellement incontestables (fig. 5, établie dans l'hypothèse d'une symétrie C_{3h}).

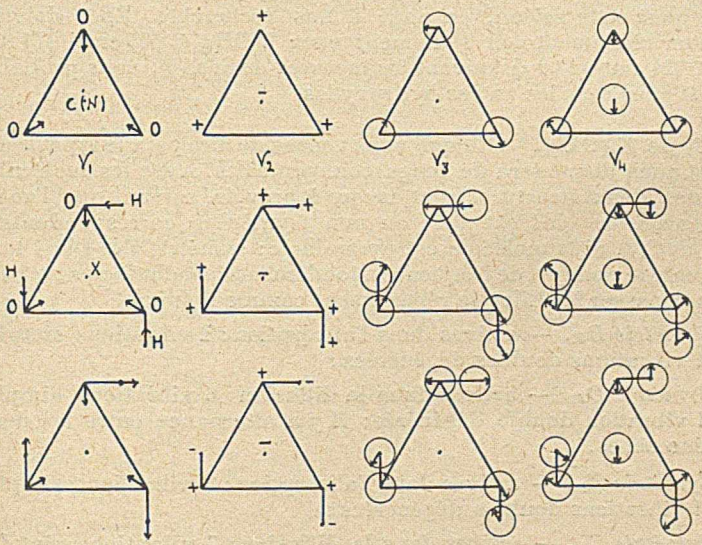


Fig. 5.

Modes de vibration des molécules $X-(OH)_3$ d'après ceux de $(CO_3)^=$ ou $(NO_3)^-$.

La vibration entièrement symétrique ν_1 se place vers 1087 pour CO_3 et 1071 cm^{-1} pour NO_3. En ajoutant les deux atomes d'hydrogène, qui peuvent vibrer en phase ou en opposition de phase avec les atomes d'oxygène, on aboutit à deux vibrations, entièrement symétriques, inactives dans l'infrarouge (l'une serait à chercher dans le Raman, vers 1080 et l'autre vers 3400 cm^{-1}). Le deuxième mode de vibration, ν_2, interdit dans la diffusion, est gauche. Il se place vers 878 pour les carbonates et vers 830 cm^{-1} pour les nitrates. Avec deux atomes d'hydrogène en plus, nous aboutissons à deux modes distincts, actifs seulement dans l'absorption, dont l'un représente

une vibration gauche de la chaîne, correspondant aux bandes observées vers 850 cm^{-1} et l'autre une vibration gauche γ (OH), pouvant répondre aux raies que nous avons trouvées vers 1046-1145 cm^{-1}. Un autre mode de vibration gauche, actif seulement dans la diffusion, est double dégénéré (non représenté dans la fig. 5). La troisième vibration ν_3 des carbonates et nitrates (respectivement vers 1437 et 1359 cm^{-1}) est double dégénérée, et elle est permise à la fois dans l'absorption et dans la diffusion. Nous aboutissons, avec les hydroxydes, à prévoir l'apparition de deux vibrations, situées dans la même région spectrale correspondant, l'une à une vibration, plane de déformation δ(OH) et l'autre à une vibration plane de déformation de la chaîne: c'est exactement ce qui a été observé. La dernière vibration ν_4 des carbonates et des nitrates (vers 720 cm^{-1}), double dégénérée, active à la fois dans l'absorption et dans la diffusion, se place à la limite de notre domaine, il est probable que les modes correspondants des molécules $X(OH)_3$ ont pour cette raison, échappé à nos recherches. Elles doivent exister réellement non seulement pour $B(OH)_3$ à 675 cm^{-1} (14,8 μ) et à 724 cm^{-1} (13,8 μ), suivant les mesures de Sen (4), mais probablement pour tous les autres hydroxydes.

Type $X.(OH)_4$. — Ce que nous venons de dire pour le type précédent nous dispensera de longs commentaires. Avec les molécules planes, deux structures sont encore à prévoir, suivant que l'angle valenciel de OH est 180° ou non (symétries correspondantes: D_{4h} et C_{4h}). Si la molécule est pyramidale: symétrie C_{4v}. Dans tous les cas, le nombre de fréquences fondamentales distinctes ne peut pas dépasser 21. Elles se répartissent comme il suit:

Symétrie D_{4h}. — actives dans l'absorption : 2 vibrations simples et 4 vibrations doubles dégénérées ;

Symétrie D_{4h}. — actives dans la diffusion : 6 vibrations simples et 1 vibration double dégénérée; il y a alternance entre les deux phénomènes.

Symétrie C_{4h}. — actives dans l'absorption : 2 vibrations simples et 4 vibrations doubles dégénérées ;

Symétrie C_{4h}. — actives dans la diffusion : 7 vibrations simples et 1 vibration double dégénérée ; il y a alternance entre les deux phénomènes.

Symétrie C_{4v}. — actives dans l'absorption: 4 vibrations simples et 5 vibrations doubles dégénérées;

Symétrie C_{4v}. — actives dans la diffusion : 10 vibrations simples et 5 vibrations doubles dégénérées; Sont communes aux deux phénomènes , 4 vibrations simples et 5 vibrations doubles dégénérées.

Comme plus haut, nous pensons que la symétrie C_{4h} est la plus probable (l'adoption de D_{4h} d'ailleurs ne changerait rien au raisonnement), car nous pensons que le spectre est trop pauvre en bandes pour que la molécule puisse être pyramidale. Les con-

clusions sont analogues à celles de $X.(OH)_3$. On prévoit dans notre région infrarouge ;

une vibration gauche de la chaîne vers 850 cm^{-1} ;

une vibration gauche γ (OH) vers 1000-1100 cm^{-1} ;

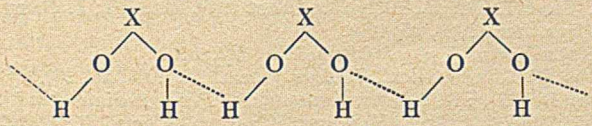
une vibration plane de déformation de la chaîne vers 1300-1500 cm^{-1} ;

une vibration plane de déformation δ (OH) vers 1300-1500 cm^{-1} ; ce qui correspond bien au nombre des bandes observées. On prévoit qu'il peut exister, en plus, dans le spectre infra-rouge une vibration de valence γ (OH) vers 3400 cm^{-1}, une vibration plane de déformation δ (OH) et une vibration plane de déformation de la chaîne en dessous de 700 cm^{-1}.

Remarque. — On a pu noter, dans ce qui précède, des difficultés relatives à l'attribution des fréquences voisines de 1400 cm^{-1}. C'est ainsi que, pour des composés renfermant un seul oxydrile: Cu(OH) ou BiO(OH), il y a deux bandes. Il y a également deux bandes pour $Cu(OH)_2$ etc.

D'ailleurs il est à remarquer que le nombre des bandes observées dans cette région est généralement, sous réserve toutefois d'études ultérieures utilisant une plus grande dispersion, *d'une ou deux bandes au maximum.*

Aussi pourrait-on envisager une explication un peu différente de celle que nous proposons: On pourrait comprendre l'existence de deux types de bandes δ(OH), l'une vers 1450 cm^{-1}, correspondant aux groupements (OH) « libres » de $X<^{OH}_{OH}$ (par exemple), et l'autre vers 1350 cm^{-1}, correspondant aux groupements OH associés dans des chaînes telles que :



« liaison hydrogène »

Mais les résultats expérimentaux ne semblant pas confirmer ce point de vue, nous croyons devoir rejeter l'hypothèse précédente. (La faible largeur des bandes observées tend, en particulier, à réfuter cette conception).

Conclusions

On voit, d'après ce qui précède, que les spectres d'absorption infra-rouges des hydroxydes métalliques apparaissent beaucoup plus compliqués que nous pouvions le penser, à priori. Nos interprétations sont loin d'expliquer l'apparition de toutes les bandes mesurées, principalement en ce qui concerne les composés du type $X.(OH)_2$. La théorie des vibrations moléculaires, que nous

avons esquissée, semble s'appliquer le mieux avec les composés $X.(OH)_3$ et $X.(OH)_4$. Il faut néanmoins retenir de cette recherche :

1° La possibilité d'étudier, sous forme solide, sans difficultés notables, des composés, minéraux, qu'il n'aurait pas été possible d'examiner en solution ou à l'état fondu ;

2° *La mise en évidence des vibrations de déformation, planes ou gauches, du groupement OH, dont l'existence n'avait pas pu être assurée jusqu'à présent* ;

3° *La variation qui se présente, dans les spectres des minéraux, suivant que les substances sont étudiées sous forme de lamelles cristallines ou de poudres broyées* (influence de l'orientation des axes des cristaux).

Nous remercions M. le professeur Cotton, pour l'intérêt avec lequel il a suivi ce travail et pour les moyens d'étude qu'il a mis à notre disposition.

Bibliographie.

(1) R. Freymann, *J. Phys.*, 1938, 9, 517 et 1939, 10, 1.

(2) J. Lecomte, *C. R.*, 1935, 196, 1011 ; J. Lecomte et P. Lambert, *Ann. Comb. liquides*, 1931, n° 6, p. 1001 ; *Ann. Phys.*, 1932. 18, 331 ; *Ibid.*, 1938, 10, 503; Public. Sc. et Techniques Ministère de l'Air (Paris, Gauthier-Villars) N° 34, 1933 et N° 142, 1939, etc.

(3) J. Lecomte et R. Freymann, *C. R.*, 1939, 208, 1401; *Bull. Soc. Chim.* (sous presse) ; Cl. Duval et J. Lecomte, C. R. 1941, 212, 389 ; Mme F. Douvillé, Cl. Duval et J. Lecomte, C. R. 1941, 212, 697, C. R. 1941, 212, 953.

(4) M. K. Sen, *Indian J. Phys.*, 1937, 11, 9.

(5) W. W. Coblentz, Investigation of infrared spectra, Part III, Publication Carnegie Institution. N° 65 ; Washington (D. C.) 1906.

(5) *bis.* Yeou Ta, *C. R.*, 1939, 209, 990 et 1940, 211, 468 ; J. Bath et J. W. Ellis, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 1098.

(6) S. Tolksdorf, *Z. phys. Chem.*,1928, 132, 161.

(7) K. W. F. Kohlrausch, *Z. phys. Chem. B.*, 1934, 26, 209.

(8) pour $B(OH)_3$: R. Ananthakrishnan, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1936, 4, 82: *Ibid.*, 1937, 5, 200 ; L. Kahovec, *Z. phys. Chem. B.*, 1938, 40, 135 ; pour $P(OH)_3$: J. C. Ghosh et S. K. Das, *J. Phys. Chem.*, 1932, 36, 586 ; A. Simon et F. Fehér, *Z. anorg. allg. chemie*, 1937, 230, 289 ; R. Ananthakrishnan, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1937, 5, 200.

(9) W. H. Zachariasen, *Phys. Rev.*, 1933, 44, 327; *Z. Kristal*, 1934, 88, 150.

Laboratoire des Recherches physiques
à la Sorbonne.

N° 71. — Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones (Effet Raman et spectres d'absorption ultra-violets). 3e mémoire : Sur les stéréoisomères des α- et β-décalones ; par Mlle D. BIQUARD.

(12.3.1941.)

L'auteur étudie l'influence exercée sur les spectres Raman et ultra-violets : 1° par l'ortho-condensation d'un noyau cyclohexanique avec la cyclohexanone ; 2° par l'introduction d'un radical cyclohexyl dans une cétone aliphatique normale.

L'auteur fait également une étude comparée des deux formes *stéréo-isomères* des décalones α et β.

Les méthodes de préparation des différentes substances étudiées sont décrites.

Les recherches entreprises sur les spectres Raman et ultra-violets de quelques cétones m'avaient amenée à étudier l'effet provoqué par l'ortho-condensation, avec les cyclanones, d'un noyau benzénique en position α et β par rapport au groupe carbonyle (1).

J'avais montré que l'influence du groupe $C_6H_4<$ sur la fréquence Raman caractéristique de la liaison C=O se manifestait par des effets différents suivant qu'il s'agissait d'une α- ou β-benzocyclanone, c'est-à-dire suivant les positions respectives des groupes C=O et $C_6H_4<$ (2).

Afin d'examiner les modifications apportées aux spectres Raman et ultra-violets de quelques cétones par l'introduction dans ces molécules d'un radical cyclohexényl ($C_6H_{10}<$), j'étudierai comparativement, dans ce mémoire, les spectres de la cyclohexanone et ceux des deux formes stéréoisomères des α- et β-décalones. De plus, la comparaison des spectres de la cyclohexyl-propyl-cétone avec ceux d'une cétone aliphatique normale montrera l'influence exercée par l'introduction d'un groupe C_6H_{11} — dans ce dernier composé.

Les décalones peuvent être considérées soit comme résultant de l'ortho-condensation d'un noyau $C_6H_{10}<$ et de la cyclohexanone, soit comme provenant des tétralones par hydrogénation totale du noyau benzénique.

L'influence du groupe $C_6H_{10}<$ (noyau entièrement saturé), en ce qui concerne la raie Raman caractéristique de la fonction cétonique, est très faible et se manifeste surtout lorsqu'il est directement lié au groupe C=O. Ainsi pour les α-décalones, on note un abaissement très faible de la fréquence caractéristique de la liaison C=O par rapport à celle correspondant à la cyclohexanone, tandis que pour les β-décalones (substances pour lesquelles les deux groupes sont séparés par un CH_2) cette influence est à peu près nulle (*tableau I*). De plus, dans tous les cas ici étudiés, on a noté une intensité nettement plus forte pour les raies cétoniques des α-décalones que pour celles des isomères β correspondants.

D'autre part, en comparant les valeurs de la fréquence Raman caractéristique de la raie C=O des α-décalones avec celle correspondant à la cyclohexyl-propyl-cétone, j'ai pu remarquer que les

observations faites précédemment sur l'influence de la cyclisation, tant en ce qui concerne les cyclanones que les benzocyclanones, se vérifiaient également dans le cas des α-décalones. En effet, j'avais indiqué que lors du passage d'une cétone aliphatique normale à une cyclanone, lorsque le cycle cétonique formé comprenait 6 chaînons ($n = 6$), et seulement dans ce cas, il n'y avait pas de variation sensible de la fréquence caractéristique $\nu_{c=o}$ (1). Des observations tout à fait analogues avaient été faites lorsque l'on passait des cétones arylaliphatiques aux benzocyclanones correspondantes α ou β (2).

De même, si l'on considère le passage de la cyclohexyl-propyl-cétone à l'α-décalone, ce qui correspond à la formation d'un cycle cétonique comprenant 6 chaînons, on n'observe pas non plus de variation sensible de $\nu_{c=o}$ (*tableau III*).

Les décalones pouvant exister sous deux formes stéréoisomères, de ce fait l'étude de leurs spectres Raman présente un grand intérêt. En effet, par suite de la différence de symétrie existant entre les isomères *cis* et *trans*, les spectres Raman des composés *cis* doivent être plus riches en raies que ceux des composés *trans*. L'étude comparée des spectres Raman de ces couples d'isomères doit ainsi permettre non seulement de différencier l'isomère *cis* de l'isomère *trans* mais encore d'*attribuer* à chacun d'eux la structure qu'il possède.

J'ai effectivement observé que les spectres Raman des α- et β-décalones *cis* sont plus riches en raies que ceux des isomères *trans* correspondants (fig. 1) (3).

De plus, pour chaque couple de stéréoisomères étudiés, j'ai observé une très légère augmentation de la fréquence de la raie Raman caractéristique de la fonction cétonique lorsque l'on passe de l'isomère *cis* à l'isomère *trans*, l'intensité correspondant à cette raie cétonique étant nettement plus forte pour le premier (tableaux I, II).

Une plus grande valeur de la fréquence caractéristique de la liaison cétonique pour l'isomère *trans* a été également observée par Kahovec et Mardaschew (4) dans le cas des anhydrides des acides *cis*- et *trans*-hexahydrophtaliques. Ces auteurs attribuent cette exaltation de la fréquence à une légère augmentation de la tension du cycle dans le cas des dérivés *trans*.

Cette interprétation d'une élévation de $\nu_{c=o}$ en relation avec une plus grande tension pour le dérivé *trans* est à rapprocher de ce qui a été observé soit dans le cas des cyclanones (1) soit dans le cas des benzocyclanones (2) pour lesquelles $\nu_{c=o}$ augmente systématiquement à mesure que le nombre des chaînons du cycle cétonique diminue.

Or, suivant la théorie de Baeyer, si l'on admet une disposition régulière des atomes de carbone dans un composé cyclique, il faut faire subir une certaine flexion aux liaisons carbonées par rapport à l'état normal. Les cycles correspondant à un nombre d'atomes de carbone n égal à 5 et 6 seraient ainsi ceux pour lesquels la flexion imposée aux liaisons carbonées sera la plus faible ; ces cycles devraient donc présenter une tension plus faible que ceux pour lesquels $n < 5$ ou $n > 6$. On devrait ainsi noter, pour les cyclanones

correspondant à $n < 5$ aussi bien qu'à $n > 6$, une augmentation de $\nu_{c=o}$.

Or, j'ai constaté qu'il n'y avait pas pour $\nu_{c=o}$ des valeurs minima correspondant à $n = 5$ et $n = 6$, mais que $\nu_{c=o}$ décroissait systématiquement lorsque n prenait successivement les valeurs 4, 5, 6, 7, 8, les écarts entre les valeurs de $\nu_{c=o}$ de 2 termes consécutifs décroissant à mesure que le cycle devient plus grand (1).

Les mêmes remarques ont été faites pour les benzocyclanones ($n = 5, 6, 7$) (2).

Il faut encore remarquer que toutes les cétones aliphatiques présentent une même valeur de $\nu_{c=o}$ ($\nu_{c=o} = 1715$ cm^{-1}) et que, parmi les cyclanones, c'est pour la cyclohexanone ($n = 6$) que l'on observe sensiblement cette même valeur de $\nu_{c=o}$ (1).

De même, lorsque l'on passe de la butyrophénone ou de la benzyl-éthyl-cétone aux α- et β-tétralones il n'y a pas de variation sensible de $\nu_{c=o}$ tandis que la formation de cycles cétoniques (cyclanones ou benzocyclanones) pour lesquels $n < 6$ se manifeste par une augmentation de $\nu_{c=o}$, la formation d'un cycle cétonique pour lequel $n > 6$ amenant une dépression de $\nu_{c=o}$.

Par conséquent, en rapport avec l'étude des décalones stéréoisomères, si l'on interprète, dans les cas cités précédemment, l'augmentation de la fréquence $\nu_{c=o}$ par une augmentation de la tension du cycle, il faudrait supposer que les cycles cétoniques étudiés (cyclanones et benzocyclanones) pour lesquels $n > 6$ sont moins tendus que les cétones correspondantes à chaînes ouvertes.

La différence observée entre les spectres Raman des isomères *cis* et *trans* α et β se manifeste dans les spectres d'absorption ultraviolets de ces substances par une très faible différence, surtout sensible dans le cas des isomères α : on observe un faible déplacement vers le visible de la première branche de la courbe du composé *cis* par rapport à celle de l'isomère *trans*, et on note une légère augmentation de l'intensité d'absorption pour le composé *cis* (*fig.* 2 et 3).

L'ortho-condensation d'un noyau cyclohexanique avec une cyclanone (*fig.* 4, 5, 6, 7) ou l'introduction d'un groupe cyclohexyl dans une cétone aliphatique à chaîne normale (*fig.* 8 et 9) n'entraîne pas de changement important de l'absorption ultra-violette ; la forme des courbes reste la même, la modification observée consistant en un léger déplacement des courbes vers le visible et en une augmentation du coefficient d'absorption. L'effet observé est plus sensible dans le cas de la cyclohexyl-propyl-cétone et des α-décalones pour lesquelles le groupe C = O est situé en α du noyau cyclohexanique.

Partie expérimentale.

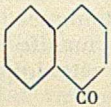
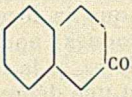
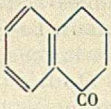
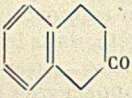
I. — *Etude spectrale.*

A. *Spectres Raman.* — Les spectres Raman ont été réalisés à la température ordinaire ; la trans-α-décalone (P. F. 33°) a été

étudiée à l'état de surfusion. J'ai opéré en suivant la technique indiquée par ailleurs (1).

Dans le *tableau I* sont données les valeurs de la fréquence caractéristique de la fonction cétonique $\nu_{c=o}$ pour la cyclohexanone, les α- et β-décalones et les α- et β-tétralones, substances qui possèdent toutes un cycle cétonique comprenant 6 chaînons.

TABLEAU I.

Cétones		$\nu_{c=o}$ en cm⁻¹	Cétones		$\nu_{c=o}$ en cm⁻¹
		1714			1714
	cis trans	1708 1709		cis trans	1711 1714
		1682			1717

La comparaison de ces fréquences $\nu_{c=o}$ montre que si 2 atomes de C de la cyclohexanone appartiennent d'autre part à un noyau cyclohexanique (décalones) il n'y a qu'un très faible abaissement de la fréquence de $\nu_{c=o}$ surtout sensible lorsque le carbonyle se trouve en α vis-à-vis du noyau cyclohexanique.

On peut rapprocher ceci des observations qui avaient été faites dans le cas de l'ortho-condensation d'une cyclohexanone avec un noyau benzénique : lorsque le C=O était en conjugaison avec une double liaison du noyau benzénique (α-tétralone), il se produisait une forte dépression de la fréquence caractéristique de la liaison cétonique et une grande augmentation de l'intensité de cette raie, l'influence étant négligeable lorsque le carbonyle était en β par rapport au noyau $C_6H_4 <$ (*tableau I*) (2).

Dans le cas des décalones, il faut noter également une nette augmentation de l'intensité de la raie cétonique pour les isomères α (*cis* et *trans*) par rapport aux isomères β (fig. 1).

La comparaison des fréquences figurant dans le *tableau II* montre l'influence exercée par l'introduction d'un groupe cyclohexyl en α du C=O dans une cétone aliphatique normale. Comme dans le cas précédent, l'influence du noyau cyclohexanique, entièrement saturé, se manifeste par une faible diminution de $\nu_{c=o}$.

Sur ce même *tableau II* figure également la valeur de $\nu_{c=o}$ relative à la cétone arylaliphatique correspondante et pour laquelle il y a une forte dépression par suite de la conjugaison de l'une des doubles liaisons du noyau benzénique avec la double liaison cétonique.

TABLEAU II.

Cétones	$\nu_{C=O}$ en cm^{-1}
$CH_3.(CH_2)_n.CO.(CH_2)_m.CH_3$	1715
—CO.CH_2.CH_2.CH_3	1707
—CO.CH_2.CH_2.CH_3	1685

Dans le *tableau III* sont indiquées les valeurs des fréquences $\nu_{C=O}$ pour la méthyl-butyl-cétone, la butyrophénone, la cyclohexyl-propyl-cétone d'une part, et pour les produits de cyclisation correspondants, d'autre part. Tous ces cycles cétoniques ont 6 atomes de C et l'on voit que la formation d'une chaîne n'entraîne pas, dans ce cas, et dans aucune de ces séries, de variation très sensible.

TABLEAU III.

Cétones	$\nu_{C=O}$ en cm^{-1}	Cétones	$\nu_{C=O}$ en cm^{-1}
$CH_3CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	1716	CO	1714
—CO.CH_2.CH_2.CH_3	1685	CO	1682
—CO.CH_2.CH_2.CH_3	1707	CO cis / trans	1708 / 1709

Sur le *tableau I* sont portées les valeurs de la fréquence caractéristique de la liaison C=O pour les α- et β-décalones *cis* et *trans*. On peut remarquer une valeur légèrement plus élevée de cette fréquence pour le stéréoisomère *trans* par rapport à l'isomère *cis*. D'autre part, on a pu noter que pour chaque couple de stéréoisomères la raie caractéristique de la fonction C=O présentait une intensité nettement plus grande pour l'isomère *cis* que pour l'isomère *trans*.

Les décalones *cis* se différencient de leurs stéréoisomères *trans* par une plus grande richesse en raies de leurs spectres Raman comme on peut le voir sur la *figure 1* où sont représentés les spectres Raman schématiques des α- et β-décalones *cis* et *trans*.

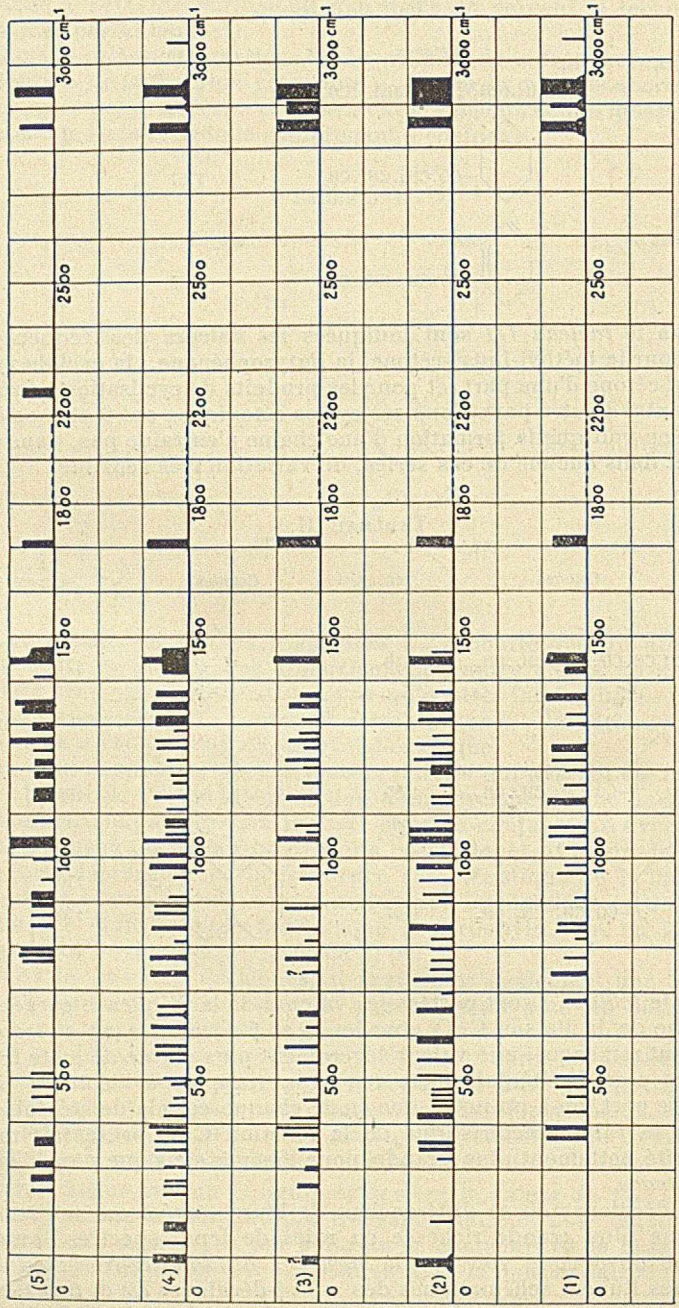


Fig. 1. — (1) *trans* — β — *décalone*; (2) *cis* — β — *décalone*; (3) *trans* — α — *décalone* (*surfusion*); (4) *cis* — α — *décalone*; (5) *cyclohexyl* — *propyl* — *cétone*

B. *Spectres d'absorption ultra-violets.* — Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées comme à l'ordinaire ; les substances ont été étudiées en solutions alcooliques et cyclohexaniques à la concentration N/10.

Pour tous les produits examinés, les courbes correspondant aux solutions alcoolique et cyclohexanique d'un même composé ont la même forme générale, mais la courbe de la solution cyclohexanique se trouve déplacée vers le visible par rapport à celle correspondant à la solution alcoolique et, de plus, on note une diminution de la valeur du maximum d'absorption pour la solution cyclohexanique.

Sur la *figure 2* sont tracées les courbes de la *cis*-α-décalone dans l'alcool (courbe 1) et le cyclohexane (courbe 2) et celles de son stéréoisomère *trans* dans les mêmes solvants (courbe 3 dans l'alcool ; courbe 4 dans le cyclohexane). La *figure 3* contient, d'une façon analogue, les courbes des *cis*-β-décalone (courbe 1 dans l'alcool ; courbe 2 dans le cyclohexane) et *trans*-β-décalone (courbe 3 dans l'alcool ; courbe 4 dans le cyclohexane). Toutes ces courbes ont la même forme générale ; dans le cas des solutions cyclohexaniques des α-décalones *cis* et *trans*, on note la présence de petites bandes fines.

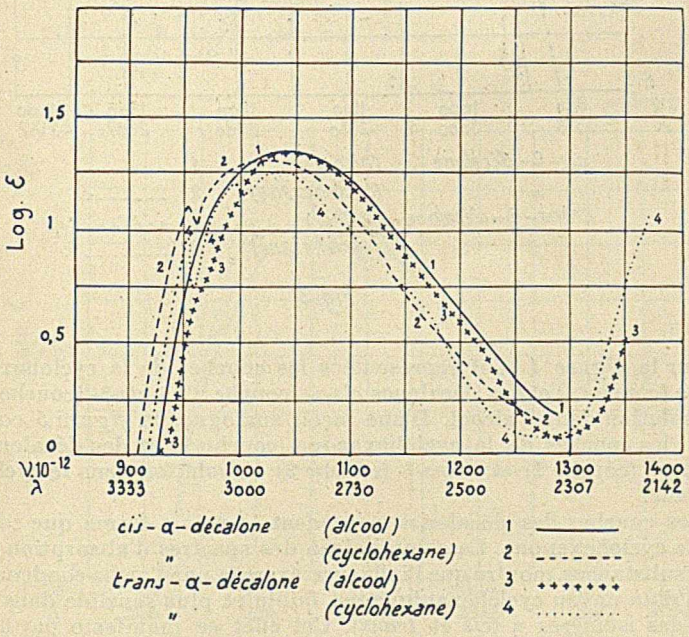


Fig. 2

L'examen des courbes de la *figure 2* montre que la différence de structure des stéréoisomères α, *cis* et *trans*, se manifeste par un

léger déplacement vers le visible de la première branche de la courbe du composé *cis* par rapport à celle du dérivé *trans* correspondant; en même temps, il y a une légère augmentation de la valeur du coefficient d'absorption pour le composé *cis*. Dans le cas des β-décalones, pour un même solvant, la différence existant entre les courbes des stéréoisomères est presque nulle (*fig.* 3).

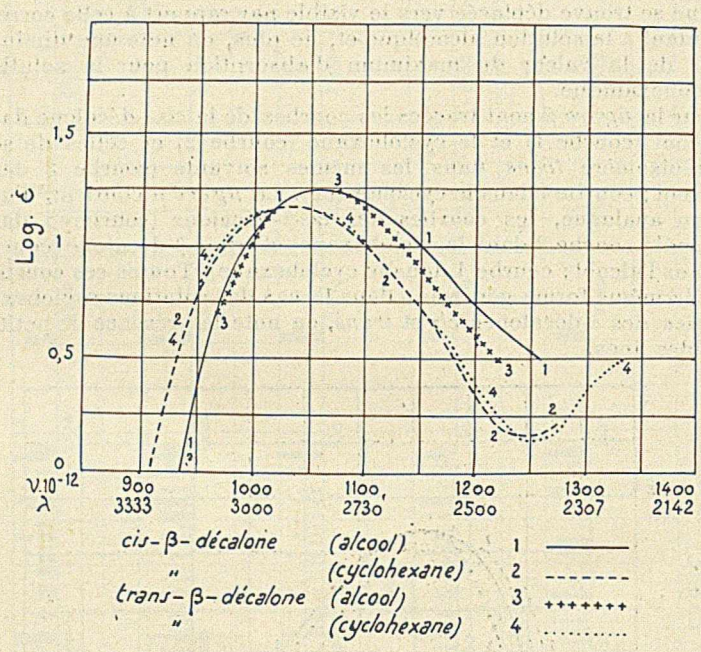


Fig 3

Sur la *figure 4* sont représentées les courbes de la cyclohexanone (courbe 1) et des décalones *cis*-α- (courbe 2) et *cis*-β- (courbe 3) en solution dans l'alcool. D'une façon analogue, la *figure 5* contient les courbes de la cyclohexanone (courbe 1) et des décalones *trans*-α- (courbe 2) et *trans*-β- (courbe 3) en solution dans le cyclohexane.

Les courbes des décalones possèdent la même forme que celle de la cyclohexanone. La comparaison des spectres d'absorption de ces substances montre que l'influence exercée par l'ortho-condensation d'un noyau cyclohexanique est faible et plus sensible dans le cas des isomères α (*cis* et *trans*). Cet effet se manifeste par une augmentation de l'intensité de l'absorption et par un très faible déplacement de la courbe vers le visible.

Sur les *figure 6* et *7* sont tracées les courbes de la cyclohexanone et des α- et β-décalones *cis* (*fig.* 6) et *trans* (*fig.* 7) en solution dans le cyclohexane. La comparaison de ces courbes permet de

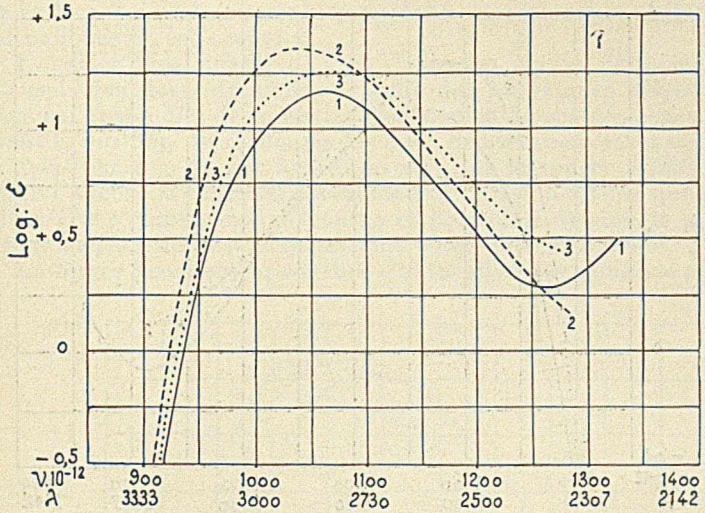

+1,5
+1
+0,5
0
−0,5
Log. ε
ν.10⁻¹²
λ
900
3333
1000
3000
1100
2730
1200
2500
1300
2307
1400
2142
cyclohexanone 1
cis-α-décalone 2
cis-β-décalone 3
dans l'alcool.

Fig. 4

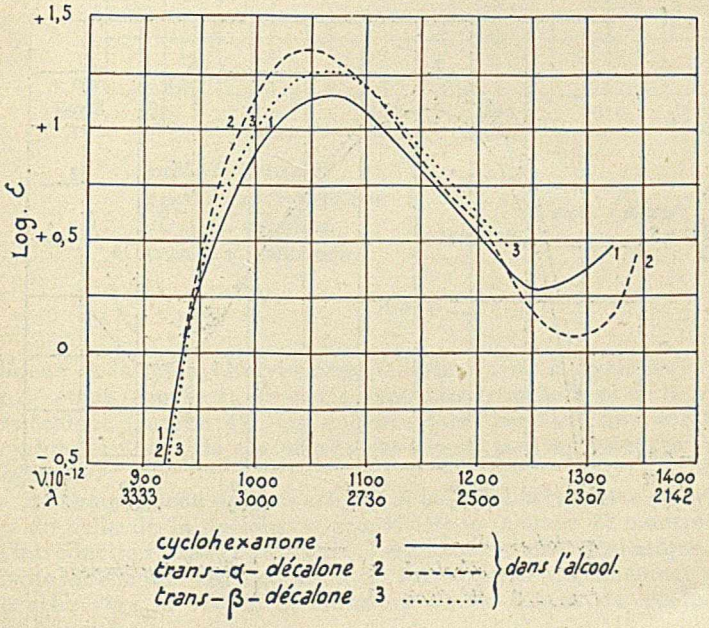
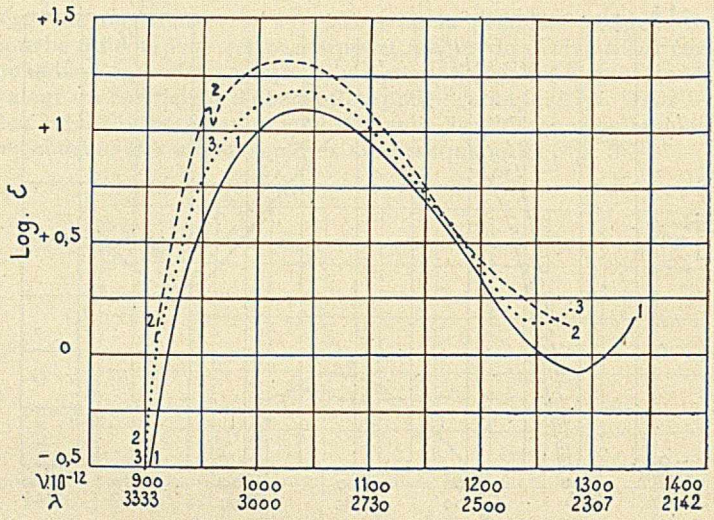
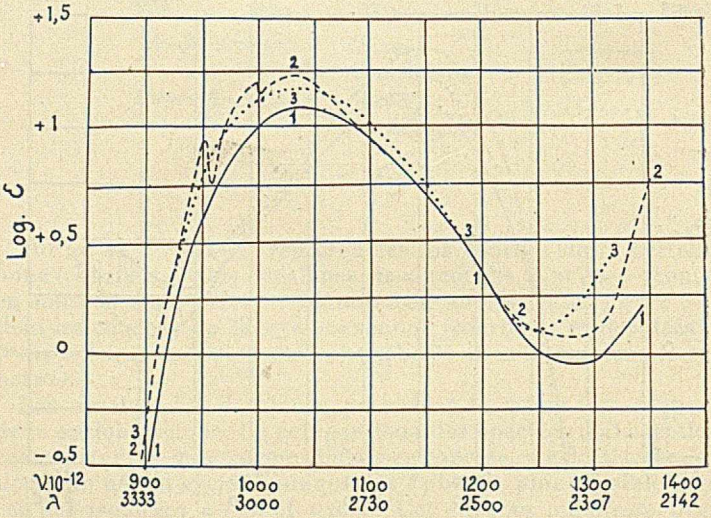

+1,5
+1
+0,5
0
−0,5
Log. ε
ν.10⁻¹²
λ
900
3333
1000
3000
1100
2730
1200
2500
1300
2307
1400
2142
cyclohexanone 1
trans-α-décalone 2
trans-β-décalone 3
dans l'alcool.

Fig. 5



cyclohexanone 1 ———
cis – α – décalone 2 - - - - - -
cis – β – décalone 3 .....
} dans le cyclohexane.

Fig. 6



cyclohexanone 1 ———
trans – α – décalone 2 - - - - - -
trans – β – décalone 3 .....
} dans le cyclohexane.

Fig. 7

faire les mêmes observations que précédemment pour e solutions alcooliques de ces produits.

L'examen des *figures 4*, 5, *6*, *7* permet encore de comparer l'absorption des α-décalones à celle des β-décalones correspondantes, c'est-à-dire de comparer l'absorption de ces décalones suivant la position du carbonyle vis-à-vis du noyau cyclohexanique.

Dans chacune de ces figures on voit que la courbe relative au dérivé α (courbe en tirets) est située plus près du visible que celle du dérivé β correspondant (courbe en pointillé) ; de plus, le coefficient d'absorption est toujours plus élevé pour le dérivé α.

La *figure 8* contient les courbes d'absorption des solutions alcoo-

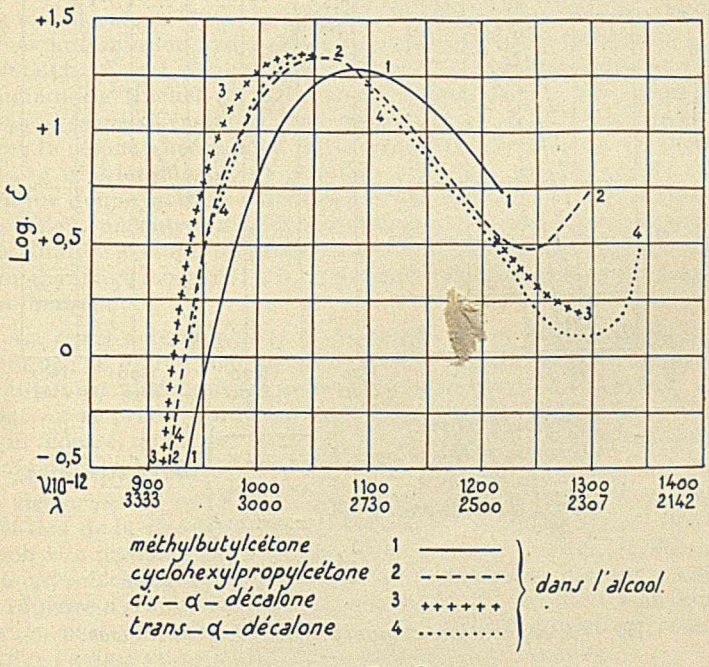


Fig. 8

liques de la méthyl-butyl-cétone (courbe 1), de la cyclohexyl-propyl-cétone (courbe 2), de la *cis*-α-décalone (courbe 3) et de la *trans*-α-décalone (courbe 4) ; les courbes correspondant aux solutions cyclohexaniques de ces mêmes substances sont représentées sur la *figure 9*.

La comparaison de la courbe de la méthyl-butyl-cétone (courbe 1) et de celle de la cyclohexyl-propyl-cétone (courbe 2) montre que l'introduction d'un groupe C_6H_{11}- dans une cétone aliphatique normale amène une augmentation de l'absorption (déplacement de la courbe vers le visible et élévation de la valeur du coefficient d'absorption).

La comparaison des courbes de la cyclohexyl-propyl-cétone et des α-décalones montre que l'influence de la cyclisation est sensiblement nulle dans le cas du dérivé *trans* tandis que pour l'isomère *cis* elle est faible et se traduit par un petit déplacement de la courbe vers le visible et une très légère augmentation de la valeur de l'intensité de l'absorption.

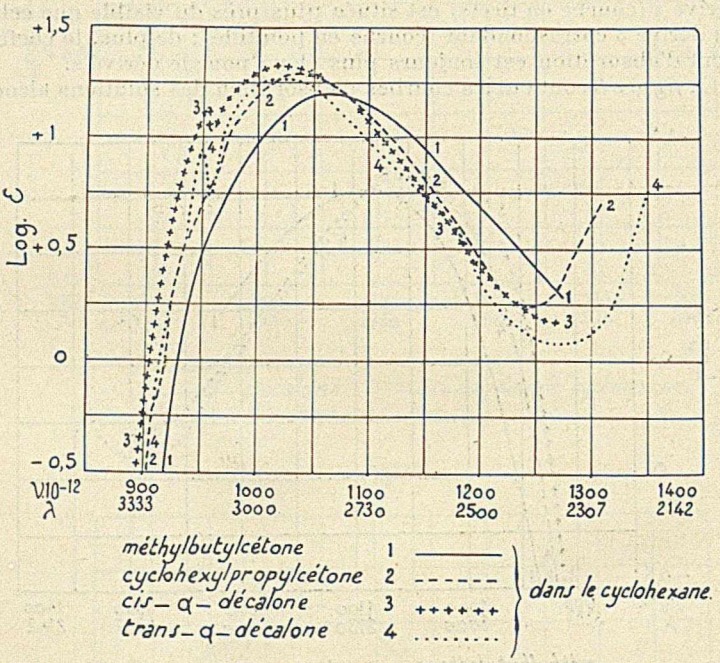


Fig. 9

II. — *Préparation et purification des substances.*

1° *Cis-β-décalone* (Eb_{22} : 129°; semicarbazone, P. F. 182-185°). — Cette cétone a été obtenue avec un rendement presque théorique par oxydation du *cis*-β-décalol (*) en solution dans l'acide acétique au moyen de l'acide chromique (5).

Afin de purifier la cétone obtenue, j'ai préparé son dérivé bisulfitique qui a été lavé à l'alcool puis à l'éther. Le dérivé bisulfitique a été ensuite décomposé par action d'un excès d'une solution aqueuse de NaOH à 15 0/0 et la *cis*-β-décalone a été extraite à l'éther.

2° *Trans-β-décalone* (Eb_{16} : 121°; semicarbazone, P. F. instantané 228-230°). — Préparée, comme son isomère *cis*, par oxydation du

(*) Je tiens à remercier M. le Chanoine L. Palfray d'avoir eu l'extrême obligeance de mettre à ma disposition les décalols.

décalol correspondant en solution dans l'acide acétique au moyen de l'acide chromique, cette cétone a été obtenue avec un rendement presque quantitatif. Elle a été également purifiée en la régénérant de sa combinaison bisulfitique.

3° *Cis-α-décalone* (Eb_{22} : 117° ; semicarbazone, P. F. instantané 230-234°). — Obtenue, comme les β-décalones, par oxydation chromique en milieu acétique du *cis-α*-décalol, cette cétone a été purifiée comme les β-décalones.

4° *Trans-α-décalone* (Eb_{16} : 112° ; Eb_{760} : 233° ; P. F. 33° ; semicarbazone P. F. instantané 270°). — La *trans-α*-décalone a été obtenue (3) à partir de la *cis-α*-décalone par le mode opératoire suivant : la *cis-α*-décalone (30 g.) est chauffée pendant plusieurs heures (12 h.) avec une solution hydroalcoolique concentrée de NaOH (110 g. de NaOH, 110 cm^3 d'eau, 230 cm^3 d'alcool à 95°). Contrairement à ce qu'indique Hückel (6) le composé obtenu par ce traitement n'est pas la *trans-α*-décalone, il ne donne pas de semicarbazone tandis que la cétone cherchée en fournit une très facilement. Ce produit, traité ultérieurement, en solution acétique, par de l'acide chromique donne la *trans-α*-décalone Pour réaliser cette oxydation, la solution concentrée d'acide chromique est ajoutée très lentement à la solution acétique du produit à oxyder, tout en refroidissant. Après un chauffage modéré (1/2 h.), on ajoute beaucoup d'eau et on épuise au benzène.

La *trans-α*-décalone est transformée en sa combinaison bisulfitique ; ce dérivé bisulfitique après avoir été lavé à l'alcool et à l'éther est décomposé comme précédemment. Le produit ainsi obtenu se prend alors en masse et fond très exactement à 33°, ce qui montre qu'on est en présence de la *trans-α*-décalone à l'état très pur.

Remarque : Il est à noter que je n'ai pas pu obtenir la transformation de la *cis-α*-décalone en *trans-α*-décalone par simple distillation à la pression ordinaire comme l'indique Hückel (6). En effet, la *cis-α*-décalone soumise à des distillations répétées à la pression ordinaire n'a subi aucune modification de ses constantes physiques et en particulier de son spectre Raman, critère qui est, comme nous l'avons vu précédemment, extrêmement sensible.

5° *Cyclohexyl-propyl-cétone* (Eb_{21} : 103° ; semicarbazone, P. F. 151°). — Cette cétone a été obtenue avec un assez bon rendement en condensant le cyanure de propyle (1 mol.) avec le bromure de cyclohexylmagnésium (1,5 mol.) suivant la technique habituelle. Le produit de condensation obtenu a été décomposé par un mélange réfrigérant (glace + $ClNH_4$). Le résidu de l'extraction éthérée a été chauffé au B.-M. avec de l'acide chlorhydrique au 1/3 jusqu'à ce que la couche cétonique n'augmentât plus.

La cétone ainsi obtenue a été purifiée par distillation sous pression réduite. C'est un liquide incolore, d'une odeur fruitée très agréable ; il bout à 103° sous 21 mm.

La semicarbazone a été préparée en traitant la cétone par un excès de chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de

sodium en milieu hydroalcoolique ; purifiée par des cristallisations dans un mélange d'alcool et d'eau, elle fond à 151°.

Analyse. — (Dumas). $C_{11}H_{31}ON_3$. — Calculé : 19,95. — Trouvé : 19,83.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Mlle D. BIQUARD, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, 204, 1721 ; *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, 7, 894.
(2) Mlle D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 8, 55.
(3) Mlle D. BIQUARD, *C. R., Ac. Sc.*, 1938, 207, 1415.
(4) KAHOVEC et MARDASCHEW, *Z. Elec.*, 1937, 43, 288.
(5) TUDOR et VOGEL, *J. Chem. Soc. London*, 1934, p. 1250.
(6) HÜCKEL, *Lieb. Ann.*, 1925, 441, 23.

(Laboratoire de Chimie organique à la Sorbonne.)

BIBLIOGRAPHIE

Le bois carburant. Appendice au livre : *La distillation du bois*, par G. DUPONT, professeur à la Sorbonne, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1941. 1 vol., 110 pages, 29 figures.

L'utilisation du bois comme carburant est un des sujets de grande actualité imposé par la pénurie de combustibles liquides et la nécessité absolue de faire appel à des carburants de remplacement. Il est donc inutile de souligner l'intérêt que pouvait présenter un ouvrage faisant le point sur cette question à un moment où les problèmes des transports et de l'énergie sont des facteurs essentiels de l'activité économique du pays.

Les possibilités de la forêt française n'étant pas illimitées, il était au surplus, nécessaire qu'un spécialiste discutât les divers modes de traitements et d'utilisation du bois comme carburant afin d'en tirer le meilleur rendement et de ne pas gaspiller une source d'énergie, comme cela est à craindre quand la nécessité oblige à des réalisations rapides.

C'est pour ces raisons qu'il convient de féliciter M. le Pr Dupont, ancien directeur de l'Institut du Pin, d'avoir tenu à compléter son livre sur la Distillation du Bois par un appendice traitant plus particulièrement du problème du bois carburant. M. G. Dupont a réussi à donner en une centaine de pages un aperçu complet de la question susceptible d'orienter les producteurs et les utilisateurs vers les solutions les plus rationnelles.

Le livre débute par un exposé général sur la forêt française et ses conditions d'exploitation. Le second chapitre est consacré à la

préparation du bois de feu en forêt et au découpage en forêt, solution qui présente de multiples avantages. Dans le troisième chapitre l'auteur rappelle les généralités sur la distillation et la torréfaction du bois. Le chapitre IV traite de la carbonisation du bois en forêt par combustion partielle et par distillation en vase clos dans des appareils mobiles ou semi-mobiles avec discussion des conditions d'utilisation. Un sous-chapitre est consacré à l'agglomération du charbon de bois.

Le chapitre V, le plus important, étudie la gazéification du bois et du charbon de bois. Après une introduction sur le pouvoir calorifique et la combustion du bois et du charbon de bois, M. G. Dupont expose la théorie de la gazéification du carbone pur, du charbon de bois et du bois ; il discute les avantages et les inconvénients respectifs du bois et du charbon de bois pour l'emploi au gazogène et souligne que la solution économique de l'avenir est l'emploi en gazogène du bois séché et torréfié à 250-275°. Cette torréfaction facile à exécuter en forêt ou sur le véhicule lui-même évite le grave gaspillage d'énergie résultant de la fabrication du charbon de bois et réduit les opérations d'épuration des gaz obtenus avec le bois brut.

L'auteur examine ensuite la question du gaz à l'eau de bois et passe à la description des principaux types de gazogènes à charbon de bois et à bois et des dispositifs de refroidissement et d'épuration des gaz.

Le dernier chapitre est consacré à l'emploi du gaz de forêt dans le chauffage et l'éclairage et à l'utilisation possible du gaz de bois comprimé dans les moteurs à explosion, en particulier après relèvement de son pouvoir calorifique par éthanisation,

Il n'est pas douteux que ce petit livre, de lecture très aisée et fortement documenté, intéressera non seulement les ingénieurs et les usagers mais aussi tous ceux dont l'attention est retenue par les possibilités trop méconnues et bien peu exploitées de notre sol métropolitain. G. C.

Schöpferkräfte der Chemie ; par Reitz A., 1 vol. in-8°, 447 p., fig.. Alemannen Verlag, Stuttgart, 1939, rel. toile : 8,50 rmk.

« Forces créatrices de la Chimie », tel est le titre de cet ouvrage, bien présenté, doté de multiples illustrations, complété par de nombreuses statistiques économiques (50 pages) et par une liste chronologique des découvertes dans le domaine de la chimie depuis 4000 ans avant Jésus-Christ liste qui n'exige pas moins de 40 pages, l'auteur montre tout ce que l'on doit à la chimie, science de la matière, et au chimiste, qui, continuation de l'alchimiste et nouveau magicien des temps modernes, est, dans tous les domaines économiques, un créateur de richesses.

Ces pages de vulgarisation bien comprise, à la lecture desquelles l'action essentielle du processus chimique, aussi bien dans les phénomènes de la nature que dans les activités humaines les plus diverses, sont en réalité écrites à la gloire de la chimie allemande et ont certainement pour objet de montrer le rôle particulièrement

important que joue le chimiste allemand dans le combat économique que livre l'Allemagne depuis longtemps déjà, mais plus particulièrement depuis qu'elle s'est engagée dans la politique de l'autarcie.

Massanalyse, Théorie und Praxio der Klassiochen und der elektrochemischen Titrierverfahren ; par JANDER G. et JAHR K. F. 2 Aufl. 2 vol. in-8°, 140 p., 18 fig., et 139 p., 24 fig., Walter de Gruyter und C°., édit., Berlin, 1940, chaque vol. relitoile, 1,62 rmk.

La collection « Göschen « nous présente, en deux volumes, un ouvrage consacré à l'analyse quantitative volumétrique, et aux procédés d'analyse électrochimiques : conductométrique, potentiométrie, etc.

Les notions et principes théoriques y sont nombreux, toujours simplement exposés et destinés à faire comprendre les méthodes décrites. Le premier volume contient des considérations générales, l'exposé des procédés d'analyse par oxydation ou réduction. puis par neutralisation ; le second volume renferme les parties consacrées à l'acidimétrie et à l'alcalimétrie, aux analyses par précipitation, aux analyses électrochimiques.

Les exemples pratiques sont toujours détaillés avec le maximum de soin, en sorte que le lecteur puisse reproduire immédiatement un mode opératoire ; en outre la composition des réactifs ou des indicateurs colorés figure dans le texte toutes les fois qu'il y a lieu

Il est impossible de nonner ici l'énumération des dosages décrits. Si les dosages usuels y figurent en totalité, un certain nombre de méthodes moins courantes sont également mentionnées et contribuent à donner à ces deux petits volumes le caractère d'un ouvrage complet. Signalons d'ailleurs l'importance de la partie bibliographique.

La présentation des ouvrages de la collection « Göschen » est, comme toujours, excellente et ces petits livres renferment parfois plus de substance que beaucoup de gros manuels. Les rédacteurs de ce traité d'analyse sont des spécialistes dont la signature représente la meilleure garantie. Y. C.

Les Parfums naturels : essences concrètes, résinoïdes, huiles et pommades : par Y. R. NAVES et G. MAZUYER, 1 vol. 165 × 201, 398 p., édit. : Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris, 1939.

Comme l'indique le sous-titre de cet ouvrage explicité dans une courte introduction très claire, les auteurs entendent réserver le nom de *Parfums naturels* aux produits obtenus par les procédés de dissolution. On en excluera donc les huiles essentielles ou plus simplement essences, termes acceptés partout et par tous pour désigner les substances odorantes extraites par entraînement à la vapeur d'eau.

Le sujet ainsi délimité est issu de l'heureuse collaboration « d'un

chimiste averti et d'un habile parfumeur, tous deux techniciens connus et estimés de l'art d'étudier, d'extraire et de composer les parfums » (préface de H. Gault). C'est une entreprise hardie, nouvelle : les traités généraux ne l'ont exposé que d'une manière fragmentaire, plus ou moins voisine de la réalité.

Après un intéressant abrégé de l'histoire des parfums naturels, depuis les civilisation anciennes jusqu'à nos jours, le lecteur trouvera les détails souhaités sur les procédés modernes des fabrications, certains calqués sur les pratiques de l'antiquité ou du moyen âge: matières premières et dissolvants, extraction, concentration des solutions et obtention des essences concrètes ou des résinoïdes; préparation des pommades et huiles aux fleurs par enfleurage ou par digestion; extractions respectives des essences absolues à partir des concrètes et des concentrés de pommades à partir des produits d'enfleurage ou de digestion ; la décoloration des substances finalement préparées ; la séparation des fractions odorantes.

La partie suivante est consacrée à la composition chimique et à l'examen analytique, certes délicat mais jusqu'alors souvent négligé des différentes classes de produits ainsi obtenus et livrés dans le commerce.

L'autre moitié du livre est une étude monographique des parfums naturels, étude contenant nombre de données numériques inédites ; les auteurs comptent la développer par la suite au fur et à mesure de l'extension nécessaire des recherches dans ce domaine : le guide tracé dans la partie précédente permettra certainement de multiplier les observations qui s'avèrent indispensables.

Chaque chapitre comporte des références bibliographiques soigneusement établies et répertoriées. Présentation impeccable agrémentée par quelques planches hors-texte représentant l'appareillage ou les ateliers dans lesquels sont effectuées les opérations décrites et sommairement rappelées plus haut.

Il va de soi que l'ouvrage doit prendre place au laboratoire et à l'usine, dans la recherche scientifique comme dans l'application, dès qu'on touche au domaine des matières odorantes. R. D.

Les travaux récents d'analyse et de synthèse organiques et la chimie des parfums de 1935 à 1938 ; par H. et S. Sabetay, 1 vol. 160 × 235, 821 p., édit. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris, 1941.

Voici un livre bien attachant pour les organiciens même non spécialisés dans l'industrie des parfums. Son contenu est en effet plus prometteur que son titre : sur le désir exprimé par les techniciens de la parfumerie, les auteurs ont largement exploré maints chapitres de la chimie organique dont les progrès peuvent heureusement influencer le développement, le perfectionnement de l'industrie des substances odorantes.

La première partie est consacrée aux *Grands travaux d'analyse et de synthèse* ; cette « rétrospective » est une collection de petites mises au point, élaborée après assimilation d'un peu plus de deux cents mémoires fondamentaux. Persuadé que chaque organicien

sera intéressé par bon nombre de ces exposés didactiques, par ailleurs de lecture facile et attrayante, nous en indiquons ci-après les sujets : la jasmone, ses dérivés, ses satellites ; les nouveaux réactifs des groupements carbonyle et hydroxyle ; l'*ar*-turmérone de l'essence de curcuma ; synthèse du menthofurane ; une chimie qui s'éveille lentement : la chimie de l'azote ; éthers naturels de phénols avec des alcools prénologues ; variations de l'odeur en série lactonique ; synthèse du *cis*-β.γ-hexénol (hexénol naturel) : les coumarines naturelles ; cédrène et cédrol ; santalols et lancéols ; les azulènes ; le problème rhodinol-citronellol ; la triple liaison ; tendance à la cyclisation des composés acycliques ; cypérone et érémophilone ; synthèse du safranal ; synthèse de la tétrahydro-artémisiacétone ; la chimie des corps à odeur de violette ; déhydrocitral, farnésal, déhydrogéraniol, farnésinol ; synthèse d'aldéhydes α.β-éthyléniques ; la chimie des corps à odeur musquée.

Sont ensuite exposés : les *produits odorants naturels* (essences, parfums d'extraction ou d'enfleurage, baumes, gommes, résines, drogues, cires, etc.) ; la ténacité, la fixation, le vieillissement des parfums, les tentatives faites pour percer « le mystère de l'odeur » et pour mettre en évidence des relations entre l'odeur et la constitution chimique ; les progrès de la *cosmétique*, cette « thérapeutique de la laideur humaine » (matières premières, emploi des stérols, vitamines, hormones, antiseptiques, désinfectants, stabilisants des matières grasses, produits fabriqués, savons, détersifs, mouillants, émulsionnants).

Une partie importante du livre est une monographie des *parfums synthétiques* tracée d'après l'ordre habituel d'exposé des groupements fonctionnels ; 327 pages comprenant près de trois mille renvois bibliographiques. Un chapitre sur les *nouvelles méthodes de travail* contient de précieuses indications sur la distillation moléculaire, l'hydrogénation, les catalyseurs, les méthodes récentes de réduction, d'oxydation, de déshydratation, etc. Les *méthodes analytiques* récentes aussi bien physiques que chimiques font l'objet d'un compendium dont tous les laboratoires de chimie organique pourront faire leur profit. La *bibliothèque* de ces établissements pourra également s'enrichir de livres choisis dans la liste (alphabétique d'après les auteurs de ceux-ci) dressée à la fin de l'ouvrage et se rapportant à la période envisagée 1935-1938 : enfin, prend place l'imposant répertoire des 5006 *références bibliographiques*.

Nul doute que le travail si dense de M. et Mme Sabetay tombe sous les yeux des chefs de l'industrie des parfums. Il aidera à faire saisir la nécessité d'entretenir des laboratoires, de subventionner des recherches comme dans toutes les autres disciplines industrielles, sous peine de stagnation ou de régression. Dès leur introduction, les auteurs jettent un courageux S. O. S. à propos de la fermeture de nombreux organismes de recherches dans le traitement, la fabrication des produits odorants ; nous nous associons avec foi à leur souhait d'un « revirement indispensable » ; dans l'éventualité contraire, la parfumerie française perdrait « sinon matériellement, du moins moralement, sa prépondérance d'antan ». Mais nous voulons être optimistes à cet égard, tout en félicitant nos deux fidèles colla-

borateurs de notre *Bulletin* d'avoir fourni à l'industrie des parfums et à la recherche organique en général un aussi riche matériel bibliographique moderne en langue française. R. D.

Le papier; par R. Escourrou, 1 vol. 110 × 170, 220 p., 13 fig., Collection Armand Colin, 103, boulevard Saint-Michel, Paris (5e), 1941 ; broché 19 fr. 50, relié 22 fr. 25.

Pour dresser un tableau très vivant et très fidèle de la papeterie — vulgariser sans abaisser est, je crois, la devise de cette excellente collection — nul n'était mieux qualifié que M. Escourrou, Docteur ès sciences, ancien Ingénieur aux Papeteries Navarre, Chargé du cours sur la technologie du papier à l'Ecole supérieure du bois à Paris.

Le livre comprend tout d'abord une étude des matières premières cellulosiques et des propriétés générales de la cellulose. La fabrication des pâtes à papier est alors décrite : pâtes mécaniques et pâtes chimiques dans lesquelles la désincrustation c'est-à-dire l'élimination des constituants non-cellulosiques est pratiquée au moyen de divers réactifs : bisulfite de calcium, soude caustique, sulfure de sodium etc. On aborde ensuite la fabrication du papier lui-même : la préparation des fibres à feutrer et parfois à encoller, à colorer ou à charger, puis la formation de la feuille et son façonnage. L'auteur nous fait connaître enfin les différentes sortes de papier, leurs formats, leurs caractéristiques et il termine par un double aperçu économique sur l'industrie des pâtes et celle du papier tant en France qu'à l'étranger.

Le chimiste tiendra en outre d'un praticien expert, les méthodes analytiques pour la détermination des constituants du bois (lignine, cellulose), pour l'examen des pâtes (humidité, cendres, indice de cuivre, α-cellulose, résines, gommes, indice de lignine, indice de chlore, etc.), pour les essais des papiers : essais chimiques (humidité, charges, encollages) et déterminations physiques les plus importantes (une douzaine). R. D.

La combustion et les combustibles; par P. Verola, 1 vol. 110 × 170, 222 p., 22 fig., Collection Armand Colin, 103, boulevard Saint-Michel, Paris (5e), 1941 ; broché 19 fr. 50, relié 22 fr. 25,

A côté des ouvrages complets à la disposition des spécialistes, il était bon que l'industriel, l'étudiant et même l'homme cultivé pussent disposer d'un résumé précis de ce vaste problème dont dépend notre vie matérielle. Le livre de M. Vérola, Ingénieur en chef des Poudres, répond à ce but. Et il suffit de citer les titres des chapitres pour montrer que les questions les plus diverses et les plus récentes touchant la combustion ont été abordées.

I. La combustion source d'énergie ; matières premières de la combustion : combustibles naturels, artificiels et de synthèse. II. Les éléments actifs de la combustion ; réactions de combustion ; impuretés des combustibles ; pouvoirs calorifiques des combustibles ; températures de combustion ; contrôle. III. Les combustibles

solides, leur préparation industrielle. IV. Combustion industrielle. V. Les différents procédés de liquéfaction et de gazéification du carbone. VI. Gaz et sous-produits de la distillation de la houille. Distillation à basse température. VII. Gazéification du carbone par combustion ménagée. Eléments constitutifs et fonctionnement des gazogènes. Hauts fourneaux. VIII. Constituants du pétrole brut; fractionnement. Dégazolinage des gaz naturels ; purification des produits. Cracking. Gaz butane et propane. IX. La combustion dans les moteurs. Moteur à explosion. Moteur à combustion interne. X. Les carburants de remplacement. Le carburant national. Synthèse des cétones par fermentation. R. D.

Veröffentlichungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem ; par W. Eitel, 10. Band, 1 vol. 21 × 30, 177 p., fig., Friedr. Vieweg und Sohn, édit., Brunswick, 1940, br. 11,65 rmk.

Cette luxueuse publication est une réimpression de travaux parus entre 1938 et 1940. Les recherches se partagent trois domaines.

1° Ciments : Problème de l'hydratation de quelques clinkers et recherches systématiques sur l'influence des minéralisateurs lors de la formation des silicates.

2° Verres : Verres colorés et problèmes électrochimiques.

3° Céramique : Expériences relatives aux particules les plus fines des argiles et solution du problème concernant la phase mélastable du kaolin déshydraté.

Parmi les dix-sept mémoires publiés, il y en a huit qui utilisent le microscope électronique (supermicroscope), Ce nouvel instrument a permis d'élucider des problèmes jusqu'ici insolubles, et on peut en attendre de nouveaux progrès.

AVIS AUX AUTEURS

1° La Rédaction n'accepte, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, que les Mémoires originaux des Membres de la Société, rédigés en français, et dont la longueur ne dépasse pas 10 pages imprimées du Bulletin.

2° Les manuscrits doivent être dactylographiés, sans ratures, ni surcharges. Le texte ne doit occuper que le recto des feuillets et ne pas comporter d'abréviations.

3° Les Mémoires doivent obligatoirement être précédés d'un court résumé qui pourra servir au besoin d'extrait.

4° Les tableaux et graphiques ne doivent pas faire double emploi. La Commission d'Impression se réserve le droit de faire les suppressions nécessaires.

5° Les indications bibliographiques doivent comporter les noms d'auteurs suivis des initiales des prénoms, l'abréviation du titre du périodique adoptée dans le Bulletin de la Société Chimique (voir Documentation 1935, fascicule 1, page XIV *ter*) l'année, le tome et la page.

6° Il n'est fourni gratuitement aux auteurs qu'une épreuve en placards La Rédaction n'est pas responsable des erreurs ou omissions que l'auteur n'aurait pas rectifiées. Seules sont acceptées les corrections imputables à l'Imprimeur ou celles qui n'entraînent pas un remaniement du texte imprimé.

7° Les épreuves supplémentaires sont à la charge des auteurs. Leur demande entraîne nécessairement un retard dans la publication du mémoire.

8° La mise en pages des Mémoires est laissée aux soins de la Rédaction. Il n'est en aucun cas fourni aux auteurs d'épreuves mises en pages. La Rédaction vérifie avec la plus grande attention si les corrections demandées par les auteurs ont été effectuées à l'imprimerie ; elle se réserve cependant le droit de supprimer toute correction qu'elle juge inutile et de faire toute correction qu'elle juge indispensable.

9° La Rédaction demande aux auteurs de lui retourner les épreuves corrigées dans les 8 jours ; les Mémoires ne présentant pas de difficultés particulières d'impression pourront ainsi être publiés dans un délai maximum de 3 mois.

10° Les notes correspondant à moins de quatre pages du Bulletin sont publiées, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, dans un délai maximum de six semaines, sauf pendant la période Août-Septembre. Les auteurs qui désirent bénéficier de cet avantage, doivent spécifier qu'il s'agit d'une Note. Le nombre de ces Notes est limité à une par auteur et par mois avec maximum de 6 notes par auteur et par année. Les clichés doivent être fournis par l'auteur en même temps que le texte de la note.

RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

Les auteurs sont priés de ne développer leurs formules qu'au minimum, de les rassembler et de les disposer de manière à occuper le moins de place possible.

La Commission d'Impression se réserve d'adopter au besoin toute disposition des formules qui lui semblera plus favorable.

Dans les titres, indiquer pour les corps étudiés leur formule brute afin de permettre l'établissement d'un répertoire par formule.

Pour les analyses, donner uniquement les résulats en pour cent, sans le détail des pesées, sauf raisons particulières.

Exemple :

$C_{32}H_{29}O_4N_3$	Calc.	C 73,95	H 5,63	N 8,09	P. M. 519
	Tr.	73,92; 73,58	5,76; 5,45	8,24; 8,33	500

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 SECRÉTAIRE GÉNÉRAL de la Société Chimique, M. R. DELABY, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au RÉDACTEUR EN CHEF de la Société Chimique, G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e).

Cotisations, comptabilité, s'adresser au TRÉSORIER de la Société Chimique, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e).

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 (5e);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 230-28) portant l'indication : **Société Chimique de France**, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7e).

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 1er février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du *Bulletin* : MASSON et Cie, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6e). Tarif intérieur : **235** francs. Le numéro bimestriel de l'année en cours : **60** francs. Le numéro des années antérieures à 1939 : **20** francs.

Prix pour l'Europe : 350 francs (tarif n° 1) et **405** francs (tarif n° 2).

Prix pour les autres continents : 8,6 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

(Port en sus).

ANNÉES DU BULLETIN	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
Années antérieures à 1934	324 fr.	364 fr.
Années 1935 à 1939	390	455
Année 1940	330	395
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décade ou d'une collection.		
TABLES		
Série I. (1858-1874) — chaque série	59 fr.	71 fr.
Série II. (1875-1888) — chaque série		
Série III. (1889-1898) — chaque série		
Série IV. (1899-1906) — chaque série		
Série IV. (1907-1916) — ensemble	188	220
Série IV. (1917-1926)	526	620
Série IV. (1927-1933)	468	546
Série IV. (1927-1933)	670	750
Collection complète	1.550	1.765

VOLUME DES CONFÉRENCES	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
1893-1900	15,8 fr.	18,2 fr.
1920-21	38,4	45,5
1922	38,4	45,5
1923	38,4	45,5
1924	38,4	45,5
1925-26	46,3	54,5
1927-28	78	91
1929-30-31-32	78	91
1933-34-35	78	91
1936-37-38	90,4	110
Collection complète	376	442
VOLUME DU CINQUANTENAIRE (1933) renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.	156 fr.	182 fr.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi. — 6bis.10.41. Le Gérant : G. REMOND. (Published in France).