



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

P. 334/44/I

MÉMOIRES

Secrétaire général de la Société :

R. DELABY,

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

Rédacteur en chef du Bulletin

G. CHAMPETIER,

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

COMMISSION D'IMPRESSION :

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

Ce numéro contient :

Procès-verbaux des séances de la Société.....	p. 1
Mémoires (sommaire au verso).....	p. 2 à 06

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

MASSON ET C^{ie}, DÉPOSITAIRES
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e)

SOMMAIRE DU N° 1-2

Extraits des procès-verbaux des séances..... 1

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BADOCHÉ (Marius) et AMIARD Gaston). Sur les *dl*-amino-3 époxy-2.6 heptanes (amino-3 diméthyl-2.6 tétrahydropyranes), $C_7H_{15}ON$... 34

BÉZIER (M^{lle} Denise). Sur la nature du potentiel d'oxydo-réduction dans les solutions complexes. Cas du système ferricyanure-ferrocyanure..... 48

BOUILLOUX (G.). Recherches sur les carboxyles des acides humiques. 38

BRASSEUR (Paul). Préparation et structure du métaphosphate ferrique anhydre..... 2

CATTELAÏN (Eugène). Sur quelques dérivés de l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique ou acide(*p*-méthoxyphényl) méthylpyruvique (deuxième mémoire)..... 18

CHÉVENARD (P.), WACHÉ (X.) et DE LA TULLAYE (R.). Étude de la corrosion sèche des métaux au moyen d'une thermobalance..... 41

CHOVIN (P.). Recherches sur les lactones colorées. Isooxindigo et benzonaphtyrones..... 87

CHOVIN (P.). Sur l'isothioindigo, le thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo et la dibenzo-3.4.7.8-monothianaphtyrone..... 82

CRABALONA (L.). Présence du vinyl-*n*-amylcarbinol lévogyre dans l'essence de lavande vraie de France..... 67

CRISTOL (P.), BENEZECH (C.) et MERZER (L.). Hydrolyse alcaline des acides acétiques monohalogénés..... 58

FLUCHAIRE et CHAMBRET. Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle. Réponse à un mémoire de M. Paty..... 22

FOEX (Marc). Étude de la conductibilité électrique des oxydes de titane, d'étain et de cérium en fonction de la température et du milieu..... 6

GUICHARD (Marcel). Emploi de la pesée continue pour l'étude des relations de l'eau avec certains corps décomposables par la chaleur. Application à l'analyse..... 63

MONDAÏN-MONVAL (P.) et QUIQUEREZ (J.). Mélanges liquides séparés en deux couches et opalescence critique..... 26

PRAT (J.) et ÉTIENNE (A.). La préparation de quelques chlorures d'acides gras au moyen du phosgène..... 30

RAMART-LUCAS (M^{me} P.). Sur la structure des dérivés acylés des colorants oxyazoïques d'après leurs spectres d'absorption. I. — Généralités..... 75

SUE (Pierre) et BEYDON (Jacqueline). Quelques aspects de la chimie des halogènes radioactifs artificiels..... 55

OFFRE D'EMPLOI

Importante usine zone sud, recherche ingénieur-chimiste ayant grande pratique des techniques analytiques et capable d'assurer la direction d'un laboratoire de contrôle de produits organiques et minéraux.

Adresser offres au Secrétariat Général de la **Société Chimique de France**, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris 6^e qui transmettra.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 NOVEMBRE 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

M^l^o PERNIN, MM. SICÉ, LEMONNIER, GUINOT, TESTE, BOUX DE CASSON, RENAULT LECOQ, DELUZARCHE, CHATELUS, DERVICHIAN.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Louis GINDRAUX, Docteur ès sciences, Ingénieur-Chimiste, 58, rue de La Rochefoucauld, Paris; M. André POLGAR, Ingénieur-Chimiste, 45, rue Decamps, Paris (16^e), présentés par MM. KLING et SISLEY.

M. Michel ROLAND, Ingénieur I. C. P., Laboratoire de Chimie organique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e); M. André MARTIN, Ingénieur I. C. P., 6, villa Dufresne, Paris (16^e); M. Pierre DELEUZE, Ingénieur I. C. P., 3, rue de l'Abbé-de-l'Épée, Paris (5^e), présentés par MM. WILLEMART et CHAMPETIER.

M^l^{le} Jeannine CHAUVÉLIER, Ingénieur-Chimiste I. C. P., 7, square Delormel, Paris (14^e), présentée par MM. PRÉVOST et CHAMPETIER.

M. Eugène AUBEL, Professeur à la Faculté des Sciences, Institut de Biologie physico-chimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris (5^e), présenté par MM. VAVON et G. DUPONT.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le 29 octobre par M. JACQUES (880), le 2 novembre par M. SEGUIN (881).

Résumé de l'exposé du 12 Novembre 1943

Le spectre herzien des molécules polaires.
par Pierre GIRARD et Paul ABADIE.

Cette méthode spectrale est applicable aux molécules possédant un moment permanent. Les spectres sont constitués par des courbes représentant les variations de la constante diélectrique du milieu (dispersion) ou par des courbes représentant les variations de l'absorption de l'énergie électro-magnétique par le milieu (absorption) en fonction de la fréquence hertzienne. Les deux sortes de courbes sont solidaires traduisant un même processus : l'orientation de la molécule polaire dans le champ alternatif. Les renseignements fournis par ces spectres sont relatifs à la forme des molécules, ou, dans le cas de solutions (dipôles dans solvant non polaire) aux interactions entre le solvant et le dipôle, interactions pouvant se traduire pour certaines molécules polaires très plastiques (alcools) par des déformations considérables. La méthode a été aussi appliquée aux grosses molécules colloïdales, qu'il s'agisse de solutions ou de corps solides (par exemple le caoutchouc solide ou en solution). Ici les spectres et les renseignements qu'ils fournissent sont différents. Ils concernent la texture du milieu (différentes sortes de micelles, leurs proportions, etc.).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Préparation et structure du métaphosphate ferrique anhydre; par Paul BRASSEUR (27.5.43).

Le métaphosphate ferrique anhydre $3 P_2O_5, Fe_2O_3$, peut être obtenu soit par attaque de l'oxyde ferrique par l'acide phosphorique ou par l'acide métaphosphorique, soit par déshydratation d'un métaphosphate ferrique hydraté, soit encore par combinaison directe de Fe_2O_3 , et de P_2O_5 .

Le métaphosphate ferrique anhydre possède toujours la même structure aux rayons X quelle que soit la manière dont il a été préparé et les cristaux auxquels il donne naissance sont monocliniques u microscope.

Entre 200° et 250° , l'attaque de l'oxyde ferrique par l'acide phosphorique donne un phosphate hydraté $2 P_2O_5, Fe_2O_3, 3 H_2O$; ce dernier se déshydrate en donnant un phosphate $2 P_2O_5, Fe_2O_3$, caractérisé par son cliché de rayons X.

L'existence du métaphosphate ferrique anhydre a été signalée par R. Maddrel (1), Hautefeuille et Margottet (2), ainsi que K. R. Johnson (3), l'ont obtenu en dissolvant au rouge des sels ferriques dans un excès d'acide métaphosphorique, puis en laissant cristalliser par refroidissement. Hautefeuille et Margottet le décrivent comme formé de prismes orthorhombiques vert pâle terminés à leurs extrémités par un pointement à quatre faces.

Ces mêmes auteurs (Hautefeuille et Margottet (4), en dissolvant de l'oxyde ferrique dans l'acide phosphorique et en chauffant la solution obtenue à diverses températures, ont préparé différents métaphosphates anhydres et hydratés. A 100° , ils ont obtenu le composé $3 P_2O_5, Fe_2O_3, 6 H_2O$ sous la forme d'une poudre cristalline rose; entre 150° et 200° , il se dépose un autre métaphosphate à $4 H_2O$; au-dessus de 200° , tous les métaphosphates sont anhydres, de 200° à 250° , ils prennent l'aspect de courts prismes orthorhombiques, puis de 250° au rouge, de fuseaux vert pâle, et au-dessus du rouge, de longs prismes clinorhombiques de même couleur.

D'autres phosphates de composition voisine, ont été signalés: Millot (5) a préparé un phosphate acide $2 P_2O_5, Fe_2O_3, 8 H_2O$ par attaque de $Fe(OH)_3$ par PO_3H_2 suivie d'un lavage à l'eau. C'est une poudre cristalline blanc jaunâtre qui par calcination, donne un émail gris de composition $2 P_2O_5, Fe_2O_3$, soluble dans les acides.

Plus tard, S. R. Coster et H. H. Hartshorne en étudiant le système P_2O_5, Fe_2O_3, H_2O ont retrouvé ce phosphate à $8 H_2O$.

J'ai repris les expériences d'Hautefeuille et Margottet, en vue d'étudier les produits obtenus notamment au microscope et aux rayons X par la méthode des poudres. J'ai en outre, préparé le métaphosphate anhydre par déshydratation d'un métaphosphate hydraté et par combinaison directe de P_2O_5 , et de Fe_2O_3 .

1° Attaque de l'oxyde ferrique par l'acide phosphorique.

L'oxyde ferrique utilisé ne doit pas avoir été fortement calciné; sinon, il ne se dissout que peu ou pas dans l'acide phosphorique.

A. — Variété obtenue entre 200° et 250° . — L'oxyde de fer est jeté par petites portions dans l'acide phosphorique chaud: l'attaque est assez vive: la solution prend une couleur rose et il se dépose des cristaux de métaphosphate hydraté. Le liquide visqueux qui surnage est alors décanté et porté vers 220° ; il se forme une petite quantité de cristaux très petits, on ajoute alors de l'oxyde ferrique qui se dissout très lentement; la masse qui était limpide devient opaque. Après refroidissement, le tout est repris par l'eau et la suspension obtenue est centrifugée, lavée par centrifugation et séchée. On recueille une petite quantité d'une poudre cristalline blanc grisâtre.

Cette poudre est insoluble dans l'acide chlorhydrique, l'analyse se fait par fusion alcaline aux carbonates; après reprise par l'eau chaude et filtration, le phosphore est dosé dans la solution par le réactif magnésien et le fer est dosé dans le précipité par gravimétrie.

Sur		Théorie pour	
		$2 P_2O_5, Fe_2O_3,$	$3 H_2O$
		Pour 1 g	
P_2O_5	0,0582 g	0,563 g	0,57
Fe_2O_3	0,0340 g	0,329 g	0,322
H_2O	0,0109 g	0,105 g	0,108
	0,1031 g	0,997 g	1,000

P. 17/60

Le départ de l'eau par calcination est très lent comme l'indique la courbe (fig. 1). Ce n'est qu'après un chauffage de 9 heures à 800° que le poids reste constant; la perte de poids est alors de 10,5 0/0. Le composé hydraté donne aux rayons X le cliché de poudre cristalline I'. Après départ des trois molécules d'eau, le nouveau cliché obtenu, I, est identique au premier (I') à l'exception d'une faible interférence correspondant à la plus grande des distances réticulaires.

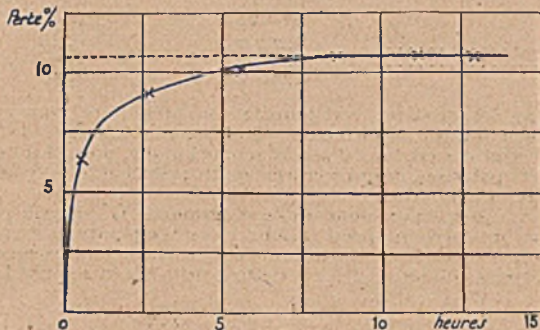


Fig. 1

Un chauffage à plus de 800° provoque le frittage de la poudre cristalline et le cliché de rayons X obtenu alors est moins net; les raies du phosphate acide s'affaiblissent et il en apparaît d'autres appartenant à un phosphate basique.

Le composé obtenu n'est donc pas un métaphosphate, mais un phosphate acide $2 P_2O_5, Fe_2O_3, 3 H_2O$ qui, par calcination, se déshydrate lentement en donnant un phosphate $2 P_2O_5, Fe_2O_3$ sans que la structure cristalline ait beaucoup changé.

B. — *Variété obtenue entre 250° et le rouge (variété B).* — La solution phosphorique, préalablement saturée d'oxyde de fer, est portée à 300°; on ajoute à ce moment, et par petites portions, de l'oxyde ferrique, ce qui permet d'augmenter la quantité de métaphosphate obtenue. L'extraction des cristaux se fait par lavage à l'eau chlorhydrique chaude. Au microscope, ces cristaux ont la forme de fuseaux plats et vert pâle dont la face la plus large est constituée par un losange plus ou moins bien formé (fig. 2). Aux rayons X, par la méthode des poudres, ces cristaux donnent le cliché II.

C. — *Variété obtenue au-dessus du rouge (variété C).* — La solution saturée à 100° est chauffée vers 600°; il se forme des cristaux très petits et verdâtres qui sont extraits suivant la même technique. Aux rayons X, ces cristaux donnent également le cliché II.

Analyses. — Mêmes méthodes que pour la variété A.

	B sur 1 g	C sur 1 g	Théorie pour 3 P_2O_5, Fe_2O_3
P_2O_5	0,716 g	0,714 g	0,726
Fe_2O_3	0,283 g	0,282 g	0,274
	<u>0,999 g</u>	<u>0,996 g</u>	<u>1,000</u>

2° Attaque de l'oxyde ferrique par l'acide métaphosphorique.

L'acide métaphosphorique provient de la calcination du phosphate d'ammonium. Quand on chauffe sans précaution, avec l'oxyde ferrique, on obtient souvent une masse vitreuse, violette, difficilement soluble dans l'eau bouillante. Pour obtenir un produit bien cristallisé, il faut :

1° Utiliser un gros excès d'acide métaphosphorique (8 à 10 fois la quantité théorique par exemple);

2° Chauffer d'abord modérément (300°) tant que l'oxyde ferrique n'est pas entièrement dissous, car l'attaque d'un oxyde fortement calciné est très difficile; chauffer alors vers 900°;

3° Refroidir doucement entre 900° et 500°, pour que la cristallisation se produise lentement. La masse se dévitriifie et prend un aspect opaque, bleu violacé; on la

reprend par l'eau chaude (la dissolution est très lente); il reste une poudre cristalline, blanc verdâtre, insoluble dans l'eau et les acides, même à l'ébullition. La désagrégation de la masse est pénible; on peut la rendre plus facile, si on ne tient pas à obtenir des cristaux très bien formés, en ne dépassant pas 750°; la reprise par l'eau chaude est alors très facilitée.

Les cristaux sont analysés par la même méthode que précédemment; leur composition est bien celle du métaphosphate.

	Trouvé	Théorie
Fe.....	0,201 g	0,192
PO ₅	0,808 g	0,808
	1,009 g	1,000

Au microscope, les cristaux vert-jaunâtre se présentent comme des prismes très allongés, bien formés et fortement biréfringents. L'indice de réfraction est voisin de 1,7. Ce sont des cristaux d'aspect monoclinique, présentant une extinction oblique en lumière polarisée, ce qui confirme qu'ils possèdent une symétrie inférieure à celle du système rhomboédrique.

Aux rayons X ces cristaux donnent le diagramme II, signalé précédemment.

Si l'on effectue une série de préparations à des températures échelonnées entre 630° et 800°, on obtient tous les intermédiaires entre les fuseaux, les prismes courts et les prismes allongés (fig. 2). Cette constatation appuie les conclusions

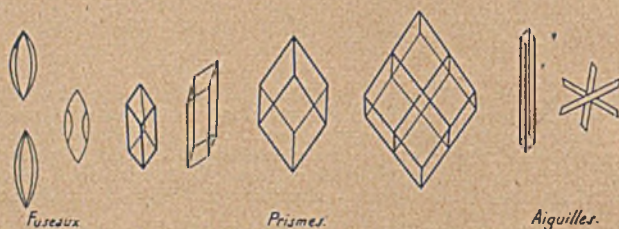


Fig. 2.-Cristaux de métaphosphate ferrique.

de l'analyse aux rayons X et confirme que ces trois formes de cristaux constituent une seule et même espèce chimique. Cette identité des résultats est d'autant moins surprenante que le bain fondu dans lequel les cristaux prennent naissance a pratiquement la même composition, au bout d'un certain temps, que l'on parte d'acide phosphorique, d'acide métaphosphorique ou de phosphate d'ammonium.

3° Déshydratation d'un métaphosphate hydraté.

On obtient facilement le composé $3 \text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ en dissolvant au bain-marie de l'oxyde ferrique ns dal'acide phosphorique et en prolongeant le chauffage jusqu'à cristallisation. Il se forme une poudre cristalline rose que l'on peut extraire de la solution par lavage à l'alcool et à l'éther. Par calcination, cette poudre devient incolore, et donne aux rayons X le diagramme II du métaphosphate monoclinique anhydre.

4° Combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique.

L'oxyde ferrique cristallisé ne se combine pas directement à l'anhydride phosphorique. Si l'on chauffe un mélange de Fe_2O_3 , rhomboédrique et de P_2O_5 , ce dernier se sublime sans réagir.

Par contre, les oxydes précipités, et déshydratés, se combinent vivement avec P_2O_5 , même s'ils ont été recuits à une température inférieure au point de cristallisation. L'examen du produit résultant montre que l'on a affaire à un mélange de métaphosphate ferrique cristallisé et d'oxyde ferrique. L'oxyde ferrique est soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et il reste le métaphosphate ferrique pur. Ce métaphosphate est cristallisé dans le système monoclinique (cliché II).

L'étude de cette réaction au couple différentiel enregistreur montre que la température de cristallisation de l'oxyde amorphe est relevée et coïncide avec la température de combinaison. Dans l'établissement de la courbe différentielle de la

figure (3), l'une des soudures du couple a été placée dans un mélange $P_2O_5-Fe_2O_3$; l'autre soudure a été placée dans l'oxyde pur. Les deux dégagements de chaleur produisent donc des déviations de sens opposés. La première déviation correspond à la cristallisation de l'oxyde et se produit à 290° ; la deuxième déviation correspond

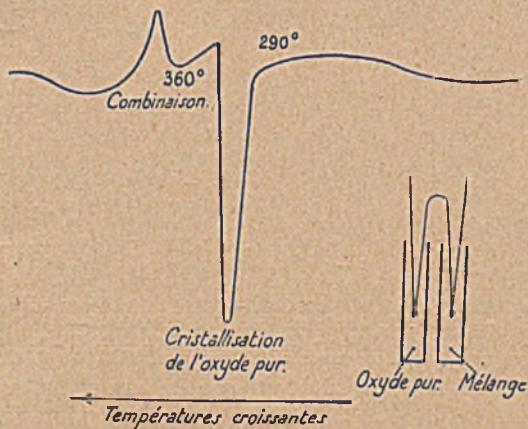


Fig. 3

à la combinaison qui se produit ici à 360° . Une expérience indépendante montre qu'aucun phénomène thermique ne se produit dans le mélange réactionnel avant la combinaison. La cristallisation ne se produit donc pas dans ce mélange à la température à laquelle elle aurait lieu si l'oxyde était seul. Elle coïncide avec la réaction chimique, et c'est probablement cette cristallisation qui fait déclencher la réaction. L'écart que l'on constate entre la température de cristallisation de l'oxyde et la température de réaction est toujours sensiblement inférieur à 100° .

La proportion d'oxyde ferrique combiné dépend de la nature de l'oxyde. Avec un oxyde amorphe, c'est-à-dire lavé à froid, la combinaison est presque totale. La courbe différentielle de la figure (4) correspond à la réaction entre cet oxyde

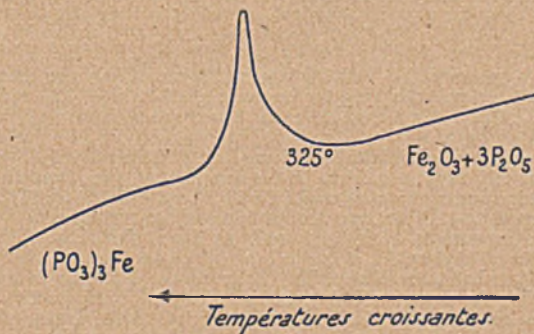


Fig. 4

amorphe et l'anhydride phosphorique en proportions correspondant au métaphosphate. Dans cette expérience, la réaction commence à 325° .

Seul, l'oxyde ferrique amorphe réagit sur l'anhydride phosphorique pour donner du métaphosphate et la température de combinaison est voisine de 350° . Le métaphosphate obtenu donne aux rayons X le cliché II du métaphosphate monoclinique.

Conclusion. — Les quatre espèces de cristaux signalées par Hautefeuille et Margottet correspondent : l'une à un phosphate $2 P_2O_5, Fe_2O_3, 3 H_2O$ qui se déshydrate sans presque changer de structure, les trois autres à un même métaphosphate ferrique anhydre cristallisé dans le système monoclinique.

Origine du métaphosphate	Température de formation	Composition	Aspect	R.X.
	200°-250°	2 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ , 3 H ₂ O	Très petits prismes blanchâtres	I'
Attaque de Fe ₂ O ₃ par PO ₄ H ₃	Déshydratation du précédent	2 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	—	I
	250°-500°	3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	Fuseaux et prismes vert pâle	II
	< 500°	3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	Prismes	II
Attaque de Fe ₂ O ₃ par PO ₄ H ₃	650°-800°	3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	Prismes monocliniques vert pâle	II
Déshydratation de 3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ , 6 H ₂ O	800°	3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	Poudre cristalline blanche	II
Combinaison de P ₂ O ₅ avec Fe ₂ O ₃	vers 350°	3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	—	II

(1) R. MADREL, *Phil. Mag.*, 1847, 30, 326. — (2) P. HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, *C. R.*, 1883, 96, 850. — (3) K. R. JOHNSON, *Ber.*, 1889, 22, 978. — (4) P. HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, *C. R.*, 1888, 106, 136. — (5) MILLOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1874, 22, 243. — (6) S. R. CARTER et H. H. HARTSHORNE, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 2223.

(Laboratoire de Chimie Minérale,
Institut de Chimie, Paris.)

2. — Étude de la conductibilité électrique des oxydes de titane, d'étain et de cérium en fonction de la température et du milieu; par M. MARC FOEX (22.2.43).

L'auteur a étudié, entre 20° C et 1200° C, et en différents milieux, la conductibilité électrique des oxydes de titane, d'étain et de cérium de forme XO₂, ainsi que celle des oxydes inférieurs Ti₂O₃, SnO et Ce₂O₃. La résistivité, de ces différents oxydes varie généralement, en fonction de la température, suivant l'équation $\rho = Ac^{B/T}$ (T température absolue, A et B constantes spécifiques de chaque oxyde). TiO₂, SnO₂ et CeO₂ présentent une beaucoup plus forte conductibilité en milieu neutre (azote, vide) qu'en milieu oxydant (oxygène, air), phénomène attribuable à une légère dissociation de ces oxydes en l'absence d'oxygène. Ti₂O₃, SnO et Ce₂O₃ sont beaucoup plus conducteurs que les dioxydes correspondants. La conductibilité de ces différents oxydes paraît être d'ordre électronique. L'auteur compare enfin la conductibilité des oxydes précédents à celle présentée par divers oxydes métalliques.

Cette étude a pour objet l'établissement, dans différentes conditions, de la conductibilité électrique des oxydes de titane, d'étain et de cérium de forme XO₂ (TiO₂, SnO₂, CeO₂) ainsi que de celle des oxydes inférieurs suivants: Ti₂O₃, SnO et Ce₂O₃.

Historique. — La conductibilité électrique de ces différents oxydes n'a été mesurée que dans des conditions particulières (à des températures ou dans un milieu donné). Seule la détermination de la conductibilité de l'oxyde de titane TiO₂ a fait l'objet de travaux importants. Voici, par ordre historique, un résumé de ces travaux:

Dœlter (1) a mesuré la résistivité, suivant l'axe, d'un cristal d'oxyde d'étain SnO₂ entre 360° et 1430°.

Veil (2) a déterminé la conductibilité, en présence d'air, de bâtonnets d'oxydes TiO₂ (885°-1320°), SnO (805°-1320°), CeO₂ (705-1210°) et SnO. Cet auteur obtient ses échantillons en malaxant les oxydes pulvérisés avec de la mie de pain, en passant la pâte à la filière avec une presse et en calcinant les produits obtenus. Toutefois, le résidu fixe du pain calciné n'étant pas négligeable (*) il est à craindre que les conductibilités ainsi obtenues ne soient influencées par ces impuretés.

Friedrich et Sittig (3 à 5) ont mesuré les résistivités des oxydes Ti₂O₃, SnO et Ce₂O₃ à la température ordinaire. De même, Le Blanc et Sachse (6) donnent les conductibilités spécifiques à la même température, des oxydes SnO et SnO₂.

Guillery (7) a déterminé les conductibilités de l'oxyde SnO aux basses températures. Meissner, Franz et Westerhoff (8) ont établi les variations de la résistance électrique, aux basses températures des oxydes SnO (3°,7 à 273°,16 K) et SnO₂ (3°,78 à 4°,26 K).

Meyer et Neldel (9 et 10) ont déterminé, en fonction de la température, jusqu'à 1000°, la conductibilité spécifique d'oxydes de titane (TiO₂) plus ou moins réduits.

(*) Les cendres du pain sont de l'ordre de 1 0/0 et contiennent SiO₂, P₂O₅, Na₂O, K₂O, MgO, etc.

Cette conductibilité dépendrait du nombre d'électrons de valence du titane, livres par unité de volume de l'oxyde.

Thumaner (11) donne dans un tableau contenant différentes constantes physiques de produits réfractaires, la résistivité de l'oxyde de titane à 25°.

Enfin, récemment Earle (12) a étudié la conductibilité spécifique de l'oxyde TiO_2 , sous différentes pressions d'oxygène, entre 500° et 1000°. La conductibilité décroît lorsque la pression augmente.

Préparation des oxydes étudiés. — La présence d'impuretés modifiant considérablement la conductibilité des oxydes, il importe d'opérer sur des produits aussi purs que possible. Les différents oxydes étudiés ont été préparés selon les procédés ci-dessous :

TiO , par calcination de l'acide titanique pur, exempt de fer.

Ti_2O_3 , par réduction par l'hydrogène exempt d'oxygène*, à 1250°, de l'oxyde titanique précédent, réparti en couche mince (voir à ce sujet Billy (13), Friedrich et Sittig 4). L'oxyde bleu foncé obtenu reprend par calcination à l'air à 1000°, 7,09 0/0 de son poids, en donnant l'oxyde blanc TiO_2 (le calcul indique 7,15 0/0).

SnO , à partir d'étain électrolytique à 99,95 0/0. Différentes méthodes ont été utilisées pour faire l'oxyde : a) oxydation à 1200° de l'oxyde stanneux cristallisé (voir plus loin); b) dissolution de l'étain dans l'acide chlorhydrique, précipitation de l'oxyde stanneux par l'ammoniaque et calcination à l'air à 1200° du produit obtenu; c) combustion de l'étain dans l'oxygène (fleur d'étain); d) attaque de l'étain par l'acide nitrique et calcination à l'air à 1200° de l'oxyde insoluble obtenu.

SnO par la méthode suivante (dérivée de celle de Frankel et Snijschki, 14) : L'étain est attaqué par l'acide chlorhydrique, on décante avant que l'étain ne soit complètement dissout, de manière à ce que tout l'étain dissout reste à l'état de chlorure stanneux. On précipite ensuite, par un excès de carbonate de soude en solution, de l'hydroxyde stanneux blanc, qu'une brève ébullition de quelques minutes transforme en cristaux violets d'oxyde stanneux (dimension des cristaux 0,1 mm). Les cristaux pulvérisés donnent une poudre brune.

Ce_2O_3 , par calcination d'un oxalate de cérium à 99,9 0/0. Ce produit m'a été prêté par M. Trombe, que je tiens à remercier ici.

Ce_2O_3 , par réduction, à 1250°, par l'hydrogène exempt d'oxygène, de l'oxyde précédent réparti en couche mince (voir à ce sujet Friedrich et Sittig, 4). L'oxyde jaune verdâtre obtenu prend par calcination à l'air à 1000° 4,74 0/0 de son poids en redonnant l'oxyde cérique Ce_2O_3 (le calcul indique 4,87 0/0).

Enfin, on a également étudié un oxyde bleu obtenu par réduction partielle de l'oxyde Ce_2O_3 par l'hydrogène à 1000°. Cet oxyde reprend par calcination à l'air à 1000°, 2,10 0/0 de son poids (composition Ce_2O_3 , 45 0/0, CeO , 55 0/0 en poids).

Méthode utilisée. — Les oxydes sont finement pulvérisés (passage à travers un tamis ayant 5.000 mailles au cm^2), ils sont ensuite mouillés avec 20/0 d'eau distillée et agglomérés sous une pression de 3.000 kgs- cm^2 dans un moule cylindrique vertical graissé à l'huile de vaseline. On obtient ainsi des éprouvettes cylindriques de 1 cm de diamètre et de 2 à 4 cm de hauteur. Les éprouvettes des oxydes inférieurs sont immergées dans l'éther de manière à dissoudre les matières grasses provenant du contact avec les parois du moule, elles sont ensuite traitées à 1200° dans l'hydrogène (Ti_2O_3 , Ce_2O_3) ou dans l'azote (oxyde bleu de cérium) ou seulement à 100° (SnO). En outre, des essais ont été effectués avec une éprouvette taillée dans de l'oxyde de titane préalablement fondu.

Pour les mesures de résistance, les éprouvettes sont placées entre deux électrodes planes de platine appuyant sur les deux faces circulaires formant les extrémités du cylindre. Pour assurer de bons contacts il est indispensable de faire porter à l'électrode supérieure, par l'intermédiaire d'une tige de quartz, une charge minimum de 1.000 g, ce qui correspond à une pression sur l'éprouvette de 1270 g par cm^2 (section des éprouvettes 0,785 cm^2). Le système éprouvette-électrodes est placé dans un tube de silice étanche dans lequel on peut introduire une atmosphère déterminée ou faire le vide. Le chauffage est assuré par un four électrique entourant le tube de silice.

L'échantillon ainsi placé est soumis à une différence de potentiel alternative de 3 à 220 volts (50 périodes seconde), on mesure l'intensité du courant qui traverse les éprouvettes. Pour les résistances les plus faibles (quelques ohms ou fractions d'ohm) il est nécessaire de tenir compte de la résistance du circuit.

Résultats obtenus. — Dans les tableaux ci-dessous sont portés les résistivités en ohms-cm des différents oxydes examinés, en atmosphère d'oxygène, d'air, d'azote (exempt d'oxygène), d'hydrogène (exempt d'oxygène) ou dans le vide (pression 0,1 mm). La vitesse de chauffe ou de refroidissement étant de 500° heure

(*) L'oxygène résiduaire contenu dans l'hydrogène électrolytique utilisé est enlevé par passage du gaz sur du cuivre en rouge, l'eau formée est absorbée par de l'acide sulfurique et de l'anhydride phosphorique. L'azote utilisé plus loin est également désoxygéné par passage sur du cuivre à 700°.

1^o Oxydes de titane.

TABLEAU I.

Température °C	Résistivités en ohms-cm TiO ₂ , aggloméré								TiO ₂ , fondu azote	TiO ₂ , aggloméré hydrogène
	Oxygène		Air		Azote		Vide			
	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement		
20°									5,0.10 ⁴	1,5
100°						3,0.10 ⁷		5,0.10 ⁴	1,4.10 ⁴	1,0
200°						4,5.10 ⁴		1,1.10 ⁴	3,5.10	0,75
300°						3,3.10 ⁴		8,5.10 ³	1,6.10	0,60
400°						4,0.10 ³		1,5.10 ³	9,2	0,52
500°	4,0.10 ⁷	3,5.10 ³	3,0.10 ⁷	1,8.10 ⁷	1,8.10 ⁷	8,2.10 ³	1,2.10 ⁷	4,0.10 ³	5,7	0,46
600°	1,6.10 ⁴	1,5.10 ⁴	1,8.10 ⁴	1,1.10 ⁴	6,0.10 ⁴	3,4.10 ³	4,0.10 ⁴	1,5.10 ³	4,0	0,42
700°	1,4.10 ⁴	1,3.10 ⁴	1,1.10 ⁴	7,5.10 ⁴	4,5.10 ⁴	1,6.10 ³	2,8.10 ⁴	6,5.10	3,1	0,39
800°	1,6.10 ⁴	1,2.10 ⁴	1,2.10 ⁴	9,0.10 ⁴	5,0.10 ⁴	6,8.10	3,3.10 ⁴	2,8.10	2,4	0,36
900°	2,6.10 ³	1,8.10 ³	1,8.10 ³	1,2.10 ³	8,0.10 ³	3,2.10	5,2.10 ³	1,2.10	2,0	
1000°	4,2.10 ³	2,4.10 ³	3,0.10 ³	1,6.10 ³	1,3.10 ³	1,3.10	8,0.10	7,0	1,5	
1100°	6,5.10	5,0.10	4,0.10	3,0.10	1,6.10	6,0	1,0.10	4,0		
1200°	1,4.10	1,4.10	8,5	8,5	3,5	3,5	2,2	2,2		

La densité apparente de TiO₂, aggloméré est 2,5, si l'on admet 4,3 pour densité de l'oxyde de titane (rutile), la porosité est de 42 %. La densité apparente de TiO₂, est 2,7.

Les échantillons de TiO₂, par chauffage dans l'azote ou dans le vide, à 1200°, deviennent gris-bleu pâle, la coloration étant plus accentuée pour les éprouvettes placées dans le vide. A l'apparition de cette coloration correspond une très faible perte de poids des échantillons, de l'ordre de 1 à 3 dix millièmes. Par oxydation à 1000° les échantillons reprennent leur poids et leur coloration primitifs.

L'oxyde de titane TiO₂, fondu au chalumeau hydrogène-oxygène en flamme oxydante (P. F. TiO₂, 1600° environ, Ruff 15) est bleu noir ($d = 3,9$ pour le produit homogène, non broyé). Cet oxyde est légèrement réduit, il reprend en effet par calcination à l'air, à 1200°, 0,22 0/0 de son poids (soit 0,55 0/0 de la teneur totale en oxygène de l'oxyde TiO₂). L'oxydation est toutefois très difficile et il est nécessaire de broyer très finement l'échantillon pour y parvenir, sur un échantillon de dimension considérable l'oxydation reste en effet superficielle.

2^o Oxydes d'étain.

TABLEAU II.

Température t °C	Résistivités en ohms-cm SnO ₂ , (préparé par oxydation de SnO) aggloméré								SnO ₂ , (préparé par attaque de l'étain par l'acide nitrique) aggloméré	
	Oxygène		Air		Azote		Vide		oxygène	azote
	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Chauffe
20°									4,0.10 ⁴	2,5.10 ⁴
100°									2,0.10 ⁴	1,1.10 ⁴
200°									1,5.10 ⁴	8,0.10 ³
300°									4,5.10 ³	5,0.10 ³
400°						5,0.10 ⁴		3,0.10 ⁴	2,2.10 ⁴	2,5.10 ⁴
500°	8,0.10 ⁷	4,0.10 ⁷	7,0.10 ⁴	4,0.10 ⁷	1,0.10 ⁷	1,5.10 ⁴	9,0.10 ³	8,0.10 ⁴	1,8.10 ⁴	1,7.10 ⁴
600°	1,4.10 ⁴	2,0.10 ⁴	1,8.10 ⁴	1,5.10 ⁴	1,5.10 ⁴	1,7.10 ⁴	1,2.10 ⁴	9,0.10 ³	2,0.10 ⁴	6,5.10 ³
700°	2,0.10 ⁴	2,0.10 ⁴	1,7.10 ⁴	1,4.10 ⁴	1,4.10 ⁴	4,2.10 ³	1,2.10 ⁴	2,5.10 ³	3,2.10 ⁴	2,5.10 ⁴
800°	2,5.10 ⁴	2,8.10 ⁴	2,2.10 ⁴	1,6.10 ⁴	1,6.10 ⁴	1,2.10 ⁴	1,2.10 ⁴	3,0.10 ³	9,0.10 ³	5,0.10 ³
900°	4,0.10 ⁴	4,5.10 ⁴	3,2.10 ⁴	3,0.10 ⁴	2,4.10 ⁴	4,5.10 ³	2,0.10 ⁴	3,0.10 ³	2,0.10 ⁴	1,1.10 ⁴
1000°	1,1.10 ⁴	1,2.10 ⁴	7,0.10 ³	6,0.10 ³	5,0.10 ³	1,6.10 ³	3,8.10 ³	1,0.10 ³	6,0.10	3,0.10
1100°	3,0.10 ³	3,0.10 ³	1,8.10 ³	1,5.10 ³	1,0.10 ³	6,0.10	7,5.10	4,0.10	1,5.10	7,0
1200°	1,0.10 ³	1,0.10 ³	6,0.10	6,0.10	3,0.10	3,0.10	1,8.10	1,8.10	4,5	2,0

La résistivité de l'oxyde SnO_2 dépend beaucoup de son mode de préparation. C'est l'oxyde préparé par oxydation de l'oxyde stanneux cristallisé et broyé qui possède, à température égale, la plus forte résistance. L'oxyde préparé par attaque de l'étain par l'acide nitrique est beaucoup plus conducteur (tableau 2), cependant si l'attaque nitrique est prolongée longtemps après disparition de l'étain et si on procède ensuite à un chauffage de longue durée du produit dans l'oxygène, la résistivité de l'oxyde devient beaucoup plus considérable et se rapproche de celle de l'oxyde préparé par la première méthode. Les oxydes préparés pour les autres méthodes indiquées ci-dessus ont une résistivité assez voisine de celle de ce dernier oxyde. Ainsi à 1000° , sous oxygène, on trouve 1000ω (oxyde fleur) 700ω (oxyde préparé par calcination de l'hydroxyde stanneux) au lieu de 1300ω (oxyde préparé par oxydation de SnO).

La densité apparente de SnO_2 aggloméré est 4,0, si l'on admet 7,0 pour la densité réelle de cet oxyde, la porosité est de 43 0/0.

Les échantillons de SnO_2 , après avoir été chauffés dans l'azote ou dans le vide à 1200° , deviennent un peu gris. Par oxydation à 1000° on constate une très légère augmentation de poids de l'ordre de quelques dix millièmes.

Il n'a pas été possible de fondre l'oxyde SnO_2 , au chalumeau hydrogène-oxygène, ce dernier se sublimant (voir à ce sujet Feiser, 16).

TABLEAU III.

Résistivités en ohms-cm

 SnO aggloméré

Température $t^\circ \text{C}$	Oxygène		Air		Azote		Hydrogène	
	Chauffe		Chauffe		Chauffe		Chauffe	
20°	$2,6 \cdot 10^4$		$2,6 \cdot 10^4$		$2,0 \cdot 10^4$		$1,5 \cdot 10^4$	
100°	$2,5 \cdot 10^4$		$2,0 \cdot 10^4$		$1,5 \cdot 10^4$		$1,0 \cdot 10^4$	
200°	$4,2 \cdot 10^4$		$3,5 \cdot 10^4$		$1,8 \cdot 10^4$		$8,0 \cdot 10^3$	
300°	$1,8 \cdot 10^4$		$1,2 \cdot 10^4$		$6,0 \cdot 10^3$		$1,0 \cdot 10^3$	
400°	$3,0 \cdot 10^4$		$1,0 \cdot 10^4$		$2,0 \cdot 10^3$			
500°					$7,0 \cdot 10^2$			
600°					$1,2 \cdot 10^2$			
700°					$4,0 \cdot 10$			

La densité apparente de l'oxyde SnO aggloméré est 4,0, si l'on admet 6,5 pour la densité réelle de cet oxyde, la porosité est de 39 0/0.

3° Oxydes de cérium.

TABLEAU IV.

Résistivités en ohms-cm

 Ce_2O_3 aggloméré

Température $t^\circ \text{C}$	Résistivités en ohms-cm								Ce_2O_3 aggloméré hydrogène
	Oxygène		Air		Azote		Vide		
	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement	Chauffe	Refroidissement	
20°									
100°									$1,3 \cdot 10^7$
200°									$3,5 \cdot 10^4$
300°									$4,0 \cdot 10^4$
400°									$8,0 \cdot 10^3$
500°						$2,5 \cdot 10^7$		$1,0 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^3$
600°	$6,5 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^3$
700°	$6,8 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^7$	$9,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$
800°	$9,0 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^3$
900°	$9,0 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^3$
1000°	$2,0 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^7$	$8,5 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^3$
1100°	$4,4 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^7$	$7,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$
1200°	$1,1 \cdot 10^3$	$9,5 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^7$	$7,0 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$
	$4,2 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^3$

En dehors des résultats précédents l'oxyde bleu de cérium, décrit précédemment, a dans l'azote une résistivité de 6ω à 1200° et de 50ω à 700° .

La densité apparente de CeO_2 aggloméré est 4,4 si l'on admet 7,3 pour la densité réelle de cet oxyde, la porosité est de 40 0/0. La densité apparente de Ce_2O_3 aggloméré est 4,3. Les échantillons de CeO_2 chauffés dans l'azote ou dans le vide, à 1200° , deviennent très légèrement bleu, par suite d'un léger départ d'oxygène, chauffés à 1000° à l'air ils reprennent en effet quelques dix millièmes de leur poids.

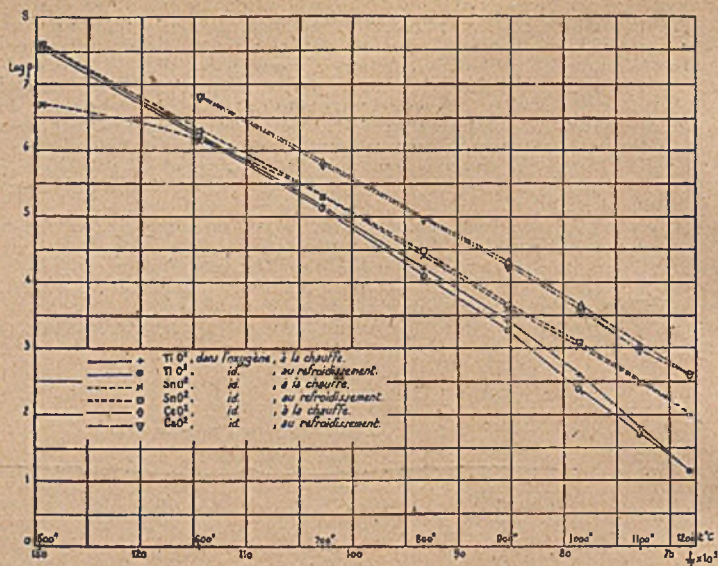


FIG. 1. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité des oxydes TiO_2 , SnO_2 , et CeO_2 , en atmosphère d'oxygène.

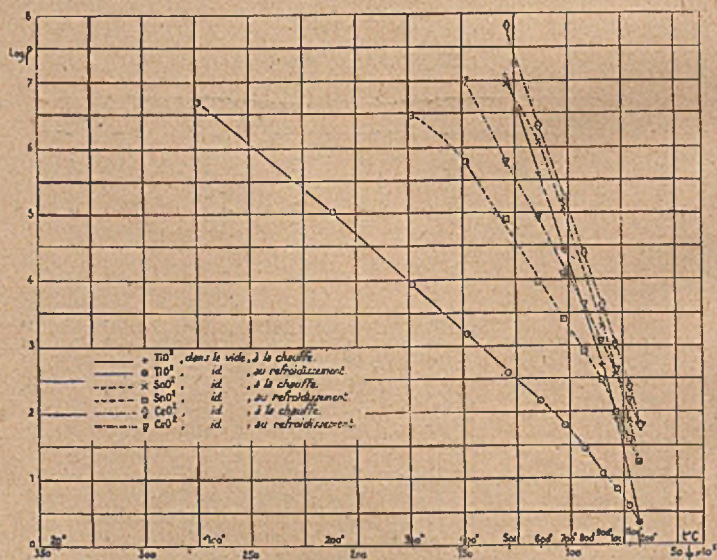


FIG. 2. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité des oxydes TiO_2 , SnO_2 , et CeO_2 , dans le vide.

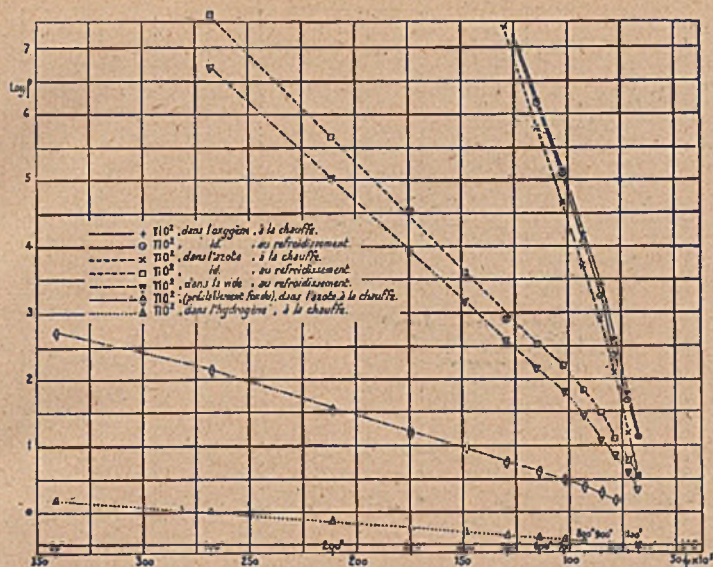


FIG. 3. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité des oxydes TiO_2 (en atmosphère d'oxygène, d'azote ou dans le vide) et Ti_2O_3 (en atmosphère d'hydrogène).

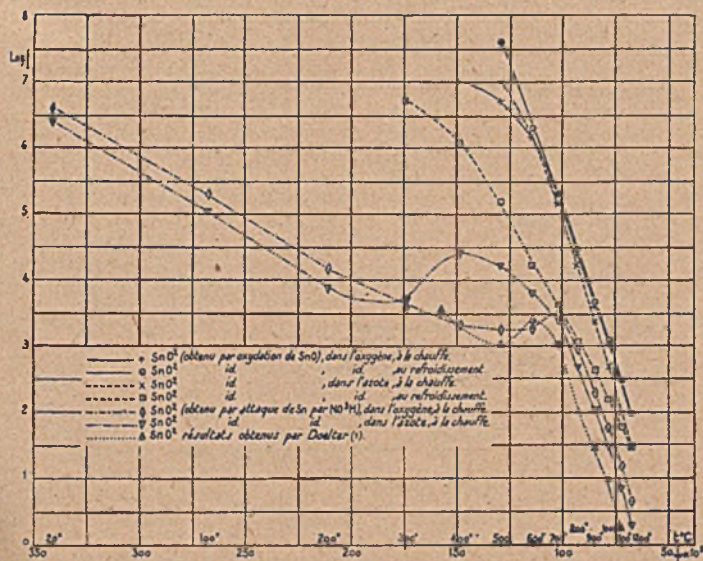


FIG. 4. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité de l'oxyde SnO_2 , en atmosphère d'oxygène ou d'azote.

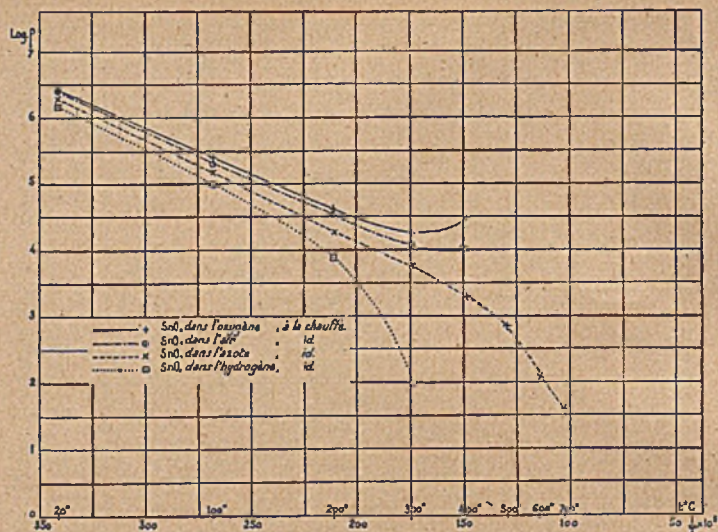


FIG. 5. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité de l'oxyde SnO , en atmosphère d'oxygène, d'air, d'azote ou d'hydrogène.

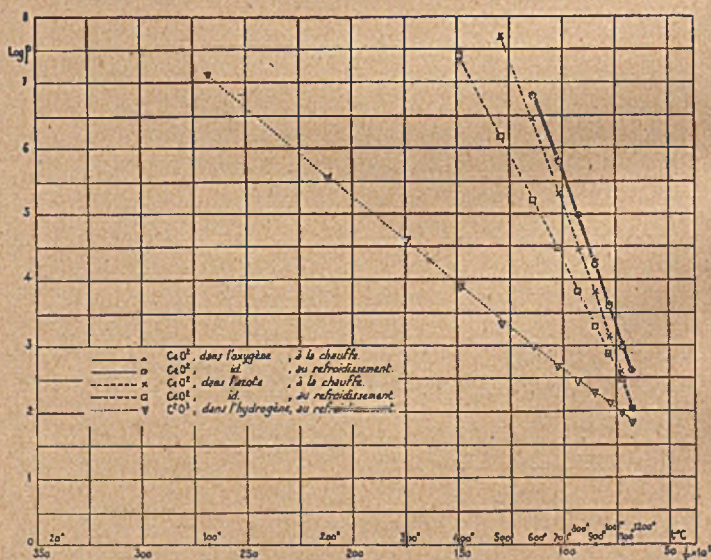


FIG. 6. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité des oxydes CeO_2 (en atmosphère d'oxygène ou d'azote) et C_2O_3 (en atmosphère d'hydrogène).

Discussion des résultats obtenus.

La conductibilité électrique d'une substance dépend principalement des facteurs suivants (ou parfois seulement de certains de ces facteurs) :

a) *Méthode de préparation de la substance* (traitement chimique et thermique).
De cette méthode résulte :

— la forme cristalline, amorphe ou vitreuse de la substance,
— la pureté, la nature et la quantité des matières étrangères, qui ont une grande importance.

b) *Compacité de l'éprouvette de substance servant aux mesures.* — Il peut s'agir soit d'un produit préalablement fondu, soit d'un produit aggloméré. Dans ce dernier cas la grosseur des grains, la pression d'agglomération et le traitement thermique du produit aggloméré déterminent la porosité de l'éprouvette étudiée.

c) *Milieu dans lequel se trouve placée l'éprouvette de mesure.*

— nature du milieu (composition du gaz utilisé).

— pression.

d) *Température de mesure.*

e) *Traitement thermique préalable de l'éprouvette;* la vitesse de chauffe ou de refroidissement en particulier peut parfois présenter une grande importance (transformation).

f) *Nature du courant électrique servant aux mesures,*

— courant alternatif (tension, nombre de fréquences...),

— courant continu (tension, surfaces de contact substance-électrodes, temps de passage du courant...).

g) *Nature des électrodes.*

Nous allons plus spécialement examiner l'action du milieu et celle de la température sur la conductibilité électrique des oxydes étudiés.

1° *Examen des variations de la conductibilité électrique des oxydes étudiés en fonction de la température.*

La conductibilité électrique des oxydes croît avec la température. Le plus souvent très rapidement.

Les différentes mesures effectuées à ce sujet indiquent que la résistivité

ρ varie en fonction de la température suivant l'équation $\rho = Ae^{\frac{B}{T}}$ ou $\log \rho = C + \frac{D}{T}$

A, B, C, D étant des constantes, T la température absolue. Cette loi s'applique dans de larges intervalles de température, à condition que l'oxyde considéré en subisse pas de transformation. Les valeurs de $\log \rho$ sont d'après cela fonction linéaire de l'inverse des températures absolues.

Les oxydes examinés ici suivent en général la loi précédente. Les courbes des figures (fig. 1 à 6) donnent les valeurs du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse des températures absolues, elles sont le plus souvent sensiblement des droites. Examinons à quoi doivent être attribuées les anomalies observées :

TiO. Les irrégularités présentées, vers 1000°, par la résistivité de l'oxyde de titane, peuvent être attribuées, soit à un commencement de dissociation de l'oxyde soit aussi à un début de transformation de la forme rutile (quadratique et stable au-dessus de 1000°) en forme anatase (rhomboédrique) ou brookite (quadratique) et inversement. Cependant l'étude aux rayons X d'un oxyde trempé à partir de 1200° et d'un oxyde refroidi lentement ne met en évidence que la seule forme rutile; les autres variétés, si elles existent, ne doivent être qu'en faible quantité.

SnO. Certaines des courbes de la figure 4 (relatives aux résistivités de l'oxyde d'étain préparé par attaque de l'étain par l'acide nitrique ou aux résistivités obtenues par Doelter) présentent de fortes irrégularités qui paraissent devoir être attribuées, ainsi que nous le verrons par la suite, à la dissociation de petites quantités d'oxydes stanneux contenues dans ces produits. selon la réaction $2\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$.

SnO. L'inflexion présentée par la courbe à partir de 400° (fig. 5) dans le cas des mesures effectuées en milieu neutre (azote) doit être attribuée à la dissociation de cet oxyde en oxyde stannique et étain. D'après Fraenkel et Snipischki (14) la dissociation de l'oxyde stanneux commencerait à 520° (voir aussi Maeda (17)). Les inflexions constatées dans l'oxygène, l'air ou l'hydrogène correspondent à une oxydation ou à une réduction.

2° Influence de la nature du milieu sur la conductibilité électrique des oxydes étudiés*.

a) TiO_2 , SnO_2 , et CeO_2 . Ces oxydes sont, toutes choses égales par ailleurs, beaucoup plus conducteurs en milieu neutre (azote ou vide) qu'en milieu oxydant (oxygène ou air). Leur conductibilité diminue avec la pression d'oxygène, elle est en effet plus faible dans l'oxygène que dans l'air, elle atteint sa valeur la plus élevée dans le vide. Ainsi, à 800° , au chauffage, le rapport des conductibilités dans le vide et dans l'oxygène est 4,9 (TiO_2), 2,1 (SnO_2), 3,6 (CeO_2). On observe un phénomène analogue si, à température constante, on introduit successivement dans l'appareil de l'oxygène, de l'air ou de l'azote, ou encore si on y fait le vide. Les droites représentant, au chauffage, le logarithme des résistivités, en fonction de l'inverse des températures absolues ont une pente qui diffère un peu suivant l'atmosphère (fig. 3, 4 et 6). Le coefficient D croît légèrement dans l'ordre : oxygène, air, azote, vide.

Alors qu'en milieu oxydant les valeurs obtenues au refroidissement sont voisines de celles mesurées à la chauffe (phénomène sensiblement réversible [fig. 1]), on obtient dans l'azote et surtout dans le vide des conductibilités beaucoup plus considérables au refroidissement (fig. 2). Les diverses valeurs observées dans ces deux derniers cas s'écartent beaucoup de celles que l'on obtient dans l'oxygène ou dans l'air et cela d'autant plus que la température est plus basse. A 800° , le rapport des conductibilités dans le vide et dans l'oxygène est 430 (TiO_2), 35 (SnO_2), 21 (CeO_2). Les droites représentant le logarithme des résistivités, au refroidissement, en fonction de l'inverse des températures absolues ont une pente qui diffère beaucoup suivant l'atmosphère (fig. 3, 4 et 6). Le coefficient D décroît nettement dans l'ordre : oxygène, air, azote, vide.

Les différences de conductibilité en milieu neutre et oxydant, et surtout la conductibilité plus considérable présentée par les échantillons préalablement chauffés à l'abri de toute trace d'oxygène, permettent de penser que les oxydes subissent en l'absence d'oxygène une légère dissociation. Par pesée des échantillons on a pu déceler des pertes d'oxygène de l'ordre de quelque dix millièmes se produisant vers 1200° (voir ci-dessus), mais des pertes plus faibles non décelables pondéralement ou chimiquement ont probablement lieu à plus basse température. Une légère dissociation interviendrait même en milieu oxydant à partir d'une certaine température, ainsi l'oxyde de titane perd par fusion au chalumeau oxyhydrique, en flamme oxydante, 0,55 0/0 de son oxygène.

Le coefficient D de l'équation $\log \rho = C + D/T$ paraît d'autant plus petit, autrement dit la résistivité d'un échantillon varie d'autant moins vite avec la température, que le produit a perdu plus d'oxygène. Les résultats obtenus à ce sujet avec l'oxyde TiO_2 , sont particulièrement nets (fig. 3), le coefficient D prend ainsi les valeurs suivantes : $9,6 \times 10^3$ (oxygène, refroidissement entre 800° et 500°) $9,1 \times 10^3$ (air, refroidissement entre 800° et 500°), $3,2 \times 10^3$ (azote, refroidissement entre 800° et 100°) $3,0 \times 10^3$ (vide, refroidissement entre 800° et 100°), $1,0 \times 10^3$ (TiO_2 , fondu, azote, chauffe entre 20° et 1000°), $0,25 \times 10^3$ (TiO_2 , porté dans l'hydrogène $\rightarrow Ti_2O_3$, chauffe entre 20° et 800°). Le coefficient D est d'autant plus grand que l'oxyde considéré est moins dissocié. Les résistivités mesurées dans l'oxygène se rapprocheraient le plus de celles de l'oxyde de composition stoechiométrique XO_2 .

Les conductibilités précédentes seraient dues à l'apparition, dans les oxydes plus ou moins dissociés, d'électrons de valence du métal en excès. La conductibilité ionique semble peu importante pour ces différents oxydes (voir plus loin).

Un début de réduction de ces oxydes par l'hydrogène peut être décelé vers 200° par des mesures de conductibilité électrique (diminution de la résistivité). D'après Fink et Mantell (18) la réduction de SnO_2 par l'hydrogène est nette dès 250° .

Nous avons vu plus haut que la résistivité de l'oxyde SnO_2 , préparé par attaque de l'étain par l'acide nitrique présente des anomalies, si l'attaque n'est pas complète ou si la calcination n'a pas été assez prolongée (fig. 4). Par chauffage la résistivité diminue, passe par un minimum, augmente, passe par un maximum, puis diminue à nouveau normalement. Au refroidissement, le processus inverse a lieu. Des irrégularités beaucoup plus légères ont également lieu à la chauffe, pour les diverses variétés d'oxyde d'étain (fig. 4). Les irrégularités précédentes se placent entre 300° et 700° , en atmosphère d'oxygène, ou entre 200° et 400° en atmosphère d'azote. Dans le vide on a des résultats voisins de ceux obtenus dans l'azote. Pour des températures croissantes, à partir de 20° , la résistivité est plus grande dans l'oxygène que dans l'azote jusqu'à 300° , inférieure entre 300° et 700° (9,6 fois à 400°), et enfin supérieure à partir de 700° . Les résultats de Doelter (1) donnent une courbe analogue aux précédentes (fig. 4), mais avec des conductibilités plus considérables. On peut attribuer les anomalies précédentes à la présence dans les échantillons

(*) Voir entre autre en ce qui concerne l'influence de l'atmosphère sur la conductibilité des oxydes Meyer (8), Meyer et Neldel (9), Earle (12), Baumbach et Wagner (24).

d'oxyde SnO_2 , de petites quantités d'oxyde stanneux, provenant d'une oxydation incomplète des produits utilisés ou encore d'une légère dissociation de l'oxyde stannique aux températures élevées. Entre certaines températures on observerait la réaction $2 \text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$, qui entraînerait les perturbations mentionnées. La présence d'oxygène élèverait la température minimum nécessaire à la réaction.

b) SnO (fig. 5). La conductibilité de cet oxyde dans les divers milieux utilisés décroît dans l'ordre: oxygène, air, azote, hydrogène. Le logarithme de la résistivité varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue jusqu'à 300° (milieu oxydant: air, oxygène), 400° (milieu neutre: azote) ou 200° (milieu réducteur: hydrogène). Au delà de 300° la résistivité devient, en milieu oxydant, plus considérable que ne le prévoit la loi précédente (oxydation). Dans l'azote, la résistivité est à partir de 300° inférieure à celle prévue (début de la réaction $2 \text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$). Il en est de même dans l'hydrogène à partir de 200° (réduction, Pearce et Goergen, 19, donnent 183° comme température de début de réduction de l'oxyde stanneux).

3° Comparaison de la conductibilité des oxydes étudiés.

D'une manière générale on peut faire en ce qui concerne les oxydes métalliques les constatations suivantes:

a) Un oxyde est, généralement, d'autant plus résistant qu'il est plus pur. La résistance est maximum si l'oxyde n'a subi ni dissociation ni peroxydation.

b) Un oxyde est d'autant plus conducteur que la température est plus élevée. La variation de la résistivité en fonction de la température est plus rapide (coefficient D plus grand) si l'oxyde n'a subi ni dissociation, ni peroxydation.

On remarque que les oxydes se comportent ainsi d'une façon différente de celle des métaux (moins résistants à l'état pur et moins conducteurs à température élevée).

C'est en atmosphère d'oxygène que les oxydes TiO_2 , SnO_2 et CeO_2 présentent la plus forte résistivité, à une température donnée, et la variation de résistivité la plus rapide en fonction de la température. Ceci vient confirmer l'hypothèse émise précédemment suivant laquelle la composition de ces oxydes se rapprocherait plus de la composition stœchiométrique XO_2 en atmosphère oxydante qu'en atmosphère neutre.

Le coefficient D prend les valeurs suivantes, pour les essais effectués au refroidissement dans l'oxygène: $9,6 \cdot 10^4$ (TiO_2 , 800° à 500°) $9,1 \cdot 10^4$ (SnO_2 , 900° à 500°), $9,1 \cdot 10^4$ (CeO_2 , 900° à 600°).

Les résistivités obtenues par Vell (2) sont supérieures aux précédentes pour TiO_2 (environ 2 fois à 900° , dans l'air), mais inférieures pour SnO_2 (environ 4 fois) et surtout CeO_2 (15 à 30 fois), la variation de la résistivité en fonction de la température est du même ordre pour SnO_2 , beaucoup moins rapide pour CeO_2 et TiO_2 (environ 20 fois plus faible dans le passage de 900° à 1200° , pour ce dernier cas). Les résultats obtenus ici pour TiO_2 sont en meilleur accord avec ceux de Meyer et Neldel (10), les résistivités trouvées par ces auteurs sont toutefois un peu inférieures et la variation de la résistivité avec la température un peu moindre.

La résistivité à la température ordinaire de SnO_2 ($10^4 \omega$) indiquée par Le Blanc et Sachse (6) est très inférieure à celle que l'on obtiendrait par extrapolation des résultats ci-dessus. De même, la résistivité de SnO ($10^4 \omega$) indiquée par ces auteurs est inférieure à celle obtenue ici ($2,6 \cdot 10^4 \omega$).

4° Nature de la conductibilité électrique des oxydes étudiés.

La conductibilité électrique de ces oxydes paraît être à peu près exclusivement d'ordre électronique. Des essais d'électrolyse de ces substances n'ont donné en effet que des résultats minimes. Ceci vient confirmer les résultats obtenus à ce sujet pour TiO_2 , par Earle (12) et pour SnO , par Doeller (1).

Des mesures effectuées par divers auteurs (voir en particulier Le Blanc et Sachse, 6) ont montré que la conductibilité électrique des oxydes métalliques correspondant à la valence normal du métal est généralement très faible. Il en est par exemple ainsi, à la température ordinaire, pour les oxydes suivants: Cu_2O , MgO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , TiO_2 , MoO_3 , WO_3 , Mn_2O_7 .

(*) Il est à remarquer qu'un grand nombre de substances solides ont une conductibilité électrolytique (cristaux à réseau ionique). Beaucoup d'halogénures et certains sulfures, en particulier, présentent une conductibilité purement électrolytique (CINa , Ag_2S), vérifiant les lois de Faraday. Le transport de courant s'effectue, généralement, soit par l'ion métal (Ag^+), soit par l'anion (PbCl_2^-) (Voir Hevesy, 26).

Dans les oxydes « normaux » précédents tous les électrons de valence des couches externes des atomes métalliques viennent compléter à 8 les 6 électrons de la couche externe des atomes d'oxygène. D'autre part, les métaux dont les électrons de valence sont répartis sur plusieurs couches externes peuvent également donner des oxydes inférieurs faiblement conducteurs, correspondants aux nombres d'électrons de valence de la couche la plus périphérique. Exemple MnO , NiO .

Par contre les oxydes ne répondant pas aux conditions précédentes présentent généralement une conductibilité beaucoup plus considérable. Si ces oxydes sont moins oxygénés que les oxydes normaux, cette conductibilité est due à la présence d'électrons de valence des atomes métalliques, non liés à l'oxygène. Si, au contraire, ils sont plus riches en oxygène que les oxydes normaux, les atomes d'oxygène supplémentaires étant liés aux électrons des couches internes des atomes métalliques, il en résulte des perturbations faisant apparaître une nouvelle conductibilité électronique. Donnons comme exemple du premier cas l'oxyde de germanium GeO beaucoup plus conducteur que l'oxyde normal GeO_2 . Comme exemple du deuxième cas l'oxyde cuivrique CuO environ 10^4 fois plus conducteur à la température ordinaire que l'oxyde de cuivre normal Cu_2O (oxyde cuivreux). De même, l'oxyde de manganèse MnO_2 est beaucoup plus conducteur que les oxydes Mn_2O_3 , et MnO .

Les rares exceptions à la règle ci-dessus ne paraissent concerner que certains oxydes de poids moléculaire élevé: Les oxydes Ti_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 , sont en effet beaucoup plus résistants que les oxydes normaux Ti_2O_5 , PbO_2 , Bi_2O_5 .

Les considérations précédentes s'appliquent aux oxydes étudiés ici: le titane. l'étain et le cérium, possèdent 4 électrons de valence répartis pour le titane sur 2 couches (N: 2 et M: 2), pour l'étain sur une seule couche (O: 4), pour le cérium sur 3 couches (P: 2, O: 1 et N: 1). Ainsi que le demande la théorie, les oxydes TiO_2 , SnO , et CeO , sont beaucoup plus résistants, à température égale, que leurs oxydes inférieurs respectifs Ti_2O_3 , SnO et Ce_2O_3 . En effet, pour les premiers oxydes toutes les couches d'électrons sont complètes, alors qu'il n'en est pas de même pour les trois derniers.

L'oxyde Ti_2O_3 paraît devoir être considéré comme une combinaison des oxydes TiO_2 et Ti_2O_5 (d'après Friedrich et Sittig, 4). L'oxyde céreux Ce_2O_3 est cependant relativement peu conducteur. On remarque que dans cet oxyde les trois électrons de valence des couches périphériques P (2) et O (1) du cérium sont liés à l'oxygène et que seul l'électron de valence de la couche N profonde subsiste libre.

Les oxydes précédents, blancs à la température ordinaire, jaunissent par chauffage et cela d'autant plus que la température est plus élevée. Par retour à la température ambiante ils redeviennent blancs. Cependant l'oxyde TiO_2 chauffé longtemps à 1200° reste superficiellement jaune. L'oxyde d'étain ne présente à chaud qu'une coloration jaune très légère.

Ces changements de coloration paraissent intimement liés aux phénomènes électroniques précédents. En effet, les oxydes présentant par chauffage des changements de coloration, analogues aux précédents* possèdent également les caractéristiques suivantes: a) conductibilité d'ordre à peu près exclusivement électronique; b) conductibilité diminuant avec la pression d'oxygène; c) dissociation, au moins légère, par chauffage, en particulier à l'abri de l'air; d) réduction par l'hydrogène en oxyde inférieur ou en métal.

Les oxydes réfractaires (alumine, glucine, magnésie, chaux), sont très stables aux températures considérées précédemment (20° - 1200°), leur chaleur de formation est plus considérable, ils sont blancs et restent blancs au chauffage**. A température égale, la résistivité de ces oxydes est beaucoup plus grande que celle de ceux à coloration variable. Leur résistivité varie plus rapidement avec la température, le coefficient D prend ainsi les valeurs suivantes (entre 1000° et 1800° , azote, d'après l'auteur, 22) $13,5 \cdot 10^4$ (glucine agglomérée) et $12,6 \cdot 10^4$ (magnésie agglomérée). Enfin leur conductibilité est généralement pratiquement indépendante du milieu. La conductibilité présentée par ces oxydes paraît, pour une part notable, d'ordre électrolytique, ainsi que Nernst (20) l'a constaté par des essais d'électrolyse, l'auteur a de même observé des effets de polarisation lors de mesures de conductibilités effectuées en courant continu. Cependant à des températures plus élevées (à partir de 1500° - 2000°) la conductibilité des oxydes réfractaires devient beaucoup plus considérable dans l'hydrogène que dans l'azote et surtout que dans le vide (Podszus, 21) (légère réduction ou dissociation). Les oxydes réfractaires se comporteraient donc à températures élevées comme les oxydes à coloration variable ci-

(*) La coloration paraît évoluer de la façon générale suivante en fonction de la température: blanc, jaune, orangé, rouge, brun. A la température ordinaire chaque oxyde de cette catégorie possède une des teintes précédentes, par chauffage la teinte évolue de gauche à droite dans l'échelle ci-dessus, on obtient une évolution en sens inverse (tendant généralement vers le blanc) par refroidissement aux basses températures.

(**) On peut remarquer, comme règle pratique, que les oxydes blancs restent blancs au chauffage sont les oxydes les plus résistants. Les divers oxydes colorés sont en général beaucoup plus conducteurs.

dessus, on peut supposer en particulier que leur conductibilité devient à peu près exclusivement électronique*.

Dans le tableau suivant sont portés, à titre comparatif, la chaleur de formation, la variation de coloration en fonction de la température et la résistivité d'un certain nombre d'oxydes dont la conductibilité en milieu oxydant est inférieure ou égale à celle en milieu neutre. Certaines valeurs de résistivité ne sont probablement que très approximatives, certains de ces oxydes subissant très facilement un commencement de dissociation, mais donnent une idée de la valeur du phénomène.

Oxyde	Poids moléculaire	Chaleur de formation		Changement de coloration		Résistivité en ohms - cm dans l'air (t°C)	Référence (résistivité)
		cal/molé- cule g d'oxyde	cal/atome g d'oxygène	par chauffé, depuis la tempé- rature ordinaire			
GiO	25,02	138.000	138.000	blanc	→ blanc	8.10 ⁷ (1000°)	l'auteur (22)
MgO	40,32	141.000	146.000	blanc	→ blanc	2.10 ⁷ (1000°)	—
CaO	56,08	152.000	152.000	blanc	→ blanc	10 ⁸ (1000°)	—
Al ₂ O ₃	101,94	303.000	131.000	blanc	→ blanc	10 ⁸ (1000°)	—
SnO ₂	150,70	138.000	69.000	blanc	→ blanc	4,0.10 ⁷ (500°)	—
CeO ₂	172,13	234.000	117.000	blanc	→ jaune	3,8.10 ⁷ (500°)	—
TiO ₂	79,90	219.900	109.000	blanc	→ jaune	1,8.10 ⁷ (500°)	—
ZnO	81,33	83.000	83.000	blanc	→ jaune	10 ⁷ à 10 ⁸ (20°)	Guillery (7)
MoO ₃	160,00	174.000	58.000	blanc-jaunâtre	→ jaune	1,8.10 ⁸ (20°)	Friedrich (5)
WO ₃	232,00	191.000	64.000	jaune	→ rouge-orangé	7,8.10 ⁸ (20°)	—
CdO	128,41	64.000	64.000	jaune-orangé	→ rouge	5,8.10 ⁸ (500°)	Baumbach et Wagner (24) Arseneva et Kurchatov (25)
V ₂ O ₅	181,90	437.000	87.000	jaune-orangé	→ rouge	5.10 ⁸ à 6.10 ⁸ (20°)	Kurchatov (25)
Bi ₂ O ₃	498,00			rouge foncé	→ (se décompose)	1,2.10 ⁸ (20°)	Friedrich (5)

Tous ces oxydes se comporteraient donc au point de vue conductibilité électrique d'une façon analogue, il n'y aurait qu'un décalage dans l'échelle des températures. Inversement on peut penser qu'à température suffisamment basse et sous très forte pression d'oxygène, les oxydes précédents, à coloration variable, ne présentent plus aucune dissociation, leur conductibilité deviendrait alors beaucoup plus faible et serait en partie d'ordre électrolytique**.

(1) C. DOELTER, *Z. anorg. Chem.*, 1910, 67, 387. — (2) S. VEIL, Thèse, Paris, 1920. — (3) E. FRIEDRICH et L. SITTIG, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 143, 293. — (4) E. FRIEDRICH et L. SITTIG, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 145, 127. — (5) E. FRIEDRICH, *Z. Physik.*, 1927, 31, 813. — (6) M. LE BLANC et H. SACHSE, *Physik Z.*, 1931, 32, 887. — (7) P. GUILLERY, *Ann. Physik.*, 1932, 14, 216. — (8) W. MEISSNER, H. FRANZ et H. WESTERHOFF, *Ann. Physik*, 1933, 17, 593. — (9) W. MEYER, *Z. tech. Physik*, 1935, 18, 355. — (10) W. MEYER et H. NELDEL, *Z. tech. Physik*, 1937, 18, 588. — (11) THUMANER, *Electronics*, 1939, 12, 33. — (12) M. D. EARLE, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1940, 18, 1; *Phys. Rev.*, 1941, 59, 942. — (13) M. BILLY, *Ann. Chim. Phys.*, 1921, 16, 5. — (14) W. FRANKEL et SNIPISCHKI, *Z. anorg. Chem.*, 1922, 125, 235. — (15) O. RUFF, *Z. anorg. Chem.*, 1913, 82, 373. — (16) FEISER, *Metal. u. Erz.*, 1929, 28, 269. — (17) MAEDA, *Bull. Jap. Inst. Chem. Res.*, 1923, 2, 350. — (18) C. G. FINK et C. L. MANTELL, *Trans. Am. Electr. Soc.*, 1927, 51, 429. — (19) PEARCE et GOERGEN, *J. Phys. Chem.*, 1927, 32, 1423. — (20) NERNST, Thèse; *Z. Elektrochem.*, 1899, 6, 41. — (21) E. PODZUS, *Z. Elektrochemie*, 1933, 39, 75. — (22) M. FOEX, *C. R. Acad. Sci.*, 1942, 214, 665. — (23) M. FOEX, *C. R. Acad. Sci.*, 1942, 215, 534. — (24) H. H. BAUMBACH et C. WAGNER, *Z. Physik. Chem.*, 1933, 22, 199. — (25) A. N. ARSENEVA et B. V. KURCHATOV, *J. Exptl. theorel. phys. U. R. S. S.*, 1934, 4, 576. — (26) Von HEVESY, *Z. Physik. Chem.*, 1922, 101, 337.

(*) De même, les oxydes plus conducteurs en milieu oxydant qu'en milieu neutre, ou même qu'en milieu réducteur, semblent généralement devenir, à partir d'une certaine température, plus conducteurs en milieu neutre qu'en milieu oxydant. La thorie présenterait en particulier ce phénomène (publication de l'auteur, 23). La petite quantité d'oxydes supérieurs que contiendraient ces oxydes disparaîtrait par chauffage, il apparaîtrait même à partir d'une certaine température une dissociation comme dans les oxydes étudiés ici.

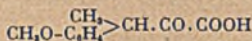
(**) Les considérations précédentes sur les oxydes peuvent s'étendre à divers sels métalliques. Certains d'entre eux présentent également des changements de coloration avec la température. Il en est ainsi pour beaucoup de sulfures, en particulier pour la plupart de ceux qui correspondent aux oxydes précédents, leur conductibilité, d'ordre probablement électronique, serait minimum dans la vapeur de soufre. Par contre les sels ne donnant pas les phénomènes de coloration ci-dessus auraient généralement une conductibilité d'ordre électrolytique (nombreux chlorures).

(Laboratoire des Hautes Températures et des Terres Rares de l'Institut de Chimie de Paris.)

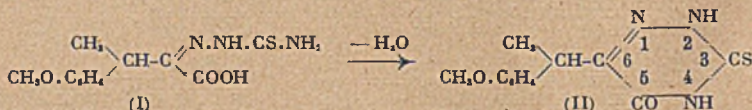
N° 3. — Sur quelques dérivés de l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique ou acide (*p*-méthoxyphényl) méthylpyruvique (deuxième mémoire) (1), par M. Eugène CATTELAÏN (1-6-43).

L'auteur a préparé la thiosemicarbazone de l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique, nouvel acide α -cétonique β -substitué (2), puis la thiocéto-3 céto-5 *as*-triazine correspondante. Divers autres composés ont été ensuite obtenus (3) par alcoylation, hydrolyse, hydrogénation, déshydrogénation et décarboxylation, oxydation.

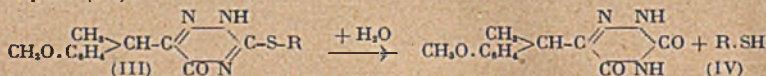
L'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique ou acide (*p*-méthoxyphényl) méthylpyruvique



nouvel acide α -cétonique β -substitué dont nous avons décrit (2) le mode de préparation et les principales propriétés, se combine avec la thiosemicarbazide en fournissant la thiosemicarbazone correspondante (I). Celle-ci se cyclise aisément en milieu alcalin, soit à chaud, soit beaucoup plus lentement à froid, en donnant la thiocéto-3 céto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 (II):

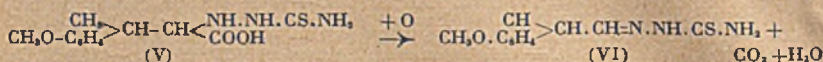


dont on a préparé, par alcoylation directe, divers dérivés 3-substitués. Ceux-ci fournissent, par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique en milieu hydroalcoolique, la dioxo-3.6 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 et un alcoylmercaptan (IV):



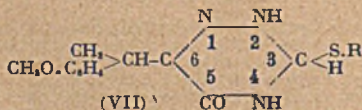
ce qui fixe la position du groupe alcoyle, les dérivés thioliques étant seuls hydrolysés (4). Ces dérivés monoalcoylés possèdent un caractère nettement acide, ce qui permet de les titrer par acidimétrie.

L'hydrogénation de la thiosemicarbazone de l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique au moyen de l'amalgame de sodium à 3 0/0 conduit à l'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 *n*-butyrique (V). Ce dernier, traité par l'iode en milieu alcalin, fournit, par décarboxylation et déshydrogénation, l'une des deux thiosemicarbazones de l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique (VI):



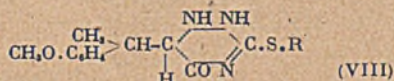
En effet, le produit obtenu par action de la thiosemicarbazide sur l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique peut être dédoublé en deux isomères, l'un soluble dans le benzène et fondant à 110°, identique au produit provenant de la décarboxylation et de la déshydrogénation de l'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 *n*-butyrique, l'autre insoluble dans le même solvant et fondant à 181°. L'action de la thiosemicarbazide sur l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique se montre donc comparable à celle de la semicarbazide sur le même aldéhyde, réaction étudiée par Balbiano et Paolini (5), d'une part, Béhal et Tiffeneau (6), d'autre part, qui séparèrent, suivant la même technique et avec le même solvant, deux isomères.

L'hydrogénation à l'aide de l'amalgame de sodium à 3 0/0 de la thiocéto-3 céto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 s'effectue sans ouverture du cycle par fixation de deux atomes d'hydrogène en 3 et 4; il y a formation du dérivé 3-alcoylé de l'(α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 dihydro-3.4 thiocéto-3 céto-5 triazine-1.2.4 (VII):



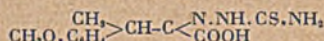
Ce composé n'est plus acide. Le composé initial est régénéré par oxydation au moyen de l'iode en milieu alcalin.

En outre, l'hydrolyse chlorhydrique conduit à l'[\(\alpha\)-méthyl-*p*-méthoxyphényl]-6 dioxo-3,5-triazine-1,2,4 (IV), avec libération d'alcoylmercaptan et dégagement d'hydrogène, ce qui justifie la formule (VII) plutôt que la formule (VIII):



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Thiosemicarbazone de l'acide oxo-1-anisyl-2 *n*-butyrique.



$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$

PM: 281

Préparation. — 0,621 d'amide oxo-1-anisyl-2 *n*-butyrique (3 millièmes de molécule) sont chauffés au bain-marie bouillant pendant 1 h. 30 avec 20 cm³ de soude 0,10 *n* et 50 cm³ d'eau distillée.

La solution, filtrée après refroidissement, est additionnée d'un excès de thiosemicarbazide en solution acétique (thiosemicarbazide: 0,500 g; eau distillée: 20 cm³; acide acétique: *x* gouttes). La liqueur, légèrement alcaline, est laissée en repos pendant 36 heures, puis la thiosemicarbazone précipitée par addition d'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité blanc obtenu est lavé à l'eau distillée, puis dissous à l'aide d'une solution diluée de soude. La solution est filtrée pour éliminer diverses impuretés insolubles et le filtrat additionné d'acide chlorhydrique dilué.

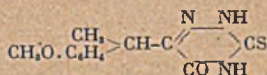
La thiosemicarbazone est recueillie dans un entonnoir de Buchner, lavée à l'eau distillée, puis purifiée par cristallisation dans l'alcool à 60° à chaud.

La combinaison de la thiosemicarbazide avec l'acide oxo-1-anisyl-2 *n*-butyrique s'effectue indifféremment en milieu acétique ou alcalin, la thiosemicarbazone formée précipitant, dans les deux cas, par addition d'acide chlorhydrique dilué.

Propriétés. — Cristaux fondant à 190°,5, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans les solvants organiques.

Poids moléculaire (par acidimétrie): Calculé 281 Trouvé 280

Thiacéto-3 céto-5(\(\alpha\)-méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1,2,5.



$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$

PM: 263

Préparation. — 0,843 de thiosemicarbazone de l'acide oxo-1-anisyl-2 *n*-butyrique (3 millièmes de molécule) sont additionnés de 25 cm³ d'eau distillée, puis de soude 0,10 *n* jusqu'à virage de la phénolphtaléine. On ajoute un excès de liqueur alcaline (3 cm³) et l'on chauffe au bain-marie bouillant pendant 2 h. 30.

Après refroidissement l'[\(\alpha\)-méthyl-*p*-méthoxybenzyl]-6 thiocéto-3 céto-5 triazine-1,2,4 est précipitée par addition d'acide acétique à 25 0/0.

Le précipité est essoré, lavé à l'eau distillée, puis redissous dans la soude diluée. Après filtration pour éliminer diverses impuretés insolubles, on effectue une nouvelle précipitation par addition d'acide acétique à 10 0/0.

Le précipité blanc jaunâtre obtenu est lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve à 50°, puis purifié par cristallisation dans l'alcool à 60°.

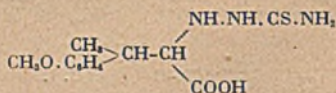
Analyse:

Trouvé	C 54,61	H 5,99	N 15,82	S 12,07
Calculé	C 54,75	H 4,90	N 15,96	S 12,16 (pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$).

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 165°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone. Il se comporte comme monoacide à l'égard de la phénolphtaléine et, contrairement à la dioxo-3,5(\(\alpha\)-méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1,2,4, se prête à une détermination exacte du poids moléculaire par acidimétrie.

Poids moléculaire (par acidimétrie): Calculé 263 Trouvé 264.

Acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique.

 $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$

PM : 283

Préparation. — 0 g, 500 de thiosemicarbazone de l'acide oxo-1 anisyl-2 n-butyrique sont délayés dans 50 cm³ d'eau distillée. On ajoute peu à peu 35 g d'amalgame de sodium à 3 0/0. Quand la décomposition de l'amalgame est complète, on filtre la solution après décantation et on précipite l'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique par addition d'acide chlorhydrique dilué.

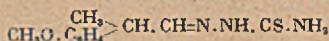
Le précipité essoré et lavé à l'eau distillée est purifié par dissolution à chaud dans l'alcool à 70°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 166°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 70° à chaud.

L'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique possède des propriétés réductrices; il réduit le réactif de Nessler, la liqueur de Fehling et la solution d'azotate d'argent ammoniacale.

Poids moléculaire (par acidimétrie): Calculé 266 Trouvé 266

Thiosemicarbazone de l'aldéhyde p-méthoxyhydratropique.

 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}$

PM : 237

Préparation. — 1° *Par voie directe:* Action de la thiosemicarbazide sur l'aldéhyde p-méthoxyhydratropique.

On fait dissoudre à chaud 1 g de thiosemicarbazide dans une quantité suffisante d'alcool à 90°; on ajoute 1 g d'aldéhyde p-méthoxyhydratropique et on laisse au repos pendant 24 heures. Le précipité, qui se forme lentement, mélange de deux thiosemicarbazones isomères, est essoré, lavé à l'eau distillée et séché; il fond vers 134°. On l'épuise à plusieurs reprises par du benzène bouillant jusqu'à ce qu'il n'abandonne plus rien à ce dissolvant.

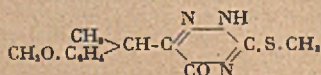
Le précipité cristallin qui se sépare par refroidissement de la solution benzénique fond à 110°. Le résidu insoluble dans le benzène fond à 181°.

2° *Par voie indirecte: Oxydation par l'iode en milieu alcalin de l'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique.*

On fait dissoudre environ 1 g d'acide thiosemicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique dans 10 cm³ d'une solution de carbonate de sodium sec à 10 0/0, puis on ajoute peu à peu une solution aqueuse d'iode à 1 0/0 (iode: 10 g, iodure de potassium 20 g; eau distillée... q. s. pour 1000 cm³) en attendant, avant de faire une nouvelle addition, que la décoloration soit complète. On poursuit l'adjonction d'iode jusqu'à ce que la liqueur reste colorée en jaune. On recueille le précipité dans un entonnoir de Buchner, on lave à l'éther pour enlever l'excès d'iode et l'on effectue la purification par cristallisation dans l'alcool à 95° bouillant. Dessiccation à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Cristaux incolores, fondant à 112°-113°, insolubles dans l'eau froide et dans l'éther, peu solubles dans l'alcool à 95° à froid, solubles dans le même solvant à l'ébullition.

Dérivé monométhylé-3 de la thiocto-3 ceto-5 (α-méthyl p-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4.

 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$

PM : 277

Préparation. — Dans un tube à essai on introduit 2,63 g (un centième de molécule) de thiocto-3 ceto-5 (α-méthyl p-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 et 5 cm³ d'alcool méthylique à 98°-99°. La solution est neutralisée par addition de lessive de soude à 33 0/0 jusqu'à virage de la phénolphtaléine, puis additionnée d'un léger excès, soit 0,500 cm³, d'iodure de méthyle. Le tube est scellé, puis chauffé pendant 2 h. 30 au bain-marie bouillant.

Après refroidissement, on filtre pour séparer diverses impuretés, et on évapore le filtrat au bain-marie. Le résidu est repris par de l'eau légèrement alcaline et la

solution obtenue additionnée d'acide acétique à 10 0/0 : le dérivé monométhylé précipite; il est purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique bouillant.

Propriétés. — Cristaux incolores, fondant à 216°,5, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à 95° à froid et dans l'éther.

Poids moléculaire (par acidimétrie): Calculé 277 Trouvé 276

Hydrolyse. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on introduit 1 g de dérivé monométhylé-3 que l'on fait dissoudre dans 50 cm³ d'alcool à 95°; on ajoute 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (d : 1,19) et on porte le liquide à l'ébullition que l'on maintient pendant une heure; il se dégage une odeur très nette de mercaptan. Après refroidissement, on ajoute 20 cm³ d'eau distillée. Le précipité cristallin est essoré, lavé à l'alcool à 60° et séché à l'étuve à 50°.

Le composé obtenu, qui ne contient plus de soufre, est constitué par de la dioxo-3.5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 que l'on a identifiée par l'épreuve du point de fusion du mélange. Le méthylmercaptan a été caractérisé :

1° Au moyen de la réaction de Busch et Holzmann (7) : coloration jaune citron du papier humecté avec une solution d'acétate neutre de plomb;

2° Par formation de méthylmercaptide de mercure CH₃-S-Hg-S-CH₃; micro-cristaux prismatiques (Klason) (8).

Hydrogénation. — 0,500 g de dérivé monométhylé-3 sont délayés dans 20 cm³ d'eau distillée. On ajoute 10 g d'amalgame de sodium à 3 0/0 et l'on chauffe au bain-marie vers 50° jusqu'à décomposition complète de l'amalgame. Le liquide est décanté, puis filtré. Le filtrat est additionné d'un léger excès d'acide chlorhydrique ou acétique dilué.

Le précipité est recueilli dans un entonnoir de Buchner, lavé avec une petite quantité d'eau distillée, séché à 50°, puis purifié par cristallisation à chaud dans l'alcool à 95°.

Composé cristallisé, fondant à 174°, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool à 95°, peu soluble à froid.

Par hydrolyse chlorhydrique, en opérant dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, on obtient la dioxo-3.5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 avec libération de méthylmercaptan et dégagement d'hydrogène, que l'on peut caractériser en l'enflammant, après l'avoir recueilli dans une éprouvette.

Sous l'action de l'iode en milieu alcalin, il y a régénération du dérivé monométhylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4, comme le montre l'expérience suivante :

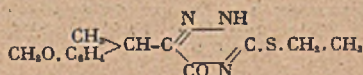
On prend 0,500 g de dérivé monométhylé-3 de la thiocéto-3 dihydro-3.4 céto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 que l'on fait dissoudre par addition de soude diluée jusqu'à virage de la phénolphthaléine; on ajoute alors successivement 20 cm³ de solution de carbonate de sodium sec à 2 0/0 et 30 cm³ de solution d'iode N/10.

Après un contact de 15 minutes, on décolore par addition de quelques gouttes de solution de bisulfite de sodium et l'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité est recueilli dans un entonnoir de Buchner et lavé à l'eau distillée. Purification par cristallisation à chaud dans l'alcool à 95°.

Le composé obtenu fond à 216° (épreuve du point de fusion du mélange).

*Dérivé monoéthylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4.*



C₁₁H₁₇O₂N₂S

PM : 291

Préparation. — Même technique que pour la préparation du dérivé monoéthylé-3.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 126°, insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool à 60°.

Poids moléculaire (par acidimétrie): Trouvé 290 Calculé 291

Hydrolyse. — L'hydrolyse chlorhydrique en milieu hydroalcoolique, réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, conduit à la formation de dioxo-3.5 (α -méthyl *p*-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 et libération d'éthylmercaptan que l'on caractérise :

1° Par son point d'ébullition (37° sous 760 mm);

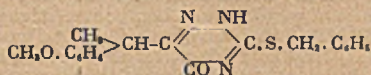
2° Par sa transformation en éthylmercaptide de bismuth (CH₃-CH₂-S)₂Bi; aiguilles jaunes (Klason) (9);

3° Au moyen de la réaction de Rathke (10) : coloration bleue avec une solution alcoolique diluée de perchlorure de fer.

Hydrogénation. — Elle est effectuée au moyen de l'amalgame de sodium à 3 0/0 suivant la technique utilisée pour l'hydrogénation du dérivé monométhylé-3.

Le dérivé dihydrogéné-3.4 est obtenu sous forme de gouttelettes huileuses qui cristallisent lentement après plusieurs jours.

Dérivé monobenzylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 (α-méthyl p-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4.



$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$

PM : 353

Préparation. — 2,600 g (un centième de molécule) de thiocéto-3 céto-5 (α-méthyl p-méthoxybenzyl)-triazine-1.2.4 sont dissous à chaud dans 20 cm³ d'alcool à 95°; la solution est neutralisée par addition de lessive de soude à 33.0/0 jusqu'à virage de la phénolphthaléine, puis additionnée de 1 cm³ de chlorure de benzyle, soit un léger excès.

L'alkoylation commence à s'effectuer dès la température ordinaire, ce que l'on constate par la décoloration de la liqueur. On chauffe pendant trois heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant : prise en masse par refroidissement. On ajoute 5 cm³ de solution de carbonate de sodium sec à 5 0/0 et on chauffe légèrement pour faciliter la dissolution du dérivé monobenzylé partiellement enrobé de dérivé dibenzylé. On filtre et on effectue un deuxième traitement au carbonate de sodium.

Finalement on obtient un filtrat renfermant tout le dérivé monobenzylé que l'on précipite par addition d'un léger excès d'acide acétique à 50 0/0.

Après essorage, le dérivé monobenzylé est dissous dans l'alcool à 70°; il précipite à l'état cristallin et très pur par refroidissement.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 165°₅, insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool à 60°.

Hydrolyse. — L'hydrolyse chlorhydrique en milieu hydro-alcoolique et à chaud conduit à la formation de dioxo-3.5 (α-méthyl p-méthoxybenzyl)-6 triazine-1.2.4 et libération de benzylmercaptan que l'on identifie, après déshydratation et rectification, par son point d'ébullition (194°-195° sous 760 mm).

Hydrogénation. — Elle est effectuée au moyen de l'amalgame de sodium à 3 0/0, suivant la technique utilisée pour l'hydrogénation du dérivé monométhylé-3. Le dérivé dihydrogéné-3.4 est obtenu sous forme huileuse; on le purifie par dissolution dans l'alcool à 95° bouillant; il cristallise après plusieurs jours (P. F. : 135°).

(1) E. CATTELAÏN, *Bull. Soc. chim.*, 1942-[5], 9, 907. — (2) E. CATTELAÏN, *Comptes rendus*, 1938, 207, 998 et *Bull. Soc. chim.*, 1942-[5], 9, 907. — (3) E. CATTELAÏN, *Comptes rendus*, 1941, 212, 551. — (4) E. CATTELAÏN, *Comptes rendus*, 1939, 208, 1912. — (5) L. BALBIANO et V. PAOLINI, *Gaz. chim. ital.*, 1906, 38, 291. — (6) A. BÉHAL et M. TIFFE-NEAU, *Bull. Soc. chim.*, 1908-[4], 3, 319. — (7) M. BUSCH et H. HOLZMANN, *Ber.*, 1901, 34, 341. — (8) P. KLASON, *Ber.*, 1887, 20, 3410. — (9) P. KLASON, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1877 [2], 15, 205. — (10) B. RATHKE, *Lieb. Ann.*, 1872, 161, 148.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de Chimie analytique.)

N° 4. — Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle. Réponse à un mémoire de M. Paty; par MM. FLUCHAIRE et CHAMBRET. (26.5.1943)

Les auteurs confirment que l'hydrogénation du cyanure de benzyle en présence de nickel Raney à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique, donne un mélange de bases primaire et secondaire et non la base primaire seule.

Dans un mémoire paru au *Bulletin de la Société Chimique de France* (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 189), nous avons publié quelques-uns de nos travaux sur l'hydrogénation du cyanure de benzyle en présence de nickel Raney à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique.

Les résultats que nous avons obtenus ne concordent pas avec les indications antérieures assez succinctes de M. PATY (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1276 et 1940, 7, 55; thèse Paris, 1940, p. 63) : au lieu d'obtenir quantitativement la base primaire, nous n'avons pas dépassé un rendement de 65 0/0 de la quantité théorique et nous avons isolé 25 à 35 0/0 de base secondaire.

En réponse à notre mémoire, M. Paty vient d'affirmer (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 745) que le désaccord n'est qu'apparent et que le rendement en amine primaire

est supérieur à 96 0/0 pourvu que l'on isole celle-ci sous forme de chlorhydrate, et non par distillation.

Selon M. Paty, la méthode d'isolement par distillation telle que nous la pratiquons comporte deux causes d'erreurs systématiques dues à ce que :

1° Les amines sont entraînaibles à la vapeur d'eau;

2° La β -phényléthylamine se décompose sous l'action d'une élévation de température.

Nous allons étudier successivement ces deux points, et montrer que les objections de M. Paty ne sont aucunement fondées.

1° « ...les amines sont très facilement entraînaibles à la vapeur d'eau;... il est donc contre-indiqué de distiller l'alcool des solutions d'amines, ce qui a pour effet de provoquer une perte appréciable en amine, tant primaire que secondaire. »

L'importance de l'entraînement à l'alcool peut être mesurée de la façon suivante : on prépare à partir de bases pures une solution alcoolique analogue à celle que l'on obtiendrait après hydrogénation du cyanure de benzyle, mais exempt de d'ammoniac, soit, pour 200 g environ d'alcool, 7 g de β -phényléthylamine et 4 g de di- β -phényléthylamine. On distille l'alcool au bain-marie, puis à feu nu suivant une technique identique à celle indiquée dans notre mémoire précédent et que nous décrirons à nouveau dans la Partie Expérimentale du présent mémoire.

La neutralisation du distillat demande 4,0 cm³ de ClH N/2 correspondant à 0,002 mol. de base, soit 3 0/0 des bases mises en œuvre (0,07 mol.). La différence de rendement entre nos hydrogénations et celles de M. Paty dépassant 30 0/0, l'entraînement par l'alcool ne peut être mis en cause.

Il est vrai que lorsque nous titrons les amines entraînées par l'alcool lors de la concentration du produit d'une hydrogénation de cyanure de benzyle, nous trouvons 0,020 mol. de bases, soit 10 fois plus que dans l'essai ci-dessus. Mais il est facile d'en isoler les chlorhydrates et d'y caractériser l'ammoniac comme constituant essentiel, ce que nous avons déjà indiqué.

2° M. Paty fait état de « la fragilité de la molécule de β -phényléthylamine sous l'action d'une élévation de température : ... celle-ci a pour effet de provoquer l'élimination d'une molécule d'ammoniac entre deux molécules de l'amine primaire et la formation de l'amine secondaire voir même de l'amine tertiaire..., cette action de la chaleur est très nette quelle que soit la pression sous laquelle on effectue la distillation; ... l'abaissement de la pression vient ajouter son effet à celui de l'élévation de température pour accroître la formation d'amines secondaire et tertiaire. *Il ne faut donc pas distiller sous pression réduite une amine primaire extra-nucléaire* ».

Nous affirmons que, contrairement à ce que dit M. Paty, la β -phényléthylamine est assez stable pour supporter sans décomposition la distillation sous pression réduite comme à la pression atmosphérique.

A titre d'exemple, ainsi que nous le décrivons dans la Partie Expérimentale, nous avons distillé sous vide le mélange de bases pures ayant servi précédemment à la mesure de l'entraînement par l'alcool. Nous avons isolé 94 0/0 de la base primaire et 97 0/0 de la base secondaire. La perte totale de β -phényléthylamine atteint donc 6 0/0, entraînement compris, et cette perte n'est pas accompagnée de formation de base secondaire. En raison de la faible quantité de bases mises en œuvre et de la simplicité du mode opératoire, on peut considérer les résultats comme satisfaisants.

Signalons en passant que, contrairement à ce que prétend M. Paty, le traité de Bellstein indique les points d'ébullition sous pression réduite d'un grand nombre d'amines primaires extra-nucléaires, depuis la benzylamine ($E_{b.} = 90^\circ$) jusqu'à la τ -phényl-*n*-heptylamine ($E_{b.} = 159^\circ$ - 160°) et, dans la littérature plus récente, sans avoir fait de recherche systématique, nous avons trouvé mention d'un point d'ébullition de la β -phényléthylamine elle-même sous pression réduite, soit 92° sous 12 mm (brevet allemand 501.607 de l'I. G. Farbenindustrie).

En dehors de la méthode de séparation des bases par distillation, nous avons étudié aussi la séparation des chlorhydrates de β -phényléthylamine, de di- β -phényléthylamine et d'ammoniac. Cette séparation est grandement facilitée par la faible solubilité à 20° du chlorhydrate de la base secondaire dans l'eau (0,9 0/0) et surtout dans l'acide chlorhydrique à 1 0/0 (0,17 0/0). Nous nous sommes arrêtés à la méthode de séparation décrite dans la Partie Expérimentale.

Nous avons calculé le rendement de nos hydrogénations selon le poids des chlorhydrates isolés. Les résultats sont toujours voisins de ceux donnés par distillation. Par exemple, quand les rendements en bases séparées par distillation sont de 51 0/0 de la théorie en base primaire et de 37 0/0 en base secondaire, les rendements en chlorhydrates isolés sont respectivement de 57 et 37 0/0.

La vitesse d'hydrogénation a peu d'influence sur le rendement. Le mode de préparation du catalyseur peut en avoir beaucoup si le lavage à l'eau est insuffisant et n'élimine pas toute la soude.

Dans la Partie Expérimentale, nous décrivons la séparation des bases par

distillation ou par les chlorhydrates, ainsi que l'hydrogénation du cyanure de benzyle en milieu neutre ou alcalin.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — MÉTHODES EMPLOYÉES POUR LA SÉPARATION DES PRODUITS DE L'HYDROGÉNATION.

A. — Isolement des amines par distillation.

Contrôle de l'entraînement par l'alcool. Dans un ballon à distiller de 300 cm³ on prépare un mélange de 7 g de β -phényléthylamine pure, 4 g de di- β -phényléthylamine pure (P. S. 30°,4) et 198 g d'alcool à 95°.

On distille au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. Le distillat est recueilli. On transvase le résidu dans un ballon de 25 cm³ avec colonne Vigreux; on rince le premier ballon avec un peu de l'alcool distillé.

Charge du petit ballon : 22,8 g.

Alcool recueilli restant : 184 g, dont la neutralisation jusqu'au virage du méthylorange nécessite 3,2 cm³ d'acide HCl N/2.

On chauffe le petit ballon à feu nu pour distiller l'alcool à la pression atmosphérique.

Poids recueilli : 11,6 g. Acide chlorhydrique N/2 nécessaire pour sa neutralisation : 0,8 cm³.

Acide total : 3,2 + 0,8 = 4,0 cm³, soit 0,002 mol.

Distillation des bases. — On distille les amines sous 10 mm de Hg :

On recueille de 76° à 80°	6,6 g. Palier à 78°.
— 167° à 180°	3,9 g. Point de solidification 28°,6.
Il reste dans le ballon.....	0,2 g.
β -phényléthylamine retrouvée.....	$\frac{6,6 \times 100}{7} = 94 \text{ 0/0}$.
Di- β -phényléthylamine retrouvée	$\frac{3,9 \times 100}{4} = 97 \text{ 0/0}$.

B. — Isolement des amines à l'état de chlorhydrate.

On prépare 90 cm³ d'une solution aqueuse de chlorhydrates contenant exactement 6 g de β -phényléthylamine pure, 4 g de base secondaire pure et 0,47 g d'ammoniac

Cette solution rendue nettement acide au méthylorange laisse déposer un précipité de chlorhydrate de base secondaire que l'on filtre sur un entonnoir de Schott (porosité n° 3) et lave 2 fois avec 10 cm³ d'eau.

Le filtrat est concentré sous pression réduite (50 mm Hg) jusqu'à 50 g environ. Après refroidissement à 20°, on filtre un léger précipité qu'on lave avec 1 cm³ d'eau.

Poids de ces deux précipités après séchage à 50° à poids constant : 4,477 g et 0,157 g. Poids total : 4,634 g.

Le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite (8 mm Hg) et repris avec 50 cm³ d'alcool absolu bouillant. Après refroidissement on filtre sur Schott pour séparer le chlorure d'ammonium insoluble. Le précipité est lavé avec 10 cm³ d'alcool absolu, puis 2 fois avec 4 cm³.

Poids après séchage à 50° : 1,080 g.

Le filtrat est évaporé à sec sous léger vide d'abord, puis sous 8 mm, sans dépasser 50°.

Poids du résidu : 7,850 g.

Le chlore est dosé volumétriquement par la méthode de Volhard dans chaque chlorhydrate.

	Poids trouvé	Calculé	Cl trouvé	Calculé
Chlorhydrate de base primaire.....	7,850 g	7,80	23,4	22,5
— — secondaire.....	4,634 g	4,65	13,15	13,6
— — d'ammoniaque....	1,080 g	1,48	62,3	66,3

II. — INFLUENCE DE L'ALCALINITÉ SUR LE RENDEMENT EN AMINE PRIMAIRE.

A. — Hydrogénation du cyanure de benzyle en présence de nickel Raney exempt d'hydroxyde de sodium ou d'aluminate de sodium.

Préparation du catalyseur. — On introduit par portions 39 g d'alliage nickel-aluminium à 30,5 0/0 Ni dans 400 cm³ de lessive de soude à 36° Bé; on laisse le tout pendant une demi-heure au bain-marie, puis décante la couche sodique et lave 20 fois par décantation, avec 300 à 400 cm³ d'eau distillée chaque fois. Les dernières eaux de lavage sont neutres à la phénolphthaléine.

On lave ensuite à 4 reprises avec 50 cm³ d'alcool chaque fois jusqu'à ce que la densité du décantat soit la même que celle de l'alcool utilisé. Le dernier alcool est laissé sur le catalyseur. Ce dernier contient 11,7 g de nickel.

Hydrogénation. — On effectue l'hydrogénation dans un réfrigérant à 5 boules en verre pyrex placé sur une machine à secousses qui l'agite perpendiculairement à son axe à raison de 300 cycles à la minute. La température est maintenue constante par un courant d'eau passant dans le tube intérieur du réfrigérant.

Dans l'enveloppe du réfrigérant, de 500 cm³ de capacité, on charge 11,7 g de cyanure de benzyle (1/10 mol.) et le nickel baigné d'alcool préparé ci-dessus; on complète à 105 g la quantité d'alcool. On relie l'appareil à un gazomètre et on agit aussi longtemps que l'hydrogène est absorbé.

On vide ensuite le réfrigérant sur filtre à plis. On rince 3 fois l'appareil et le nickel sur filtre avec 50 cm³ d'alcool chaque fois.

1° Séparation des bases par distillation. — L'opération que nous citons correspond à celle qui est déjà décrite dans notre premier mémoire.

On distille au bain-marie l'alcool des solutions filtrées. Le distillat contient, d'après titrage, 0,020 mol. de base, caractérisés comme étant de l'ammoniac.

Le résidu transvasé dans un ballon de 25 cm³ avec colonne Vigreux (rincage avec quelques cm³ de l'alcool distillé) est distillé à la pression atmosphérique, puis sous vide.

On recueille :

1° Alcool	Eb. ₁₀₀ = 76°-80°.....	9,9 g
2° Amine primaire	Eb. ₁ = 72°-78°.....	6,2 g, soit 51,2 0/0 de la théorie.
3° Amine secondaire	Eb. ₂ = 165°-175°.....	4,2 g, soit 37,5 0/0 —
4° Résidu.....		0,8 g

L'alcalinité de la première fraction correspond à 0,0009 mol. de base.

2° Séparation des bases sous forme de chlorhydrate. — Après hydrogénation, filtration du catalyseur et rincage à l'alcool, on obtient 250 cm³ environ de solution alcoolique que l'on neutralise par l'acide chlorhydrique à 10 0/0 jusqu'à virage du méthylorange. On ajoute 5 cm³ d'acide en excès.

La solution est évaporée à sec sous pression réduite (100 mm) sans dépasser 50°. Le mélange de chlorhydrates est repris avec 70 cm³ d'acide chlorhydrique à 1 0/0. Le chlorhydrate insoluble de base secondaire est filtré sur Schott et lavé avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 1 0/0, puis 3 cm³ d'eau distillée. On le sèche à 50° à poids constant.

Poids : 4,85 g. Cl 12,7; calculé pour C₁₁H₁₆NCl : 13,6.

Les filtrats réunis sont évaporés à sec sous vide (8 mm) à 50°. Le résidu est repris avec 70 cm³ d'alcool absolu. Le chlorure d'ammonium insoluble est filtré sur Schott et lavé avec 6, puis 4 cm³ d'alcool absolu.

Poids après séchage : 0,6 g. Cl 62,3; calculé pour NH₄Cl : 66,3.

Les filtrats sont évaporés à sec sous vide à 50°.

Poids du résidu : 8,98 g. Cl 22,8; calculé pour C₇H₁₁NCl : 22,5.

Rendements. — En chlorhydrate de β-phényléthylamine : 57 0/0 de la quantité théorique.

En chlorhydrate de di-β-phényléthylamine : 37 0/0.

La concordance des rendements en base secondaire est remarquable, quel que soit le mode de séparation.

Le rendement en base primaire peut être dans un cas accru par la présence de chlorure d'ammonium, et, dans l'autre cas, abaissé par entraînement à la distillation.

B. — Hydrogénation en milieu alcalin.

Hydrogénation de 11,7 g de cyanure de benzyle en présence de 0,23 g de soude caustique, de 11,7 g de Ni et de 105 g d'alcool à 95°. La soude est ajoutée sous forme de solution de soude alcoolique à 11 g au litre remplaçant la quantité d'alcool correspondante.

1° *Séparation des bases par distillation.* — Après hydrogénation et filtration du catalyseur on obtient une solution dont on chasse l'alcool au bain-marie à la pression atmosphérique.

Le distillat contient, d'après titrage alcalimétrique, 0,004 mol. de base que nous n'avons pas caractérisée en raison de sa faible importance.

Le résidu de distillation de l'alcool est rectifié dans un ballon de 25 cm³ avec colonne Vigreux. Chauffage à feu nu.

On obtient :

Amine primaire E ₁ , 83°-87°.....	11,2 g soit 92,5 0/0 de la théorie.
Résidu.....	1,2 g

La base secondaire est en quantité trop faible pour être isolée par distillation.

2° *Séparation sous forme de chlorhydrate.* — Après hydrogénation et filtration du catalyseur, la solution alcoolique est neutralisée par une solution d'acide chlorhydrique 10 0/0 (5 cm³ d'excès par rapport au virage du méthylorange), puis évaporée à sec sous vide sans dépasser 50°.

Le résidu sec est repris avec 50 cm³ d'acide chlorhydrique à 1 0/0. Il ne reste qu'un très faible insoluble pouvant être du chlorhydrate de base secondaire. On le filtre sur Schott, lave avec 1 cm³ d'acide à 1 0/0, puis 1 cm³ d'eau.

Poids après séchage : 0,06 g.

Les filtrats sont évaporés à sec sous vide sans dépasser 50°.

Le résidu est repris avec 110 cm³ d'alcool absolu. L'insoluble est filtré sur Schott et lavé avec 6, puis 4 cm³ d'alcool absolu.

Poids après séchage : 0,19 g (NaCl).

Les filtrats sont évaporés à sec sous vide sans dépasser 50°.

Poids du résidu : 15,06 g. Cl 21,9; calculé pour C₆H₁₁NCl : 22,5.

Poids de chlorhydrate de base primaire correspondant à la théorie : 15,75 g.

Rendement : 95,5.

Le chlorhydrate de base secondaire, en trop petite quantité, n'a pas été analysé. Son poids, 0,06 g, correspond à un rendement de 0,5 0/0.

N° 5. — Mélanges liquides séparés en deux couches et opalescence critique; par P. MONDAIN-MONVAL et J. QUIQUERÉZ (20.5.43).

En étudiant systématiquement les propriétés physiques de nombreux systèmes ternaires hétérogènes, les auteurs ont reconnu que l'apparition de l'opalescence critique et son intensité sont étroitement liées à l'écart des indices de réfraction des couches conjuguées et, par suite, à celui des indices des constituants du mélange liquide.

Un phénomène très général que l'on perçoit fréquemment chez les mélanges liquides binaires ou ternaires dans la zone homogène au voisinage de la courbe de trouble et, avec plus de netteté encore, près du point critique, est celui de l'*opalescence critique*. L'observation visuelle directe en est aisée et est bien connue des expérimentateurs qui effectuent des déterminations de point trouble. Ces mélanges, parfaitement transparents lorsqu'on les examine par transmission montrent, par réflexion, une teinte opaline généralement blutée ou verdâtre. Un examen au nicol des radiations lumineuses ainsi diffusées révèle qu'elles sont polarisées comme le sont celles émises dans les mêmes conditions par les solutions colloïdales. Cette « opalescence » de mélanges homogènes ne se manifeste que dans le voisinage de la courbe de démixtion. Son intensité varie avec la concentration des mélanges et semble présenter un maximum à proximité immédiate du point critique. Elle dépend beaucoup de la nature des constituants et peut parfois devenir assez importante pour gêner l'observation de la séparation en deux couches, signalée par un trouble laiteux qui se différencie habituellement avec une grande netteté de l'opalescence elle-même.

La théorie de l'opalescence critique des mélanges a été l'objet des préoccupations de nombreux savants (Donnan, Ostwald, Smoluchowsky, Friedlander, Lenmann,

etc.). Leurs points de vue et conclusions sont assez sensiblement divergents. En outre, aucun d'eux ne semble avoir abordé ni par conséquent résolu un point particulièrement intéressant de la question de l'opalescence critique des mélanges : Pourquoi certains mélanges, binaires ou ternaires, ne révèlent-ils dans la région critique aucune espèce d'opalescence? Pourquoi d'autres mélanges, au contraire, montrent-ils dans les mêmes conditions, une opalescence considérable? Nous pensons donner sur ce point, dans le présent exposé, une solution satisfaisante, appuyée directement par l'expérience et cadrant bien avec les hypothèses généralement admises sur la constitution des solutions opalescentes.

Il n'est pas douteux que pour les mélanges partiellement miscibles, le cas de beaucoup le plus fréquemment observé soit celui d'une opalescence ou forte ou, tout au moins, aisément perceptible. Le cas de l'absence totale d'opalescence est infiniment plus rare et n'est signalé que tout à fait accidentellement, sinon totalement passé sous silence ou même ignoré, dans la littérature. Ce dernier cas, relativement rare à la vérité, est pourtant aisément observable comme nous le montrerons plus loin par de nombreux exemples.

Au cours de recherches antérieures sur la séparation en deux couches, nous avons en effet été amenés à étudier systématiquement, pour de nombreux systèmes ternaires hétérogènes, les variations en fonction de la concentration et de la température de plusieurs propriétés physiques telles que la densité, l'indice de réfraction, la tension superficielle et la viscosité. Cette étude nous a conduit à reconnaître le fait suivant, appuyé par d'abondants documents expérimentaux, qui met en évidence une intéressante relation entre l'indice de réfraction et l'opalescence critique :

Les systèmes ternaires composés de trois constituants liquides doués d'indices de réfraction très voisins ne montrent pas le phénomène de l'opalescence critique. Si les indices de ces constituants présentent un léger écart, l'opalescence se manifeste avec une faible intensité dans une zone très étroite et très voisine du point critique. Si les écarts d'indices deviennent notables, la zone d'opalescence s'élargit et surtout s'étend de plus en plus le long de la courbe de trouble. En outre, l'intensité de l'opalescence augmente dans le même sens que l'écart des indices.

Pour parvenir à ces conclusions, nous avons effectué toute une série d'essais qui ont roulé sur une cinquantaine de systèmes ternaires partiellement miscibles. Parmi ceux-ci, ce sont naturellement les systèmes où se manifeste l'opalescence critique qui sont de beaucoup le plus nombreux, puisque ce sont aussi ceux dont les constituants présentent les plus grands écarts d'indices, condition évidemment aisée à satisfaire.

Nous avons pu cependant, en nous basant sur le principe des indices que nous venons d'énoncer, parvenir à réaliser une quinzaine de ternaires *sans opalescence* dont la plupart figurent dans le tableau I. Pour chaque ternaire étudié, on déterminait tout d'abord la totalité ou la plus grande partie de la courbe de démixtion par la méthode des points de trouble, au thermostat réglé à 25°. On préparait ensuite un certain nombre de mélanges homogènes très proches de la courbe de trouble, au voisinage immédiat du point critique. On abaissait lentement la température et l'examen très attentif du mélange homogène permettait de se rendre compte avec certitude si la démixtion était, ou non, précédée de l'apparition d'opalescence.

Le tableau suivant renferme une partie des systèmes ternaires étudiés. Pour chaque constituant est mentionné son indice de réfraction à 15° (radiation de $\lambda = 5876 \text{ \AA}$). Une colonne indique les différences d'indices des composés constituant chaque ternaire. Une dernière colonne renferme les résultats d'observation de l'opalescence.

Nous avons également effectué une étude toute semblable sur quatre systèmes binaires à miscibilité limitée. Ce sont les résultats obtenus qui figurent dans le tableau II.

Il résulte de l'ensemble de ces données que, lorsque l'écart des indices des constituants est de l'ordre de deux ou trois unités de la seconde décimale, l'opalescence critique apparaît à l'observation comme *rigoureusement nulle*. Lorsque cet écart dépasse quatre unités de la seconde décimale, l'opalescence commence à se manifester dans une zone très étroite de concentration au voisinage immédiat du point critique et gagne ensuite en intensité et en étendue avec l'accroissement de cet écart. Elle finit même, pour des écarts d'indices considérables, par border la courbe de démixtion dans la totalité de son étendue. Tel est, par exemple, le cas du ternaire *Eau-alcool éthylique-sulfure de carbone* où l'opalescence peut être observée dans une portion considérable de la zone homogène. C'est d'ailleurs chez ce ternaire que l'opalescence critique a été signalée pour la première fois par Guthrie.

TABLEAU I.

CONSTITUANTS		Écart d'indices	Opa- lescence
Indices à 15° (5876 Å)			
Eau 1,3334	Alcool éthyl. 1,3638	<i>n</i> -Pentane.....	1,3605 0,0304 nulle
—	—	Éther de Pétrole	1,3680 0,0348 nulle
—	—	<i>n</i> -Hexane	1,3779 0,0445 très faible
—	—	Pétrole léger	1,4060 0,0726 très nette
—	—	Benzène	1,5044 0,1710 forte
—	—	Toluène.....	1,4999 0,1665 forte
—	—	<i>m</i> -Xylène	1,4998 0,1664 forte
—	—	Aniline	1,5889 0,2555 très forte
—	—	Formiate d'éthyle	1,3625 0,0291 nulle
—	—	Acétate d'éthyle	1,3751 0,0417 très faible
—	—	Tétrachlorure de carbone	1,4632 0,1298 forte
—	—	Sulfure de carbone.....	1,6322 0,2988 extrêm. forte
—	Alcool méthyl. 1,3306	<i>n</i> -Pentane.....	1,3605 0,0271 nulle
—	—	Benzène	1,5044 0,1710 forte
—	—	Formiate d'éthyle	1,3625 0,0291 nulle
—	Oxyde d'éthyl. 1,3555	Alcool méthylique.....	1,3306 0,0249 nulle
—	—	Alcool éthylique	1,3638 0,0304 nulle
—	—	Alcool iso-propylique ..	1,3791 0,0457 très faible
—	—	Alcool <i>n</i> -propylique ..	1,3870 0,0536 faible
—	—	Acétone	1,3617 0,0283 nulle
—	—	Acide formique.....	1,3734 0,0400 nulle
—	—	Acide acétique	1,3739 0,0405 nulle
—	Oxyde de butyle 1,3990	Alcool éthylique	1,3638 0,0656 nette
—	Acétone 1,3617	<i>n</i> -Pentane.....	1,3605 0,0283 nulle
—	Acide formique 1,3724	Oxyde d'éthyle.....	1,3555 0,0400 nulle
—	Acide acétique 1,3739	Oxyde d'éthyle	1,3555 0,0405 nulle
—	—	Benzène	1,5044 0,1710 forte
—	—	Toluène.....	1,4999 0,1665 forte
Anhyd. acétique 1,3923	<i>n</i> -Hexane 1,3779	Acétone	1,3617 0,0306 nulle
—	Pétrole léger 1,4060	Acétone	1,3617 0,0443 nulle

TABLEAU II.

SYSTÈMES		t° Crit.	Écart d'indices	Opalescence
Nitrobenzène 1,5548	<i>n</i> -hexane 1,3779	20° 2	0,1769	très forte
Aniline 1,5889	Cyclohexane 1,4289	30° 95	0,1600	très forte
Alc. méthylique 1,3306	<i>n</i> -Pentane 1,3605	14° 5	0,0299	très faible
Anhyd. acétique 1,3923	Pétrole léger 1,4060	54°	0,0137	nulle

Il aurait été intéressant d'expérimenter sur des ternaires à constituants dotés tous trois d'indices de réfraction élevés, de l'ordre de 1,50 par exemple. Malheureusement, nous n'avons pu trouver dans la littérature ni réaliser nous-mêmes de ternaires partiellement miscibles répondant à cette condition.

Il convient de rappeler ici que l'opalescence critique se manifeste également à des températures légèrement supérieures à celle du point critique θ d'un corps pur. Si dans ce dernier cas, nous abaissons en effet progressivement de $\theta + \varepsilon$ à θ la température du fluide en expérience, nous observons, en général, l'apparition d'une sorte de brouillard qui précède la séparation en deux phases : l'une liquide, l'autre vapeur. Notre principe des différences d'indices permet également l'interprétation du phénomène, liquide et vapeur possédant à quelques degrés au dessous du point critique des indices de réfraction sensiblement différents, et aucune distinction de principe ne pouvant être invoquée à cet égard entre un système binaire séparé en deux couches liquides et un système à un seul constituant comportant une phase gazeuse et une phase liquide. Dans ce dernier cas, à la température critique et légèrement au-dessus, la phase liquide apparaît sous la forme d'un brouillard de fines gouttelettes dispersées dans la phase gazeuse d'indice différent, ce qui explique l'opalescence observée.

Fonction chimique et opalescence critique.

Au cours de nos recherches sur les systèmes ternaires hétérogènes sans opalescence, nous avons été amenés, avant de reconnaître l'influence des indices de réfraction, à envisager diverses hypothèses et nous nous sommes demandés, en particulier, si l'absence d'opalescence n'était pas en liaison soit avec la présence d'un constituant déterminé, soit avec celle d'une fonction chimique qui puisse la provoquer.

Sans entrer dans le détail de nos recherches, il suffit d'examiner de près le tableau I (qui ne contient d'ailleurs qu'une partie de nos résultats) pour se rendre compte que ces deux hypothèses ne peuvent être retenues lorsqu'on les contrôle par les faits.

La non-influence d'un constituant est presque immédiatement évidente. Il n'est pas, en effet, un seul des constituants de nos ternaires sans opalescence dont la présence puisse être considérée comme nécessaire, puisque d'autres ternaires sans opalescence ont pu être réalisés en l'absence de ce constituant et que, par ailleurs la modification d'un des deux autres constituants permet, en sa présence, d'obtenir un ternaire opalescent. C'est ainsi, par exemple, que l'alcool éthylique, qui permet d'obtenir de nombreux ternaires sans opalescence (avec l'eau et l'éther entre autres); peut parfaitement être remplacé par l'acétone qui donnerait également un ternaire sans opalescence alors que, en présence d'alcool et d'eau, la substitution à l'éther de tétrachlorure de carbone, de sulfure de carbone ou d'aniline, composerait un ternaire doué d'une opalescence considérable. La non-influence du rôle particulier d'un constituant est par là même très simplement démontrée.

La non-influence de la fonction chimique peut être mise en évidence d'une façon toute semblable. Considérant les ternaires eau-éther-alcools normaux, on constatera que l'opalescence, nulle pour les mélanges où figurent les premiers termes méthyl-ique et éthylique, se révèle dans le système eau-éther-alcool-propylique et s'accroît avec les termes supérieurs de la série d'alcools normaux. D'autre part, si nous remplaçons l'éther éthylique par l'oxyde de butyle, nous observons une opalescence nette dans le système eau-oxyde de butyle-alcool éthylique. Ce ne sont donc ni la fonction alcool primaire, ni la fonction éther-oxyde qui provoquent la disparition de l'opalescence.

De nombreux exemples confirment cette non-influence de la fonction chimique. Lorsque, par exemple, nous remplaçons dans le système sans opalescence: eau-acétate de méthyle-alcool éthylique l'ester par l'acétate d'éthyle, l'opalescence se manifeste. Là encore la fonction ester ne joue pas de rôle actif vis à vis de l'opalescence.

L'examen détaillé de cinquante ternaires nous permet de conclure que ce ne sont ni la présence de tel ou tel constituant, ni la fonction chimique qui motivent l'apparition ou la disparition de l'opalescence critique. En revanche nous avons pu, *a priori*, en nous appuyant sur le principe des indices, prévoir un certain nombre de ternaires comme totalement dépourvus de toute opalescence ce que l'expérience a régulièrement confirmé, sans aucune exception. En outre, conformément à ce même principe, plus les indices des constituants sont différents, plus l'opalescence critique est intense et s'étend sur une zone plus large de l'isotherme de trouble.

Extension du principe des indices.

Nous avons montré précédemment que, dans un système binaire ou ternaire, il suffisait que les indices de réfractions des constituants ne présentent entre eux qu'un faible écart (quelques unités de la 2^e décimale) pour que ne se manifeste pas le phénomène de l'opalescence critique.

Cette condition n'est toutefois pas nécessaire. Il existe en effet des ternaires composés de trois constituants doués d'indices de réfraction présentant entre eux des écarts beaucoup plus considérables qui ne montrent pas d'opalescence.

Tels sont les deux systèmes :

Eau (1,3334); Chloroforme (1,4601); acétone (1,3617)

Eau (1,3334); cyclohexane (1,4289); acétone (1,3617)

qui ne révèlent pas d'opalescence critique, bien que les écarts d'indices atteignent 12 unités de la seconde décimale. Loin de faire échec au principe des indices, ces deux exemples le confirment et même le généralisent. L'étude des indices de réfraction le long de la courbe de démixtion montre, en effet, que loin du point critique les indices de deux points conjugués sont déjà extrêmement voisins, bien que ceux des constituants soient assez écartés. Ceci tient au fait que le coefficient de partage de l'acétone entre l'eau et le chloroforme est tel qu'elle se distribue de préférence dans la couche qui possède initialement le plus fort indice. Il en résulte une diminution très rapide de l'indice de la couche riche en chloroforme d'où un

affaiblissement rapide de l'écart entre les indices des deux couches. Ces exemples nous permettent de généraliser le principe des indices en l'énonçant sous une forme légèrement différente :

Les mélanges liquides hétérogènes ne présentent pas d'opalescence dans la région critique quand les deux couches, considérées même loin du point critique, ont des indices très voisins. Les systèmes pour lesquels les indices des trois constituants sont peu différents remplissent tout naturellement, pour ainsi dire par construction, cette condition de posséder des couches conjuguées douées d'indices très voisins. Ils ne représentent donc, en somme, que des cas particuliers d'un principe beaucoup plus général.

Nous formulerons donc le principe comme il suit :

Le phénomène de l'opalescence critique est en relation étroite avec les indices de réfraction des constituants. Dans tous les mélanges ou l'écart maximum entre les indices des constituants est faible (moins de quatre unités de la seconde décimale) l'opalescence est absolument inexistante. Elle peut également faire défaut pour des écarts encore plus importants des indices des constituants à condition que le coefficient de partage soit tel que, même loin du point critique, les indices de réfraction des couches conjuguées soit extrêmement voisins.

Caractère de l'opalescence critique.

La relation que nous venons de signaler entre les indices de réfraction des couches conjuguées et l'opalescence critique s'accorde bien de la théorie qui identifie les mélanges opalescents à une émulsion colloïdale de sphérules infiniment petits. On conçoit en effet qu'un semblable système hétérogène, à haut degré de dispersion, puisse paraître optiquement homogène si les particules dispersées ont même indice que le milieu de dispersion. Il convient d'ailleurs de remarquer que cette homogénéité optique ne fait pas disparaître l'hétérogénéité de fait du système, hétérogénéité qui peut encore être mise en évidence par l'étude des variations d'autres propriétés physiques telles que la viscosité, en particulier. On sait en effet (et nous en donnerons dans un autre mémoire une étude expérimentale détaillée) que le passage dans la zone homogène voisine de la région critique est accompagné d'une élévation anormale de la viscosité.

L'examen, à ce point de vue, de nombreux systèmes hétérogènes nous a permis de reconnaître expérimentalement que cette augmentation de viscosité attribuable, selon les hypothèses les plus généralement admises, à l'existence d'une solution colloïdale peut encore subsister dans les ternaires *sans opalescence* et accuse par là même l'hétérogénéité de ces systèmes. L'opalescence critique ne serait donc, selon nous, que la manifestation visuelle — donc à détection peu sensible — d'un phénomène beaucoup plus général, décelable par d'autres procédés physiques de sensibilité supérieure et qui consisterait en l'existence d'une émulsion colloïdale dans la région homogène voisine du point critique de dissolution. Pour que cette manifestation visuelle soit possible, il est nécessaire que les indices de réfraction des couches soient sensiblement différents. Il en résulte que si l'opalescence ne peut être observée, on ne peut toutefois en conclure la non-existence du système à allure colloïdale.

N° 6. — La préparation de quelques chlorures d'acides gras au moyen du phosgène; par J. PRAT et A. ÉTIENNE (10.443).

Les auteurs décrivent les conditions de préparation de quelques chlorures d'acides gras par barbotage de phosgène dans l'acide fondu sans catalyseur. Il importe d'avoir une grande division et un débit rapide de phosgène dans la masse des acides gras. La température a une influence considérable sur la marche de la chloruration. Elle doit être comprise entre 140° et 150° pour les acides laurique, palmitique, stéarique et le mélange des acides gras du coprah et être au voisinage de 160° pour l'acide oléique. Les rendements sont de 70 à 90 0/0. Les résultats obtenus sont analogues à ceux que l'on peut avoir avec d'autres agents chlorurants tels que le chlorure de thionyle et les halogénures de phosphore.

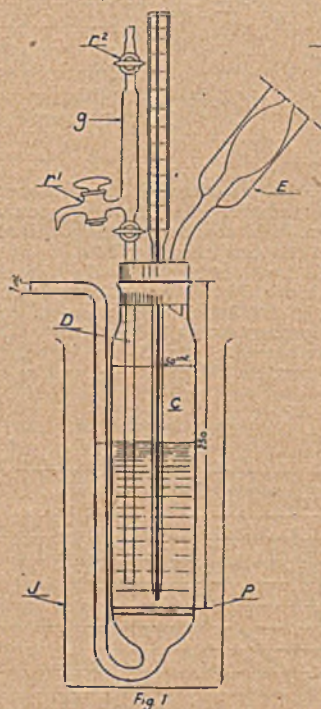
Le phosgène, chlorure de l'acide carbonique, ne semble pas avoir été employé d'une manière généralisée pour la préparation des chlorures d'acides organiques à partir des acides eux-mêmes. Sa toxicité et le fait qu'il est gazeux à la température ordinaire rendent sa manipulation délicate et il est normal que beaucoup de chimistes lui aient préféré d'autres agents de chloruration tels que les chlorures de phosphore et le chlorure de thionyle. Il présente cependant certains avantages sur ceux-ci; il ne donne en effet que des produits de réaction volatils à la température ordinaire (gaz carbonique et acide chlorhydrique) — il est comparable en cela au chlorure de thionyle — et de plus il peut être fabriqué d'une manière facile avec des matières premières courantes; son prix très bas permet d'en recommander l'emploi pour les préparations industrielles des chlorures d'acides.

Les essais d'emploi du phosgène dans ce sens sont déjà anciens. Kempf (1), le premier, l'a utilisé pour la préparation du chlorure d'acétyle par réaction directe sur l'acide acétique porté à 110°-120°. Hentschel (2) prépara certains anhydrides d'acides (acide propionique, butyrique, benzoïque) par réaction du phosgène sur les sels de sodium de ces acides. Hochstetter (3) prépara des chlorures d'acides en dirigeant le phosgène et l'acide organique à l'état de vapeur sur des corps poreux contenus dans une chambre à réaction chauffée; l'auteur décrit en particulier la préparation du chlorure de chloracétyle à partir de l'acide chloracétique à 200° en présence de charbon de bois. Enfin un brevet suisse paru en 1941 (4) propose la chloruration des acides palmitique et stéarique à une température supérieure à 140° en présence d'une petite quantité d'un sel d'une amine tertiaire par exemple de chlorhydrate de pyridine, quinoléine, triméthylamine, triéthylamine, diméthylcyclohexylamine, diméthylaniline. Les essais que nous avons effectués ont été faits avant que ce dernier brevet ait été livré à la connaissance publique; nous opérons d'ailleurs sans catalyseur, la chloruration semblant être surtout conditionnée par la division du courant de phosgène et par la température.

Cette étude a été faite en vue d'applications pratiques de chlorures d'acides gras. Elle a porté sur les acides laurique, palmitique, stéarique, oléique ainsi que sur des mélanges d'acides gras commerciaux appelés « acides gras du Coprah » (1). L'appareil que nous décrivons pourrait être généralisé pour la préparation, au laboratoire, d'autres chlorures d'acide.

La division du courant gazeux a une importance particulière. On a constaté que la réaction est plus rapide avec des matières de remplissage inertes (débris de verre) ou absorbantes (pierre ponce, charbon actif). Celles-ci agissent en augmentant la surface de contact du gaz et du liquide. Nous avons obtenu de bons résultats en envoyant simplement le gaz finement divisé par un dispositif en verre fritté dans l'acide gras fondu (fig. 1).

*Appareil pour la chloruration des acides gras
par le phosgène*

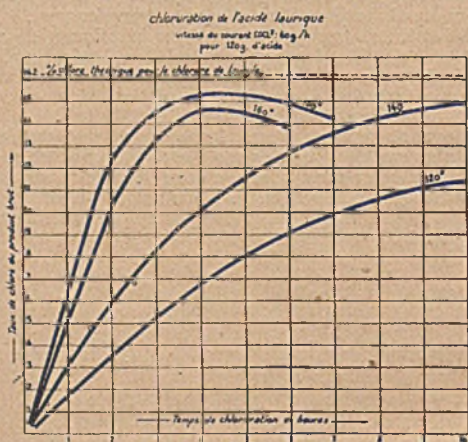


(1) La composition généralement admise de l'huile de coprah serait la suivante : acide caproïque 0,25, acide caprylique 0,25, acide caprique 19,5, acide laurique 40, acide myristique 24, acide palmitique 10,6, acide oléique 5,4.

Nous avons étudié l'influence des facteurs pouvant intervenir dans la réaction tels que l'addition de solvant, la vitesse du courant de COCl_2 , et la température du milieu. En opérant avec une solution de l'acide gras dans le toluène ou le xylène à la température du reflux, la chloruration se fait avec une trop grande lenteur. Entre 120° et 160° , avec l'acide gras fondu sans solvant, un débit rapide de phosgène favorise la réaction comme on peut s'y attendre; un débit très lent (par exemple de 10 g de phosgène/heure pour 120 g d'acide gras) produit, surtout quand la chloruration est très avancée, un ralentissement, voire même un arrêt de la réaction; celle-ci repart d'ailleurs très rapidement si l'on augmente le débit. La vitesse maximum possible avec notre appareil est de 60 g/heure de COCl_2 pour 120 g d'acide. C'est cette vitesse que nous avons adoptée pour tous nos essais.

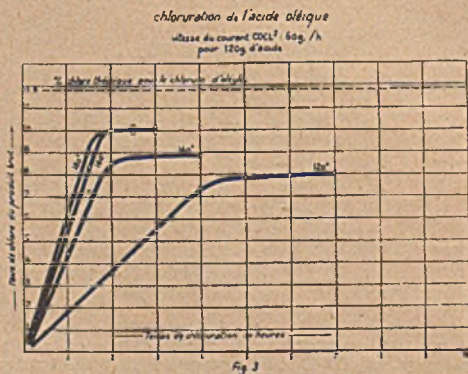
L'influence de la température a été examinée d'une manière systématique pour la chloruration de l'acide laurique, de l'acide oléique et de l'oléate de sodium.

Pour l'acide laurique on constate (fig. 2) que la vitesse de chloruration croît



avec la température jusqu'à 150° et décroît à température plus élevée probablement par suite d'une réaction secondaire. Cette réaction secondaire se traduit nettement dès 150° par un maximum de la courbe de chloruration. La température la plus favorable à la chloruration est comprise entre 140° et 150° . A cette dernière température, en effet, le produit brut après départ du phosgène a un taux de chlore maximum de 15,25 0/0 (théorie 16,2 0/0), son taux de chloruration est de 94 0/0. Le produit brut fournit à la distillation un rendement de 85 à 90 0/0 en chlorure de lauryle à peu près pur passant entre 140° et 145° sous 12 mm.

Avec l'acide oléique, on constate (fig. 3) que la vitesse de chloruration croît avec la température. Le taux de chlore atteint une valeur limite qui augmente

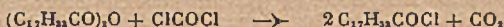


avec la température et tend vers un maximum : 10 0/0 de chlore à 160° (théorie 11,8 0/0) ce qui correspondrait à un taux de chloruration de 85 0/0. Pour l'acide oléique les rendements ne peuvent pas être calculés d'après la quantité de produit distillé car le chlorure d'oléyle se décompose à la distillation même sous vide poussé).

Afin de chercher à améliorer ces résultats, des essais de chloruration ont été effectués sur l'oléate de sodium. Dans ce cas, la chloruration porte sur l'anhydride oléique formé dans une première phase de la réaction et non plus sur l'acide lui-même. On remarque, en effet, que la chloruration ne se fait pas dès l'introduction du phosgène; il faut attendre un certain temps (une demi-heure dans nos essais) pour déceler la présence du chlore dans l'acide gras. Ce fait semble montrer que, dans cette première phase de la réaction, il y a formation d'anhydride suivant l'équation :



Dans la deuxième phase le chlorure d'acide est formé par réaction du phosgène sur l'anhydride :

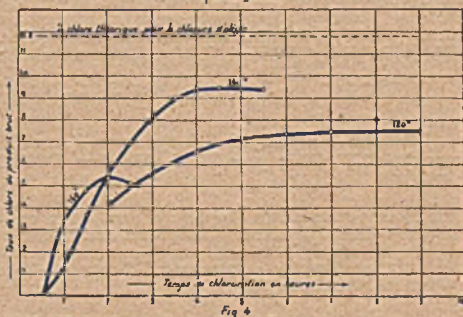


La réaction de chloruration s'effectue sans dégagement de ClH , donc en milieu neutre, du moins beaucoup moins chlorhydrique que lorsqu'on emploie l'acide oléique.

Les essais ont montré que, de même que pour l'acide oléique, la vitesse de chloruration de l'oléate de sodium (fig. 4) croît avec la température. Le taux de chlore

chloruration de l'oléate de sodium

vitesse du courant de $ClCOCl$ 50 g/h
pour 12 g d'acide



du produit brut débarrassé de phosgène augmente jusqu'à un maximum de 9,5 0/0 qui est atteint pour la température de 140°. Ce taux de chlore correspondrait à un taux de chloruration de 80 0/0. A 160° le maximum est particulièrement bas : 5,9 0/0 de chlore correspondant à un taux de chloruration de 46 0/0.

Comme on peut le voir d'après les résultats mentionnés ci-dessus, il n'y a pas avantage à effectuer la chloruration sur l'oléate de sodium.

Avec les acides palmitique et stéarique, dans les conditions optima de chloruration de l'acide laurique (température 140°-150°, vitesse du courant de 60 g/heure) les rendements en chlorure de palmityle (Eb_{14} : 190°-200°) et en chlorure de stéaryle (Eb_{14} : 195°-200°) sont de 70 à 75 0/0.

Deux essais de chloruration ont été effectués sur deux échantillons de produits commerciaux désignés « acides gras du coprah », le premier étant le mélange commercial brut, le second provenant du traitement industriel du premier par entraînement à la vapeur dans le vide. Cette opération a eu pour effet d'enlever les portions les plus lourdes, notamment les acides non saturés.

Avec le premier échantillon, qui a un indice d'iode de 15,1, la chloruration fournit un liquide noir, légèrement goudronneux ayant une teneur en chlore de 14,75 0/0. En outre, la distillation du produit brut de chloruration donne un rendement de 61 0/0 en chlorures d'acides relativement purs distillant entre 90° et 180° sous 10 mm et ayant un taux de chloruration de 94 0/0 calculé comme il est indiqué dans la partie expérimentale.

Avec le deuxième échantillon, dont l'indice d'iode n'est plus que 5,05, la chloruration fournit un liquide mobile de couleur marron foncé ayant une teneur en chlore de 16,3 0/0 et un taux de chloruration de 96 0/0. La distillation de ce produit brut de chloruration fournit un rendement de 89,5 0/0 en chlorures d'acides passant

entre 90° et 180° sous 10 mm dont le taux de chloruration est de 98 0/0. Ces deux essais montrent que la chloruration des mélanges d'acides gras est possible avec un excellent rendement à la condition qu'ils ne contiennent pas un pourcentage trop élevé d'acides non saturés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Appareillage. — Le phosgène contenu dans une bouteille est envoyé sous débit constant contrôlé par un débitomètre dans la colonne à réaction C (fig. 1). Celle-ci se compose d'un tube en pyrex muni à sa partie inférieure d'une plaque P en verre fritté de grosseur g_2 (avec un grain plus fin le phosgène passe difficilement). Une jaquette J garnie d'acide sulfurique permet de chauffer l'ensemble de la colonne à la température désirée. Un tube plongeant D relié à une ampoule g munie d'un robinet d'écoulement r_1 et d'un robinet d'aspiration r_2 , permet d'effectuer des prélèvements en cours de réaction. Pour éviter les entraînements un réfrigérant à reflux E surmonte la colonne à réaction. Les gaz, à la sortie du vase à réaction, après avoir traversé le réfrigérant E, passent dans des barboteurs contenant du xylène destiné à retenir le phosgène n'ayant pas réagi puis dans des barboteurs à hexaméthylènetétramine pour éliminer complètement toute trace de gaz toxique.

Marche d'une opération. — Dès que l'acide gras contenu dans la colonne C a atteint la température désirée, on envoie dans l'appareil un courant de phosgène réglé à 60 g à l'heure. On fait un prélèvement toutes les 1/2 heures à l'aide du dispositif spécial. Les prises d'essai sont chauffées dans le vide à 100° pendant deux heures pour les débarrasser des gaz dissous.

On calcule le taux de chloruration pour tous les acides gras par le rapport entre le taux de chlore trouvé (méthodes à l'éthylate de sodium et Charpentier-Volhard) et le taux de chlore théorique du chlorure d'acide considéré. Dans le cas des mélanges d'acides gras le taux de chlore théorique est calculé d'après l'acidité du mélange.

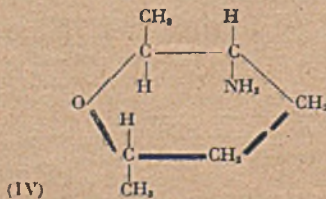
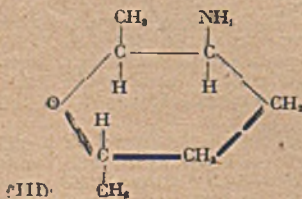
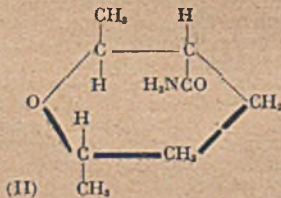
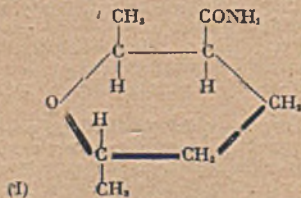
(1) KEMPF, *J. Prakt. Chem.*, 1870, 199, 1422. — (2) HENTSCHEL, *Ber.*, 1884, 17, 1285. — (3) HOCHSTETTER, *D. R. P.*, 1915, 283.896. — (4) *Ges. f. Chem. Ind. Basel, Schw. P.*, 1941, 213.047.

(Service des Recherches des Services chimiques de l'État.)

N° 7. — Sur les *dl*-amino-3 époxy-2.6 heptanes (amino-3 diméthyl-2.6 tétrahydropyranes), $C_7H_{11}ON$; par MM. Marius BADOCHÉ et Gaston AMIARD (18.6.43):

La réaction de dégradation d'Hofmann appliquée aux deux amides *trans dl*-époxy-2.6 heptane carbonylamides-3 diastéréoisomères a conduit aux amino-3 époxy-2.6 heptanes l'un solide, l'autre liquide à la température ordinaire. Ces amines ont été caractérisées par leurs dérivés d'addition et transformées en époxy-2.6 heptanols-3 correspondants, eux-mêmes identifiés par leurs xénylcarbamates.

L'acide *trans dl*-époxy-2.6 heptène-3 carboxylique-3, $C_7H_{11}O_2$, fusible à 91°,5 (1), fournit à l'hydrogénation deux acides diastéréoisomères $C_7H_{11}O$, (2). Ces derniers furent caractérisés, en particulier par leurs amides; l'un d'eux, dérivé de l'acide fusible à 92°, fond à 72° et sera dénommé pour plus de commodité: *dl*-amide *aa*, conformément au classement préconisé antérieurement (3); tandis que l'autre fondant à 159°, dérivé de l'acide fusible à 89°, sera désigné par *dl*-amide *ab*.



Leur constitution correspond aux schémas I et II, suivant que le groupe carboxylamide se trouve en *cis* ou en *trans* par rapport au méthyle voisin mais sans que l'on puisse décider, pour le moment, à laquelle des formules I ou II il faille faire correspondre les amides *aa* et *ab*. On remarquera que dans ces deux formules, nous avons disposé les deux méthyles en *trans*, en nous basant sur la publication antérieure de Delépine et Amiard (4).

Nous nous sommes surtout occupés, au cours de ce présent travail, de la transformation des deux amides en amines correspondantes, qu'il nous a paru intéressant de décrire en détail, étant donné la rareté de telles amines pyraniques. A cet effet, les amides ont été convertis en amines III et IV par l'action du brome en milieu alcalin. La réaction a été effectuée suivant deux voies: soit en milieu aqueux, ce qui a conduit directement aux amines; soit en milieu alcoolique avec formation intermédiaire des uréthannes, ceux-ci saponifiés par la potasse devant donner les amines. A leur tour, ces dernières ont été transformées en alcools correspondants (OH dans les formules III et IV remplaçant NH₂).

1. — Dérivés du dl-amide *aa*, fus. à 72°.

dl-Amino-3 époxy-2.6 heptane, C₇H₁₁ON. — Suivant les indications de Hoogeworff et Van Dorp (5), en 115 cm³ de solution renfermant 7,1 g de potasse solide, on verse lentement 5 g de brome puis 5 g d'amide. La solution, jaune au début, devient ensuite incolore et la température s'élève jusque vers 30°. On laisse en repos 30 minutes, puis, on chauffe 40 minutes au bain-marie, et finalement, l'amine qui a pris naissance est entraînée à la vapeur d'eau pendant 4 heures. Le distillat neutralisé (tournesol) par l'acide chlorhydrique est évaporé dans le vide et le résidu desséché à l'étuve à 100°. Rendement 90,5 0/0.

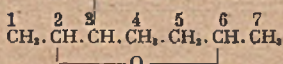
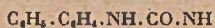
Du chlorhydrate de l'amine on passe à l'amine proprement dite par décomposition avec la potasse. Dans le ballon d'un appareil distillatoire, communiquant avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'un tube rempli de potasse caustique, on verse des poids égaux de chlorhydrate d'amine et de potasse pulvérulente. Par chauffage l'amine distille, on la sèche sur potasse; puis on la redistille: Eb₇₅: 159°-162°; n_D²⁰ = 1,4559; D₄²⁰ = 0,939. C'est un liquide incolore, soluble dans l'eau et les solvants organiques cristallisant par refroidissement, F. 23°, d'odeur ammoniacale, se carbonatant rapidement à l'air. L'amine *aa* bleuit le tournesol, mais le virage même en présence d'acide chlorhydrique n'est pas net; il a lieu un peu avant l'emploi d'une molécule d'acide.

Chlorhydrate, ClH, C₇H₁₁ON. — Ce sel cristallise en aiguilles incolores dans le mélange alcool, éther anhydre: fondant vers 230° (fus. inst.) avec décomposition, il se sublime facilement. Soluble dans l'eau, l'alcool, insoluble dans l'éther; Cl: 21,4, valeur théorique.

Chloroplatinate, PtCl₄(C₇H₁₁ON)₂, 4 OH. — S'obtient en gros prismes rouge orangé, par évaporation lente d'une solution renfermant des quantités calculées de chlorhydrate d'amine et d'acide chloroplatinique en 10 fois leur poids d'eau. Cristaux efflorescents, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther; séchés à 100° ils subissent une perte de poids de 10,5 0/0; calculé pour le sel à 4 mol. d'eau 10,78 0/0; Pt 0/0 (sel anhydre), 28,55 au lieu de 29,2 0/0.

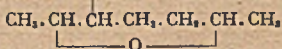
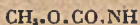
Picrate. — Le picrate de l'amine se dépose en cristaux massifs si une solution concentrée de chlorhydrate est versée dans une solution à 1 0/0 d'acide picrique (en proportions équimoléculaires). Cristaux jaunes, F. 195° (fus. inst.); peu solubles dans l'eau et l'éther, plus solubles dans l'alcool.

NN'-*p*-xényluréido-3 époxy-2.6 heptane *aa*, C₁₆H₁₄O₂N₂;



Cette urée se dépose rapidement en cristaux incolores à partir d'un mélange de l'amine et de l'isocyanate de *p*-xényle en quantités équimoléculaires dissous en 5 fois leur poids de benzène. Elle ne cristallise bien que dans l'éther et dans le benzène. Avec ce dernier, les cristaux s'adjoignent une demi-molécule de solvant; perte à 100°, 12,5 0/0; N 0/0, 7,54; calculé pour C₁₆H₁₄O₂N₂, 1/2 C₆H₆: respectivement 12 et 7,7 0/0. L'urée est insoluble dans l'eau et la ligroïne, peu soluble dans le benzène et l'éther, soluble dans les autres solvants organiques.

Méthoxy-carboamino-3 époxy-2.6 heptane aa. $C_9H_{11}O_2N$.



Si au lieu de faire réagir le brome sur l'amide dans les conditions indiquées ci-dessus, on effectue la réaction dans l'alcool méthylique, l'amide est transformé en uréthane. Ce dernier chauffé avec de la potasse se transforme partiellement en l'amine correspondante. Une solution de 2 g d'amide en 5 cm³ de méthanol est versée dans 15 cm³ de méthylate de sodium à 0,6 g de sodium; au mélange on ajoute goutte à goutte et en agitant, 2 g de brome dissous en 5 cm³ de méthanol. La solution se décolore immédiatement et s'échauffe légèrement. On termine en chauffant 10 minutes au bain-marie bouillant. Après neutralisation de la solution par l'acide acétique et après distillation de l'excès de méthanol, le résidu est repris par l'éther, puis distillé; E_b_{70} : 95°; rendement 95 0/0; liquide visqueux, incolore et inodore; $n_D^{20} = 1,4653$; $D_4^{20} = 1,0904$; $D_4^{30} = 1,0709$; R M tr. 48,32, calc. 48,23; N 0/0 7,37 au lieu de 7,48.

La transformation de l'uréthane en amine a été réalisée en chauffant à l'ébullition 20 cm³ de lessive de potasse saturée à froid contenant 0,4 g d'uréthane. L'amine entraînée par la vapeur d'eau est neutralisée par l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa distillation; on en recueille 50 0/0. Le chlorhydrate d'amine, traité par l'acide picrique, fournit un picrate identique à celui déjà décrit, F. 196°; le mélange des deux picrates fond au même point.

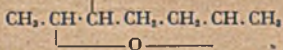
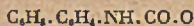
Action de l'acide nitreux sur l'amine. — Epoxy-2.6 heptanol-3 aa, $C_9H_{11}O_2$. — L'alcool a été obtenu par action de l'acide nitreux sur l'amine; mais ainsi qu'il est bien connu, cette réaction n'est pas simple. En effet, nous avons isolé, à côté de l'alcool cherché, son produit de déshydratation, l'époxy-2.6 heptène-2, et parfois en quantité si prépondérante que l'alcool n'apparaît plus que comme produit secondaire. Enfin, signalons encore que si la diazotation est conduite, non plus en milieu neutre, mais en milieu acide (2,5 fois la quantité théorique d'acide), l'amine reste pratiquement inattaquée; puisqu'on l'a retrouvée dans la proportion de 90 0/0.

A une solution de 5,7 g de chlorhydrate d'amine en 40 cm³ d'eau, refroidie aux environs de zéro, on ajoute peu à peu 3,3 g de nitrite de sodium dissous dans 5 cm³ d'eau. L'addition terminée, on chauffe une heure et demie au bain-marie. Après refroidissement, la solution est alcaline (tournesol) et possède une forte odeur menthée rappelant celle de l'époxy-carbure. Le produit de la réaction est extrait à l'éther puis distillé. On recueille deux fractions: l'une, bouillant vers 100°, est constituée surtout par de l'époxy-carbure dont elle a l'odeur (rendement 30 0/0); l'autre, E_b_{10} : 90°, $n_D^{19} = 1,446$, inodore, est formée d'époxy-2.6 heptanol-3 (rendement 8 0/0). Enfin, de la solution aqueuse résiduelle, on récupère après addition de potasse et entraînement à la vapeur d'eau, près de 40 0/0 de l'amine inaltérée.

L'époxy-carbure formé dans la réaction a été identifié avec l'époxy-2.6 heptène-2. En effet, cet époxy-carbure, traité par l'eau chaude, est transformé intégralement en heptanol-2 one-6 caractérisée par sa semicarbazone F. 104° anhydre (fus. inst.). Nous rappelons qu'il a été établi antérieurement (4) que dans les mêmes conditions l'époxy-2.6 heptène-3 ne s'hydrolyse pas; il en est de même d'ailleurs de l'époxy-2.6 heptane. Il semble alors singulier que l'époxyheptène-2 qui a pris naissance en milieu aqueux y reste inaltéré, alors qu'il est si sensible à l'action de l'eau chaude. Ce phénomène de stabilité est certainement en relation avec la nature même de la solution aqueuse où il s'est formé, et en particulier avec son alcalinité qui a été nettement reconnue (tournesol) en fin de réaction.

Quant à l'alcool issu de l'amine, il a été caractérisé par sa combinaison avec la *p*-xénylcarbimide.

p-Xénylcarbamate de l'époxy-2.6 heptanol-3 aa, $C_{10}H_{11}O_3N$.



On chauffe vers 60°, pendant 2 heures et demie, des quantités équimoléculaires d'époxy-2.6 heptanol-3 et d'isocyanate de *p*-xényle en 10 fois leur poids de benzène. Le produit de la réaction. recristallisé dans la ligroïne, fournit de fines aiguilles incolores, F. 83° (fus. inst.), peu solubles dans l'eau et la ligroïne, solubles dans les autres solvants organiques. N 0/0, 4,29 0/0; calc. 4,30 0/0.

II. — Dérivés du di-amide *ab* fus. à 159°.

Les dérivés de l'amide *ab*, fus. à 159°, ont été obtenus par des procédés identiques à ceux qui viennent d'être décrits ci-dessus. Nous nous contenterons, par conséquent, d'indiquer les différences observées dans les préparations et dans les propriétés de ces nouvelles substances.

di-Amino-3 époxy-2.6 heptane *ab*, $C_7H_{11}ON$. — Tandis que l'introduction de l'amide *aa* fus. à 72° dans la solution d'hypobromite avait déterminé une élévation de température notable, celle de l'amide *ab* fus. à 159° n'a pas provoqué d'effet thermique appréciable. De plus, la durée de chauffage a été portée à 4 heures et demie au lieu de 40 minutes précédemment; rendement 83 0/0. Liquide, Eb_{770} : 159°-163°; $D_4^{20} = 0,9546$; $D_4^{30} = 0,9363$; $n_D^{17} = 1,4572$; RM. trouvé 37,49; calc. 37,39. A l'air, l'amine *ab* se carbonate beaucoup plus lentement que son isomère.

Chlorhydrate, ClH , $C_7H_{11}ON$. — Aiguilles incolores, F. 165°-177° avec décomposition. Ne se sublime pas. Cl. 21,6 0/0; calc. 21,4 0/0.

Chloroplatinate, $PtCl_2(C_7H_{11}ON)_2$. — Aiguilles jaunes cristallisant anhydres; Pt: tr. 29,1 0/0; calc. 29,2 0/0.

Picrate. — Le picrate n'a pu être obtenu qu'à partir de l'amine prise à l'état libre; on parlant du chlorhydrate, on retrouve après évaporation, les réactifs inaltérés. On a donc dissous l'amine dans la quantité équimoléculaire d'acide picrique à 1 0/0. Après évaporation, le picrate se dépose en cristaux jaunes F. 150° (fus. inst.).

N.N'-p-xényluréido-3 époxy-2.6 heptane *ab*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$. — Cette urée à l'inverse de son isomère, cristallise facilement dans l'alcool absolu; aiguilles incolores, F. 255° (fus. inst.) N: tr. 8,53 0/0; calc. 8,64 0/0.

Méthoxy-carboamino-3 époxy-2.6 heptane *ab*, $C_8H_{11}O_2N$. — Obtenu avec un rendement de 84 0/0, l'uréthane *ab*, contrairement à son isomère, est cristallisé. Aiguilles incolores, F. 68°-69° (chauf. prog.); N, 7,41 au lieu de 7,48. Chauffé avec une lessive de potasse, il est saponifié en l'amine *ab* avec un rendement identique à celui de l'autre isomère.

Epoxy-2.6 heptanol-3 *ab*, $C_7H_{11}O_2$. — A côté de 25 0/0 d'époxy-2.6 heptène-2, l'époxyheptanol *ab* a été recueilli dans la proportion de 60 0/0, par conséquent en quantité nettement plus grande que son isomère. Eb_{14} : 82°, $n_D^{20} = 1,4515$; $D_4^{20} = 1,0220$; $D_4^{30} = 1,0085$; RM. tr. 34,81; calc. 35,5.

p-Xénylcarbamate de l'époxy-2.6 heptanol-3 *ab*, $C_{10}H_{14}O_2N$. — F. 160° (fus. inst.); N tr. 4,25; calc. 4,30.

En résumé, la réaction de dégradation d'Hofmann appliquée aux deux amides isomères, I et II, a permis d'effectuer leur transformation en amines correspondantes III et IV. Cette réaction, bien qu'assez peu utilisée pour la recherche de caractères distinctifs entre deux amides isomères, a permis de faire ressortir une différence très nette dans les vitesses de formation des amines; il a fallu chauffer sept fois plus longtemps la solution de l'amide *ab* que celle de l'amide *aa* pour obtenir une quantité d'amine *ab* (83 0/0) malgré tout moindre que celle de l'amine *aa* (90 0/0). Ce qui laisserait envisager que la formation de l'amine *ab* serait retardée par l'action de l'empêchement stérique exercée par le méthyle voisin.

D'autre part, parmi les propriétés des amines, on a constaté que l'une d'elle, l'amine *ab* se carbonate moins rapidement à l'air, environ 15 fois moins vite, que l'amine *aa*. A. Skita (6) avait fait une constatation analogue avec les hexahydro-toluidines, isomères *cis* et *trans*; d'après cet auteur, l'amine qu'il désigne par *cis* se carbonate moins rapidement que l'amine *trans*.

Enfin, d'après O. Wallach (7), la formation de carbure qui dans la décomposition du nitrite d'amine, accompagne la formation d'alcool, se trouve influencée par la configuration spatiale; c'est-à-dire que dans le cas présent, la position *cis* du méthyle voisin de l'oxydyle serait moins favorable à la déshydratation que la position *trans*. Or, nous avons obtenu effectivement l'époxyheptanol *ab* en quantité huit fois plus grande que l'isomère *aa*, lequel se déshydrate plus facilement.

De ces différents faits on pourrait supposer que l'amide *ab* serait l'isomère dont les deux groupements en ortho: méthyle et carbonylamide, se trouveraient du même côté, tandis qu'ils seraient en *trans* dans l'amide *aa*. Mais ce parallélisme ne se poursuit pas avec d'autres propriétés, en particulier avec les vitesses de saponification. En effet, il a été constaté antérieurement que la vitesse de saponification de l'amide *ab*, F. 159°, est près de deux fois plus grande que celle de l'amide *aa*, alors que d'après les faits ci-dessus on aurait pu supposer le contraire.

Nous nous contenterons donc d'apporter les faits nouveaux, ci-dessus relatés, qui enrichissent d'un certain nombre de dérivés la série du pyrane: transformation

des amides en amines, en méthoxy-carbonamines, transformation des amines en alcools, en soulignant que les amines ont été caractérisées par l'obtention de dérivés cristallisés : chlorhydrates, chloroplatinates, picrates, urées *p*-xényliques; et les alcools, par leurs *p*-xénylcarbamates.

(1) M. DELÉPINE et M. BADOCHÉ, *C. R.*, 1941, 213, 413. — (2) M. DELÉPINE et M. BADOCHÉ, *C. R.*, 1940, 211, 745. — (3) M. DELÉPINE et M. BADOCHÉ, *C. R.*, 1941, 213, 413. — (4) M. DELÉPINE et G. AMIARD, *C. R.*, 1942, 215, 309. — (5) HOOGEWERFF et Van DOPR, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1887, 6, 378; 1896, 15, 107. — (6) A. SKITA, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1923, 56, 1014. — (7) O. WALLACH, *Ann.*, 1907, 353, 318.

N° 8. — Recherches sur les carboxyles des acides humiques; par M. G. BOULLOUX (15.6.43).

Pour déterminer l'état sous lequel l'acide humique se trouve quand il est dissous dans les alcalis ou les sels à réaction alcaline, nous avons étudié la neutralisation progressive des sols d'acide humique par des mesures de viscosités, d'absorptions lumineuses et de conductibilités électriques. Cette neutralisation a été effectuée, de préférence, par le carbonate de sodium ou des sels analogues pour éviter de salifier les hydroxyles phénoliques.

La neutralisation a également été déterminée par une nouvelle méthode acidimétrique de titrage.

Il résulte de ces essais que les humates, en solution, sont dans la plupart des cas mal définis, hydrolysés et en équilibre avec l'anion du sel alcalin employé pour peptiser l'acide humique.

Le nom d'acides humiques donné aux substances noires ou brunes que l'on extrait de l'humus, de la tourbe, des lignites, etc., par les alcalis, provient précisément de cette solubilité dans les alcalis. Or, on sait aujourd'hui que ces solutions sont de nature colloïdale et que l'acide humique ne se comporte pas comme un acide organique ordinaire, mais comme un colloïde électro-négatif. Certains auteurs (1) ont même prétendu qu'il s'agissait d'un colloïde indéfini sans véritables propriétés acides. Toutefois, la présence de carboxyles et d'hydroxyles phénoliques dans la molécule humique semble aujourd'hui bien établie et plusieurs méthodes de dosage en ont été données. D'autres auteurs (2) ont cru pouvoir, par des mesures de conductibilité notamment, déterminer le nombre de ces carboxyles.

Nous avons tenté, sans succès, de mettre en évidence la polybasicité des acides humiques par plusieurs méthodes physiques que nous allons décrire.

Principe des mesures.

Nous avons d'abord réalisé une suspension colloïdale d'acide humique en un milieu neutre, sans intervention d'agents alcalins et cette suspension a été neutralisée progressivement, par le carbonate de sodium de préférence, afin de ne pas salifier les OH phénoliques de la molécule humique, mais seulement les CO₂H. La neutralisation a été suivie par l'étude des variations d'un critérium physique : viscosité coloration, conductibilité électrique. On a ensuite tracé les courbes représentant les variations du critérium choisi, en fonction de la quantité d'alcali ajouté et recherché sur ces courbes, les changements brusques de direction, pouvant correspondre à la saturation d'un ou plusieurs CO₂H. Enfin, nous avons dosé les carboxyles par voie purement chimique, et nous avons comparé ces divers résultats.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

L'acide humique étudié a été extrait d'un lignite de Cassel par la méthode de Malkomésius et Albert (3). Cet acide est intéressant par sa propriété de se dissoudre facilement au bain-marie dans certains polyalcools tels que la glycérine ou le diéthylène-glycol en donnant une solution qui peut être diluée en toutes proportions à l'eau pure, sans précipiter. Le phénomène s'observe également avec certains acides humiques synthétiques provenant de l'oxydation des phénols.

Pour les mesures qui vont suivre, on prépare un sol d'acide humique en en dissolvant 5 g séchés à 80° dans 50 g de diéthylène-glycol au bain-marie. On laisse refroidir et on complète à 100 cm³ à l'eau distillée. On filtre soigneusement, surtout pour les mesures de viscosité.

1° *Mesures de viscosités.* — La solution ci-dessus est neutralisée par additions successives de 1, 2, 3 cm³, etc., d'une solution titrée de CO₂Na₂ à 4 0/0 de sel anhydre. On mesure les temps d'écoulement après chaque addition, au moyen d'une pipette jaugée de 50 cm³ terminée par un tube capillaire de dimensions convenables pour avoir un temps d'écoulement de l'ordre de la minute. On opère à température

constante; chaque mesure est répétée trois fois et l'on prend la moyenne. On trace ensuite la courbe $x = \text{cm}^3$ de CO_2Na_2 , $y =$ temps d'écoulement.

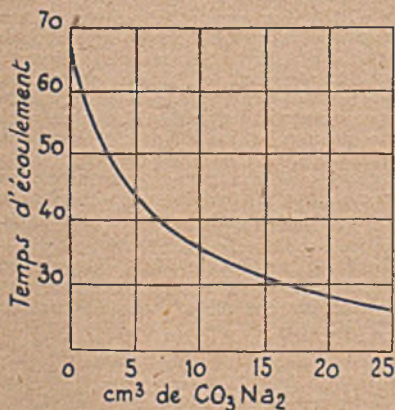
2° *Mesures colorimétriques.* — La suspension d'acide humique en milieu neutre présente une coloration brune d'une certaine intensité. Si l'on y ajoute un alcali pour former un humate, on constate que la coloration s'intensifie notablement. Le phénomène peut s'interpréter de plusieurs façons. On peut, par exemple, admettre une augmentation de volume des micelles par suite de la fixation de l'ion Na^+ ; mais la meilleure interprétation semble découler des mesures antérieures de poids moléculaires déduits de la pression osmotique et qui, au contraire, attribuent une dimension plus petite aux particules d'humates qu'à celles d'acides humiques. En passant de l'acide humique aux humates, on aurait donc une augmentation du nombre des micelles avec diminution de leur taille, donc augmentation de la surface absorbante et de l'opacité. Nous avons réalisé une solution de 1 g d'acide humique dans 20 g de diéthylène-glycol et dilué à 1 litre à l'eau pure. On ajoute à cette solution, successivement 1, 2, 3 cm^3 , etc., de CO_2Na_2 à 4 0/0, en notant après chaque addition, sur une prise d'essai, la quantité dont il faut diluer pour rétablir une coloration d'intensité égale à celle de la solution primitive, sans addition d'alcali. On établit cette comparaison à l'œil ou mieux à l'aide d'une cellule photo-électrique. On trace la courbe représentative avec des solutions titrées de différents sels: CO_2Na_2 , F Na , $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, SO_4Na_2 , etc.;

3° *Mesures de conductibilité.* — Elles ont été effectuées par la méthode classique du pont de Kohlraush, en neutralisant 20 cm^3 de solution humique à 5 0/0, additionnés de 20 cm^3 d'eau distillée, soit par le CO_2Na_2 à 4 0/0, soit par KOH N/5;

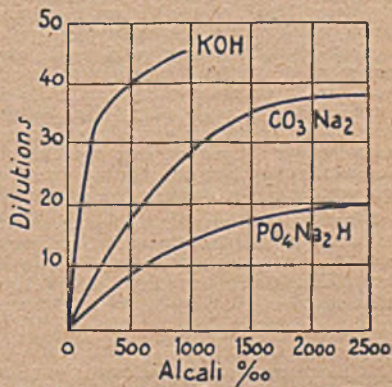
4° *Détermination chimique de l'acidité carboxylique.* — Notre méthode de titrage est basée sur l'insolubilité de l'humate de lithium en présence d'un grand excès d'ions Li^+ . Pour l'effectuer, on pèse exactement 1 g environ d'acide humique séché à 80° et 0,25 g environ de CO_2Li pur et sec. On dissout ces deux produits à chaud dans 10 à 15 cm^3 d'eau distillée dans une fiole jaugée de 100-110 cm^3 . Quand la dissolution est totale, on porte quelques minutes à l'ébullition pour chasser le CO_2 . On retire du feu et on ajoute aussitôt une solution concentrée de nitrate de lithium (120 g de NO_3Li dans 100 g d'eau) dont on a vérifié soigneusement la neutralité. On ajuste à 100,8 cm^3 après refroidissement, avec la même solution. L'humate de Li précipite. On filtre en recueillant 50 cm^3 de liquide, on ajoute un volume de SO_4H , N/5 calculé pour neutraliser exactement la moitié de la prise de CO_2Li . On porte à l'ébullition et on titre par KOH N/5. Du volume de cette dernière solution multiplié par deux, on déduit immédiatement la quantité de potasse nécessaire pour neutraliser 1 g d'acide humique. En exprimant cette quantité en milligrammes, on obtient ce que l'on a coutume d'appeler « l'indice d'acide » de la substance.

Résultats.

Toutes ces mesures donnent des résultats assez différents, mais faciles à interpréter. Les mesures de viscosité donnent une courbe régulière (fig. 1) montrant une décroissance continue, sans indication sur la fin de la neutralisation. La solution humique se comporte donc comme si on la diluait à l'eau pure, avec cette différence, toutefois, que la combinaison se manifeste par une chute plus rapide de la viscosité lorsque l'on emploie la solution alcaline.



— Fig. 1 —



— Fig. 2 —

L'étude des variations de l'absorption lumineuse des sols d'acide humique conduit à des résultats variables selon la nature du sel alcalin employé. Les courbes représentées par la figure 2 ont été rapportées à 1 g d'acide humique et le sel alcalin ajouté a été exprimé en milligrammes de potasse.

Le carbonate de sodium donne une courbe qui tend vers une limite et qui correspond à 13 à 1500 mg de KOH. Cet indice anormalement élevé indique une forte hydrolyse de l'humate, doublée probablement d'un équilibre tel que : acide humique + $\text{CO}_2\text{Na}_2 \rightleftharpoons$ humate Na + CO_2H . En effet, un sel moins alcalin, tel que $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ donnerait une croissance encore bien moins rapide de l'absorption qui n'atteindrait jamais la même valeur que pour CO_2Na_2 , même si l'on emploie un très grand excès de $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$. Le borate et le fluorure de sodium donnent des résultats intermédiaires. Un sel neutre tel que Cl Na ou SO_4Na_2 et, à plus forte raison un acide, provoquent la floculation de l'acide humique.

Un alcali caustique, au contraire, donne une croissance beaucoup plus rapide de l'opacité et un point de neutralisation que l'on peut apprécier approximativement par le changement de direction de la courbe et qui correspond à un indice d'acide compris entre 250 et 350. Ces chiffres se rapprochent de ceux trouvés par le titrage chimique comme on va le voir. Toutefois, on remarque que la courbe a tendance à monter encore, passée cette limite, mais moins vite. Le fait peut être attribué, soit à une hydrolyse, soit à la formation d'un nouvel humate dû cette fois aux groupes phénoliques.

Quant aux mesures de conductibilité, elles sont également assez significatives. Dans le cas de la neutralisation par CO_2Na_2 , la conductibilité varie régulièrement, sans points anguleux, exactement comme si l'on ajoutait le carbonate de sodium à de l'eau pure. Dans le cas de KOH N/5 on observe un point anguleux peu accentué, mais que nous avons retrouvé plusieurs fois et qui correspond à un indice d'acide d'environ 250.

Les méthodes chimiques de titrage ont donné des résultats du même ordre. Notre méthode au sel de lithium a donné un indice d'acide égal à 244.

Nous avons également effectué le titrage par la méthode de Ubaldini (4) qui consiste à traiter l'acide humique par un excès de potasse alcoolique puis par un excès de CO_2 qui régénère les OH phénoliques sans attaquer les groupes CO_2K . On filtre et on incinère pour doser le potassium par gravimétrie. Cette méthode nous a donné un I. A = 254. Cette différence s'explique aisément si l'on considère que l'acide humique contient toujours quelques millièmes de cendres que l'on pèse avec le sel de K; aussi préférons-nous le chiffre de 244.

Conclusion. — Il semble donc que ce que l'on désigne habituellement sous le nom d'acide humique est en réalité un complexe physico-chimique qui peut apparaître sous des états assez divers.

Remarquons d'abord qu'il nous a été impossible de discerner le nombre de carboxyles de la molécule. Il semble donc que ces derniers jouent tous un rôle analogue. Les méthodes physiques ne permettent même pas toujours d'apprécier la fin de la neutralisation.

De plus, la formation des humates ou plutôt des « colloïdohumates » pour employer l'expression d'Ostwald qui nous paraît plus correcte, ne se conçoit que lorsque l'acide humique est peptisé par les alcalis caustiques. Dans le cas d'un sel à réaction alcaline, on peut avoir peptisation, alors qu'une faible proportion seulement de l'acidité humique se trouve salifiée. L'humate est alors en équilibre avec l'anion du sel peptisant. C'est le cas, par exemple, de $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$. On ne peut donc parler d'humate défini dans ce cas, mais seulement de sol d'acide humique dans tel ou tel milieu caractérisé par son pH. On peut même, en employant des bases douces de propriétés mouillantes énergiques, disperser l'acide humique en n'en salifiant qu'une infime fraction. C'est le cas de la morpholine qui, en solution aqueuse, peut dissoudre plusieurs dizaines de fois son poids d'acide humique.

Ajoutons qu'il semble conforme aux mesures de poids moléculaire que la salification de l'acide humique s'accompagne d'une diminution du poids moléculaire se traduisant par un renforcement de la coloration brune des solutions humiques alcalinisées. Cette transformation est plus ou moins complète, mais elle semble intimement liée à la présence des groupes CO_2H .

(1) BAUMANN, *Neues Jahrb. min. géol.*, 1910, p. 401-403; CHARRIOU, *C. R.*, 1924, 179, 207. — (2) BERTHELOT et ANDRÉ, *Bull. soc.*, 1892, 7, 441; SVEN ODEN, *D. Ch. G.*, 1912, 45, 651; FUCHS, *Ch. Ztg.*, 1920, 44, 551. — (3) MALKOMESIUS et ALBERT, *J. für prakt. ch.*, 1904, 70, 509. — (4) UBALDINI, *Brennstoff Chem.*, 1937, 18, 273-279.

N° 9. — Étude de la corrosion sèche des métaux au moyen d'une thermobalance; par MM. P. CHEVENARD, X. WACHÉ et R. de La TULLAYE (28.5.43).

Pour étudier la corrosion sèche des métaux et des alliages, les auteurs ont réalisé une *thermobalance* qui enregistre sur papier sensible, en fonction du temps, le gain de poids d'un échantillon maintenu à température stationnaire dans l'air, dans un gaz ou dans une vapeur corrosive.

En prévision d'une longue série d'expériences, la construction a été étudiée de manière à obtenir un appareil sensible, fidèle, robuste et d'emploi commode. Le couteau est remplacé par une suspension funiculaire; des amortisseurs à huile rendent l'appareil insensible aux trépidations, etc... Les courbes enregistrées permettent des pointés à 0,2 mg près. Elles sont assez nettes pour supporter le tracé des *dérivées*, élaboration qui fournit la vitesse d'oxydation pour toute valeur du temps et accroît sensiblement le pouvoir de résolution des diagrammes.

Utilisée pour étudier l'oxydation du nickel, l'appareil a permis de retrouver en gros les résultats classiques: en particulier la loi en $c - \frac{RT}{RT}$ a été vérifiée avec une excellente précision. Mais l'élaboration des graphiques a montré que les courbes « oxydation-temps » du nickel ne sont pas exactement des paraboles.

Les résultats sont autrement complexes dans le cas des alliages inoxydables au nickel-chrome: l'allure des courbes dépend au plus haut point de l'état de surface de l'échantillon et de l'allure du chauffage. Les auteurs espèrent élucider l'influence de ces facteurs à l'aide de la thermobalance.

La corrosion sèche des métaux et des alliages, c'est-à-dire l'attaque par les gaz et par les vapeurs à différentes températures, offre un double aspect aux yeux du métallurgiste.

Le forgeage et le laminage à chaud des lingots et des billettes, le recuit des fils ou des feuilles aigris par un travail à froid, la chauffe des aciers pour la trempe ou le revenu entraînent des *perles au feu*. Il y a un intérêt évident à les réduire, d'autant plus qu'elles ne se bornent pas au métal transformé en oxyde. Il s'y ajoute le métal altéré, c'est-à-dire décàrburé en surface, contaminé par l'oxygène ou par le soufre et qu'il faudra écrouter à la meule ou à l'outil.

Un gain notable peut être obtenu, dans quelques cas, en agissant sur l'atmosphère du four. Par exemple, le recuit « blanc » des fils et des feuillards, entre les passages à la filière ou au laminage à froid, supprime presque le décapage chimique: il en résulte une économie d'acides, on évite de jeter à la rivière quelque 5 0/0 du métal élaboré et on s'épargne bien des contestations avec le voisinage.

Un deuxième problème est de réaliser des alliages dits *réfractaires* ou *inoxydables à chaud*, c'est-à-dire susceptibles de se conserver longtemps quand ils sont maintenus à haute température dans l'air ou dans les gaz corrosifs. Les applications en sont innombrables: fils et rubans pour résistances électriques de chauffage, supports pour tubes de chaudières, soles et chaînes convoyeuses pour fours de recuit, récipients de synthèse sous pression, tubes de récupérateurs pour fours à chaleur régénérée, etc. Tantôt ces pièces sont homogènes, l'alliage étant anobli dans sa masse par des additions convenables: nickel, chrome, aluminium, silicium, zirconium, etc.; tantôt leur résistance chimique n'est développée qu'à la surface par un placage, une cémentation métallique, etc.

Comme on le sait depuis longtemps, et notamment depuis les belles mises au point de la question faites par M. Portevin, par M. Chaudron et ses élèves, etc., les alliages inoxydables doivent leur résistance, non pas à une indifférence chimique, privilège des métaux nobles, mais à la protection d'une *pellicule d'oxyde* continue, adhérente, et quasi imperméable. Il est donc important d'étudier la formation de cette pellicule, et d'en caractériser les qualités protectrices. La thermobalance qui va être décrite a été créée dans ce but: trois exemplaires sont en service dans notre laboratoire de recherches installé à Imphy.

I. — Méthodes d'étude.

La première idée qui vient à l'esprit est de suivre, en fonction du temps, la variation de masse d'un échantillon porté à température stationnaire dans un réactif gazeux, dont la pression et la composition demeurent constantes. De fait, cette méthode très simple a été la plus usitée. Les observateurs ont mesuré, tantôt le gain de poids de l'échantillon: Utida et Saito, Pilling et Bedworth, Dunn, Krupkowski, Valensi, etc., tantôt la perte après enlèvement mécanique ou chimique de la pellicule formée: von Schwartz, Ziegler, Dickenson, Jominy et Murphy, etc.

Une autre méthode, plus sensible mais plus délicate, consiste à mesurer le volume de gaz combiné. La pression dans le tube-laboratoire est maintenue constante et on évalue la contraction: par exemple, MM. Portevin, Prétet et Jolivet (1) manœuvrent un réservoir à mercure dont le déplacement est proportionnel à la quantité de gaz absorbé; il serait facile de réaliser une manœuvre automatique et de rendre l'appareil enregistreur. On peut aussi, comme l'a fait un de nos anciens collaborateurs

M. Keitzer, maintenir la pression constante en faisant croître la température du gaz contenu dans un récipient auxiliaire calorifugé: cette élévation de température est enregistrée au moyen d'un pyromètre du type classique.

Bien entendu, on associe à ces techniques d'autres méthodes d'investigation. La transformation progressive d'un fil métallique en oxyde peut être caractérisée par les changements de la résistance électrique, ou par les variations de température, si le fil est chauffé électriquement sous tension constante. La diffusion mutuelle du métal et de l'oxyde est étudiée par micrographie et par macrographie. La composition moyenne de la couche oxydée est du ressort de l'analyse chimique, tandis que la spectrographie par rayons X a permis à M. Chaudron et à ses élèves de caractériser les variations de cette composition suivant l'épaisseur de la pellicule. La méthode par diffraction d'électrons convient à l'examen de fines pellicules d'oxyde, trop minces pour donner des couleurs d'interférence.

Pour nos recherches et nos travaux de contrôle industriel, nous avons adopté la première méthode dont la mise en œuvre est très simple, et dont les résultats sont relativement faciles à interpréter.

II. — Thermobalance.

Avant d'établir le projet d'un appareil, il faut discuter les données du problème. Dans le cas des alliages dits « inoxydables », c'est-à-dire qui se recouvrent d'une pellicule oxydée protectrice, les gains de poids tendent plus ou moins rapidement vers une limite relativement petite: aussi l'appareil doit-il être *sensible*.

Les facteurs du phénomène sont multiples: composition chimique du métal; composition, température et pression de l'atmosphère corrosive; états de surface et forme des échantillons, etc. Il faut donc prévoir de nombreux essais, et les résultats récoltés pendant plusieurs années doivent former un ensemble cohérent: la *fidélité* sera une qualité indispensable à la thermobalance.

Pour être significatifs, pour traduire en particulier les modifications plus ou moins intenses et plus ou moins tardives de la pellicule oxydée, les observations doivent être sans lacune, et les essais de longue durée: 3 à 7 jours. D'où nécessité d'un appareil *automatique*. D'ailleurs, l'enregistrement du gain de poids offre un autre avantage que l'économie de temps et de main-d'œuvre. Si les courbes sont assez fines et assez vigoureuses pour être susceptibles d'une élaboration graphique précise, par la méthode des dérivés par exemple, les moindres singularités dans la marche de l'oxydation seront mises en évidence: la méthode aura un haut *pouvoir de résolution*.

Enfin, la thermobalance va fonctionner dans un laboratoire industriel. Elle subira des trépidations et des chocs; elle sera exposée à des champs magnétiques parasites et à des variations parfois importantes de la température extérieure; elle sera confiée à des manipulateurs d'une formation scientifique sommaire, etc. Il faut donc construire un appareil *robuste*.

Sans prétendre à l'originalité, chose difficile pour un appareil aussi simple qu'une thermobalance, l'appareil qui va être décrit nous paraît satisfaire aux conditions énoncées. La fidélité est assurée par la suppression de tout frottement solide, par l'utilisation de matériaux amagnétiques et peu dilatables, par l'emploi d'un régulateur thermostatique précis, par une construction soignée; la sensibilité est obtenue par l'enregistrement photographique de la masse de gaz fixée; le pouvoir de résolution des diagrammes résulte d'un bon réglage de l'amortissement et de la finesse des courbes enregistrées.

Description. — L'éprouvette est soit une mince plaquette de 60×17 mm de côté, soit une série d'épingles à cheveux obtenues en partageant un fil de 120 cm de longueur et de 0,5 mm de diamètre; la surface est égale à 20,4 cm² dans le premier cas, et à 18,9 cm² dans le second. L'emploi d'un fil complique les calculs quand on veut tenir compte de la réduction progressive de la surface « métal-oxyde » (2). Mais l'élaboration quantitative des diagrammes enregistrés est le plus souvent inutile dans l'étude des alliages « inoxydables » industriels, dont l'oxydation obéit à des lois compliquées. Un fil est non seulement plus facile à préparer qu'une plaquette, mais il offre une surface plus grande pour un moindre poids. En outre, le départ des gaz au cours de la chauffe déforme les épingles à cheveux, et on recueille ainsi une indication complémentaire intéressante. Pour ces raisons, l'éprouvette filiforme est la plus usitée.

L'éprouvette E (fig. 1), plaquette ou fil, est suspendue à une herse H en silice fondue, portée par une hampe de silice T convenablement lestée. La herse est engagée dans une cloche ouverte vers le bas, contenue dans un four à régulateur. Un tube accédant au sommet de la cloche y conduit le gaz corrosif quand l'essai n'est pas effectué dans l'air. Pour le moment, on opère à la pression atmosphérique et, si on veut réduire la pression partielle du gaz actif, on le dilue par de l'argon. Une modification est à l'étude pour travailler à des pressions différentes de l'ambiante.

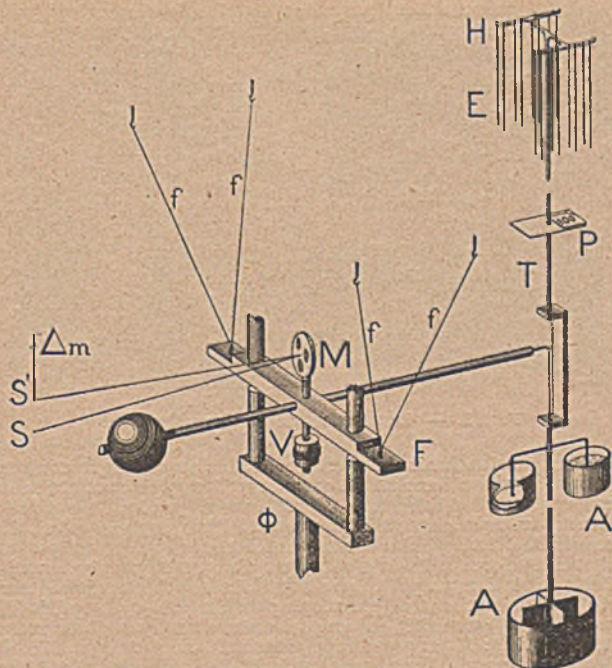


FIG. 1. — Schéma de la thermobalance.

Dans notre appareil (fig. 2 et 3), le four est placé au-dessus de la balance. Cette disposition complique un peu la construction, mais elle épargne au fléau l'effet perturbateur des courants d'air ascendants. Ce fléau F, en duralumin et en silice fondue, est léger et non magnétique; la longueur du bras est insensible aux changements de la température. Il est porté par deux paires η, η de minces rubans

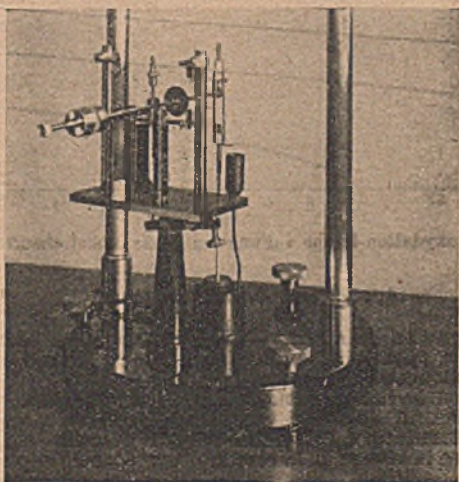


FIG. 2. — Mécanisme de la thermobalance.

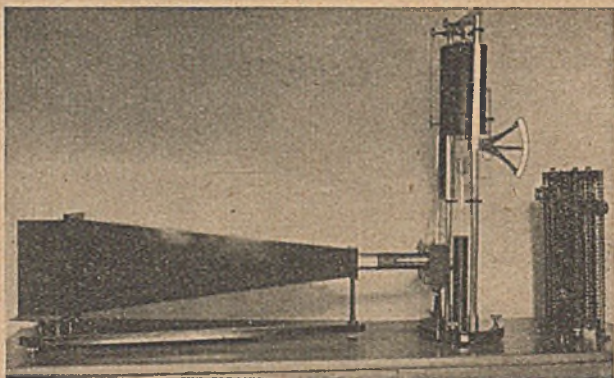


FIG. 3. — Installation de la thermobalance.

d'invar. Cette suspension funiculaire est préférable au classique couteau d'agate : les frottements solides sont exclus, de même que les déplacements sous l'effet de trépidation; la construction est peu coûteuse, le réglage aisé et la fidélité parfaite.

C'est également un ruban flexible qui suspend l'équipage à l'extrémité du fléau. Des amortisseurs A à huile fluide s'opposent à toute oscillation parasite. Le gaz fixé par l'échantillon force le fléau à s'incliner d'un angle proportionnel au gain de poids Δm . Cette déviation amplifiée par le miroir M, est enregistrée sur un papier sensible porté par un tambour de chronographe. Une vis-contrepois V permet de régler la sensibilité, qu'on vérifie de temps à autre au moyen d'une masse marquée placée sur le plateau P : 100 mg correspondent à 50 mm environ.

Le four électrique, muni d'un régulateur à fil dilatable, assure à 1° près la constance et l'uniformité de la température, jusqu'à 1100°. L'hélice de chauffe est enroulée en bislaire pour éliminer le champ magnétique du courant et les pièces métalliques sont reliées à la terre pour annuler les attractions électrostatiques. La netteté et la régularité des courbes enregistrées (fig. 4, 7, 8 et 9) prouvent l'efficacité de ces précautions.

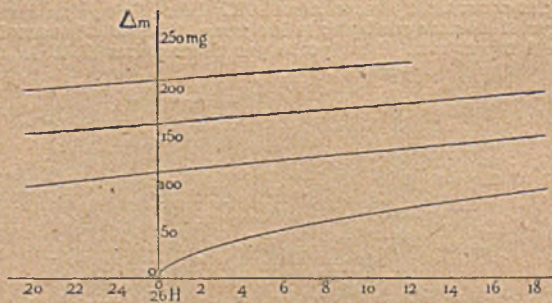


FIG. 4. — Courbe « oxydation-temps » d'une feuille de nickel chauffée à 950° dans l'air.

Applications de la thermobalance.

1° *Etude de l'oxydation du nickel.* — L'oxydation d'une feuille de nickel obéit à des lois simples et connues : l'étude qui va être résumée a été entreprise pour vérifier le bon fonctionnement de notre appareil.

Chauffé au contact de l'air, le nickel donne un oxyde moins dense que lui et se recouvre par conséquent d'une pellicule continue. Pour se combiner, l'oxygène et le métal doivent diffuser à l'intérieur de cette pellicule, et la vitesse de cette diffusion conditionne la vitesse de la réaction. L'hypothèse la plus simple, formulée

en 1923 par Pilling et Bedworth, est de supposer cette vitesse à l'instant t : $\frac{d m}{d t}$

réciproque à l'épaisseur, c'est-à-dire à la masse Δm de l'oxygène déjà combiné :

$$\frac{d \frac{m}{S}}{dt} = \frac{K}{2Sm}$$

S étant la surface de contact métal-oxyde, constante dans le cas d'une plaquette.

D'où :
$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = Kt$$

D'après Dunn (1926), la réaction, considérée du point de vue de l'activation, s'accélère avec la température selon la loi :

$$\frac{dLK}{dT} = \frac{A}{RT^2}$$

D'où :
$$LK = LC - \frac{A}{RT} ; K = Ce^{-\frac{A}{RT}} \text{ et } \frac{\Delta m}{S} = \sqrt{Cl} e^{-\frac{A}{2RT}}$$

R est la constante des gaz parfaits. La chaleur d'activation A est exprimée en cal/mol et la constante \sqrt{C} en $g. cm^{-1} min^{-1/2}$.

D'après cette théorie, les courbes $(\Delta m, t)$ seraient des paraboles : le moyen le plus simple de le vérifier est de transformer les courbes enregistrées par *anamorphose logarithmique*. La figure 5 montre le résultat de cette élaboration pour cinq courbes obtenues avec des plaquettes de nickel commercial, étudiées à la thermobalance entre 850° et 1050°. On obtient bien des droites, mais un peu plus inclinées que l'oblique OA dont le coefficient angulaire est 1/2 : les pentes de ces cinq droites s'échelonnent entre 0,514 et 0,535.

Un semblable résultat a été retrouvé avec des feuilles et des fils de nickel de provenances variées : on a obtenu des paraboles transcendantes à exposant un peu supérieur à $\frac{1}{2}$. Peut-être l'allure de la réaction, légèrement plus rapide que ne le voudrait la loi de Pilling et Bedworth, a-t-elle pour cause la superposition de deux phénomènes : à l'oxydation superficielle par tranches plates, prévue par la théorie, s'ajoute en effet l'oxydation en profondeur, pénétrant par les joints de grains.

Quant à la loi en $e^{-\frac{A}{RT}}$, elle se trouve vérifiée de manière excellente comme le prouve le diagramme $(\text{Log } K, \frac{1}{T})$ de la figure 6.

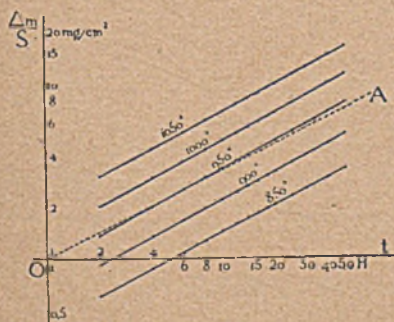


Fig. 5.

FIG. 5. — Anamorphose logarithmique des courbes « oxydation-temps » du nickel, enregistrées à différentes températures.

Si ces courbes étaient exactement des paraboles, les droites résultant de leur anamorphose seraient parallèles à OA, droite de coefficient angulaire 1/2.

FIG. 6. — Variation linéaire du logarithme LK_{40} relatif au nickel en fonction de l'inverse $1/T$ de la température absolue.

K_{40} est la constante de l'oxydation mesurée au bout de 40 heures.

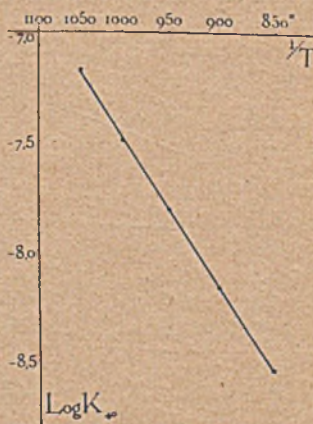


Fig. 6.

Le tableau suivant rapproche les valeurs de A et de \sqrt{C} données par Krupkowski (3) de celles qui résultent de nos propres expériences.

Nickel étudié	A cal/mol	\sqrt{C} g. cm ⁻² .min ^{-1/2}
Nickel commercial étudié à Imphy à l'état de feuilles C = 0,10; Si = 0,08; Mn = 0,19; Fe = 0,20; Cu = 0,14.....	47,220	2,27
Nickel Wiggin à 99,5 Ni étudié à Imphy à l'état de fil ...	45,500	1,35
	44,150	1,27
Nickel Mond refondu, tréfilé et étudié à Imphy à l'état de fil C = 0,01; Si = traces; Mn = 0,16; Fe = 0,5	39,500	0,96
Nickel étudié par Krupkowski	43,420	0,95
Nickel étudié par Pilling et Bedworth, résultats calculés par Krupkowski	45,700	2,04

D'un échantillon de nickel à l'autre, les variations de A et de \sqrt{C} dépendent de la pureté du métal. D'ailleurs, nous avons cru constater une corrélation entre ces grandeurs et le coefficient de thermorésistivité, paramètre rapidement affecté par les éléments incorporés; nous comptons revenir sur la possibilité de contrôler la pureté du nickel d'après la marche de l'oxydation. Pour le moment, nous nous bornerons à souligner le bon fonctionnement de la thermobalance, prouvé par la netteté parfaite des courbes enregistrées, par la reproductibilité des résultats, par la cohérence des données recueillies à des températures différentes.

2° *Oxydation des alliages fer-nickel-chrome.* — Les choses se compliquent dès que l'alliage renferme plusieurs éléments dont les oxydes concourent à former la couche protectrice. La proportion de ces oxydes varie suivant l'épaisseur de la pellicule et cette répartition dépend de toutes les conditions de l'expérience. Un fil d'alliage nickel-chrome pour résistances chauffantes, recuit sous le vide, se colore en vert par formation d'oxyde de chrome aux dépens du chrome et de l'oxygène du métal; le résultat est le même si le recuit a lieu dans une atmosphère d'argon impur. Ainsi, sous faible pression partielle d'oxygène, l'oxyde qui tend à dominer est celui du métal le plus oxydable, en l'espèce le chrome.

Dès la température ordinaire, les ferronickels chromés sont recouverts d'une pellicule protectrice, variable selon la manière dont on a usiné et nettoyé l'échantillon. Cette première pellicule oppose un obstacle à l'action chimique de l'air chaud quand l'échantillon est introduit dans le four. La courbe (Δm , t) s'élève d'abord lentement, puis il se produit une accélération au delà de laquelle on observe parfois une allure parabolique.

Tel est le cas, par exemple, pour un ferronickel chromé relativement riche en nickel: 35 0/0, et pauvre en chrome: 10 0/0 (fig. 7). Les échantillons identiques

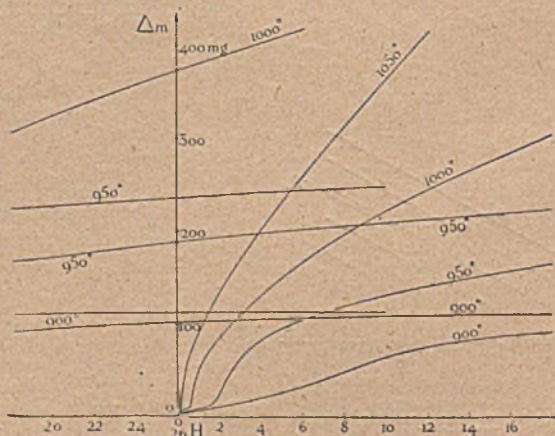


FIG. 7. — Courbes « oxydation-temps » d'un ferronickel chromé à 35 0/0 Ni et 10 0/0 Cr, enregistrées à différentes températures.

provenaient d'une feuille de 0,5 mm d'épaisseur, laminée à froid, nettoyée au papier emeri fin, et dégraissée à l'éther. On voit la double inflexion rétrograder vers l'origine au fur et à mesure que la température s'élève. La pellicule finale, relativement riche en nickel et pauvre en chrome, demeure assez perméable à l'oxygène pour

permettre la diffusion : c'est pourquoi les courbes affectent une allure parabolique une fois franchie la singularité initiale.

Si l'alliage est riche en chrome et pauvre en nickel, la couche d'oxyde devient rapidement quasi imperméable, et la vitesse d'oxydation diminue bien plus vite que ne le voudrait la loi parabolique. Ainsi, après 20 heures de chauffe à 1000° dans l'air, la courbe d'un alliage inoxyidable du type 18/8 (fig. 8) se confond presque avec une horizontale. La transformation de la pellicule initiale ne paraît pas s'effectuer en tous les points à la fois.

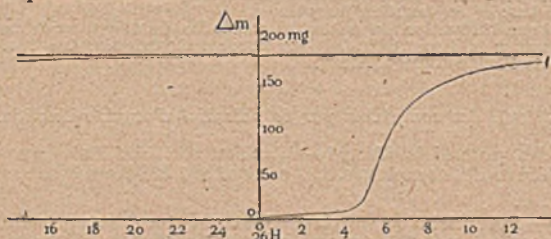


FIG. 8. — Courbe « oxydation-temps » d'un alliage inoxyidable 18/8 enregistrée à 1000°

Si tel est le rôle de la première pellicule, on peut prévoir que la *préparation de la surface et l'allure de la chauffe* jouent des rôles essentiels dans la marche de l'oxydation sèche. Les trois courbes de la figure 9 le montrent clairement. Elles ont été obtenues avec des fils d'un alliage à 20 0/0 Ni et 20 0/0 Cr étudiés à 1050° à l'air.

La courbe 1 concerne des fils nettoyés au papier émeri fin, dégraissés au trichloroéthylène, et introduits dans le four chaud. Les fils auxquels correspond la courbe 3 ont subi la même préparation, mais ils ont été introduits dans le four froid et chauffés progressivement. Enfin, les fils qui ont donné la courbe 2 ont été décapés dans l'acide chlorhydrique pur à 60°, soigneusement rincés, séchés et introduits dans le four chaud.

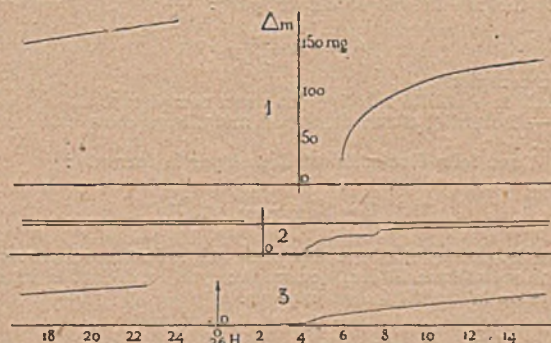


FIG. 9. — Courbe « oxydation-temps » enregistrée à 1050° avec des fils d'alliages à 20 0/0 Ni et 20 0/0 Cr, ayant subi des préparations différentes ou chauffés à des allures différentes

L'extrême discordance de ces trois courbes souligne la complexité des phénomènes : l'oxydation par tranches plates s'ajoute en effet à la pénétration d'oxygène par les joints des grains, et de toute évidence cette dernière action dépend beaucoup du mode de décapage.

De longues recherches sont encore nécessaires pour éclairer le difficile et important problème de la formation d'une pellicule protectrice à la surface des alliages inoxydables au nickel et au chrome : le programme de ces essais est tracé, et nous espérons que la thermobalance, qui s'est révélée un appareil sensible, fidèle et pratique, nous permettra de le mener à bien.

(1) PORTÉVIN, PRETET et JOLIVET, *Revue de métallurgie*, 1934, p. 101. « Méthodes d'études de la corrosion des métaux et alliages par les gaz à température élevée et leurs applications ». On trouvera à la fin de ce mémoire (p. 235) une bibliographie très complète de la corrosion sèche.

(2) G. VALENSI, « Cinétique de l'oxydation des fils métalliques ». *C. R.*, 1935, 201, 602.

(3) A. KRUPKOWSKI et J. JASZCZUROWSKI, « Vitesse d'oxydation des métaux à température élevée ». Congrès international des Mines, de la Métallurgie et de la Géologie appliquée Paris, octobre 1935.

N° 10. — Sur la nature du potentiel d'oxydo-réduction dans les solutions complexes. Cas du système ferricyanure-ferrocyanure; par Mlle Denise BÉZIER (19.5.43).

Il est montré dans cette étude que le potentiel d'une solution de ferricyanure n'est pas relié, ainsi qu'on le pense généralement, à la concentration des ions ferriques présents dans la solution; il est d'ailleurs vraisemblable qu'une solution de ferricyanure ne contient pas d'ions ferriques en équilibre avec les ions complexes.

Les courbes du potentiel d'oxydo-réduction du ferricyanure, du ferrocyanure, et de leur mélange ont été tracées en fonction du pH.

Il est montré que l'élévation du potentiel constatée en milieu acide ne peut pas être attribuée seulement à la disparition des ions ferrocyanhydriques, due à la faiblesse de la dernière acidité de l'acide correspondant.

L'étude des complexes par le potentiel d'oxydo-réduction.

La mesure des potentiels d'oxydo-réduction a été utilisée par de nombreux auteurs pour l'étude des complexes. Les cas qui ont été étudiés se ramènent à deux types :

Premier cas. — Potentiel d'une électrode inattaquable dans une solution contenant deux ions d'un même métal à des valences différentes.

On sait que ce potentiel est donné par la formule :

$$(1) \quad E = E_0 + \frac{0,06}{n} \log. \frac{[Me^{(n+x)+}]}{[Me^{x+}]}$$

Où $[Me^{(n+x)+}]$ et $[Me^{x+}]$ représentent les concentrations des deux ions dont les valences sont respectivement $n+x$ et x . (Pour être rigoureusement exacte, la formule devrait comporter les activités des ions au lieu de leurs concentrations, mais en première approximation, nous pouvons conserver la forme ci-dessus.)

Si on mesure la valeur du potentiel d'une solution contenant les deux ions à des concentrations connues, puis qu'on mesure la nouvelle valeur du potentiel dans une solution contenant les ions à l'état de complexes, on pourra déduire de cette deuxième mesure la valeur du rapport :

$$\frac{[Me^{(n+x)+}]}{[Me^{x+}]}$$

dans la solution complexe.

D'où on déduit la stabilité relative des deux complexes.

Second cas. — Potentiel d'une électrode métallique dans une solution des ions du même métal.

Le potentiel d'une telle électrode est donné par la formule :

$$(2) \quad E = E_0 + \frac{0,06}{n} \log. [Me^{n+}]$$

Si on mesure le potentiel d'une électrode du métal voulu dans une solution qui contient l'ion métallique à l'état de complexe, on en déduit la valeur de $[Me^{n+}]$, d'où une mesure de la stabilité du complexe.

Critique de ces méthodes.

1° Dans le premier cas, on ne détermine que la stabilité relative des deux complexes, ce qui est beaucoup moins important que de connaître leurs stabilités absolues. Des auteurs admettent parfois que l'un des deux ions ne donne pas de complexe, ce qui permet de calculer la stabilité de celui de l'autre ion. Cette façon de faire est arbitraire, car il est difficile de prouver qu'un certain ion n'est pas engagé dans un complexe, même peu stable;

2° Dans les deux cas, les méthodes utilisées reposent sur deux hypothèses, que de nombreux auteurs paraissent considérer comme évidentes, alors que notre but sera de montrer qu'elles sont inexactes, au moins dans certains cas. Ces hypothèses sont les suivantes :

a) Tout complexe est partiellement dissocié en ses ions composants. Par exemple, une solution d'argentocyanure contient des ions $[Ag(CN)_2]^-$ dont un certain nombre est dissocié suivant :



b) Seuls, les ions métalliques simples sont capables d'agir dans l'établissement du potentiel. Ainsi, dans la solution d'argentocyanure, le potentiel sera déterminé

uniquement par les ions Ag^+ , qui, d'après l'hypothèse précédente, sont toujours présents, si faible que soit leur concentration; et les ions complexes n'ont aucune action sur le potentiel. Cette idée a été exprimée par Peters (1) dans son célèbre mémoire sur le potentiel des solutions fer ferreux-fer ferrique, mais sans qu'il en donne de preuve expérimentale. Depuis, elle a été reprise par de nombreux auteurs, d'autant plus facilement qu'elle est commode, et qu'elle permet d'expliquer qualitativement un assez grand nombre de résultats.

Cependant, quelques auteurs, parmi lesquels nous citerons surtout Haber (2) ont mis en doute que le potentiel des solutions de complexes très stables corresponde réellement à la concentration des ions métalliques libres dans la solution et même que ces solutions contiennent des ions métalliques libres. Haber a montré, dans le cas d'une solution d'argentocyanure, dont on mesure le potentiel au moyen d'une électrode d'argent, que la valeur trouvée pour le potentiel correspond à une concentration en ions argent si faible qu'elle n'a plus aucune signification physique.

Si nous envisageons une solution d'un ion métallique, engagé dans une combinaison complexe, nous trouvons, pour le potentiel de cette solution, trois cas possibles. (Il restera ensuite à déterminer expérimentalement s'ils se rencontrent tous dans la pratique.) Ces trois cas sont les suivants :

1° L'ion complexe, partiellement dissocié, est en équilibre avec l'ion métallique simple. Ce dernier seul intervient dans l'établissement du potentiel, qui est donc donné par une formule telle que (1) ou (2);

2° L'ion complexe est de même en équilibre avec l'ion simple, mais le potentiel indiqué par l'électrode n'est plus celui de l'ion simple; c'est celui d'un nouveau système oxydant, ou réducteur, qui n'est autre que le complexe lui-même. On conçoit que, dans certains cas, lorsque le complexe et l'ion métallique simple sont tous deux présents à des concentrations notables, le potentiel pourra être influencé par les deux à la fois, et par conséquent ne s'exprimera plus par une loi simple, en fonction seulement de la concentration de l'un ou l'autre ion;

3° L'ion complexe est parfaitement stable, il n'est pas en équilibre avec les ions simples qui le composent. Alors, dans une solution qui contiendra ce système à l'état pur, le potentiel sera naturellement celui du système entièrement indépendant que constitue ce complexe, et il n'aura aucune relation avec le potentiel des solutions du métal qui constitue l'atome central du dit complexe.

De ces trois cas, le premier est seul envisagé lorsqu'on raisonne de la manière classique que nous avons exposée au début de ce paragraphe. Nous pensons avoir rencontré du deuxième cas des exemples que nous étudierons plus tard. Enfin, nous allons montrer dans l'étude qui suit que le troisième cas est illustré par l'exemple du ferricyanure.

L'étude des sels ferriques et de leurs complexes au moyen des potentiels séparés.

Nous avons montré dans une précédente publication (3) qu'une solution de fer ferrique contenant suffisamment peu de fer ferreux, possède un potentiel d'oxydo-réduction bien défini, reproductible, et qui ne dépend pas de la proportion du fer ferreux présent, s'il en est. Il est donc incorrect de dire, comme on le fait souvent, qu'une solution ferrique peut prendre un potentiel aussi élevé que l'on veut, à condition que l'on rende assez faible, la quantité de fer ferreux qu'elle contient; nos expériences ont prouvé, au contraire, que le potentiel d'une solution ferrique ne peut s'élever au-dessus d'une certaine valeur, que nous appellerons potentiel séparé de la solution ferrique, et qui ne dépend que de la concentration, ou plutôt de l'activité, de l'ion ferrique dans la solution. Ce potentiel séparé est donc, pour une concentration donnée, une constante caractéristique du système du fer ferrique, au même titre que le potentiel normal l'est pour le système fer ferreux-fer ferrique.

L'expression du potentiel séparé du fer ferrique est :

$$(3) \quad E = E_0 + 0,06 \log.[\text{Fe}^{+++}] \quad \text{où } E_0 = 1,01 \text{ v}$$

(Dans tout cet article, les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.)

Si nous considérons une certaine solution ferrique, nous constatons que le pH de précipitation de l'hydroxyde ferrique est d'autant plus acide que la solution est plus concentrée, et qu'il varie linéairement avec le \log . de la concentration. Donc, d'après la formule (3), ce pH varie linéairement avec le potentiel de la solution. Si nous considérons deux axes de coordonnées, dans un plan, l'un d'eux figurant les potentiels, l'autre, les pH (voir figure), nous pouvons, à toute solution ferrique, faire correspondre un point de ce plan; en particulier, si nous considérons une solution à l'état de précipitation commençante, le lieu des points représentatifs de telles solutions est une droite, que nous appellerons droite de précipitation de

l'hydroxyde. Tous les points situés au-dessous de cette droite correspondent à des solutions dont le pH est inférieur à leur pH de précipitation; au contraire, tous les points situés au-dessus de cette droite correspondraient à des solutions dont le pH serait supérieur à leur pH de précipitation, c'est dire que de telles solutions ne peuvent pas exister dans la réalité. Donc, si nous considérons une solution ferrique, elle est toujours représentée, dans le plan que nous venons de définir, par un point situé au-dessous de la droite de précipitation. Si nous faisons croître progressivement le pH de cette solution, le potentiel reste constant, puisqu'il ne dépend que de la concentration en ion ferrique; le point figuratif décrit donc une parallèle à l'axe des pH . Puis, au moment où cette droite rejoint la droite de précipitation, la précipitation de l'hydroxyde commence; la concentration des ions ferriques diminue alors, donc le potentiel décroît, et, comme à chaque instant la solution est saturée par rapport aux ions ferriques, le point figuratif de l'état de la solution décrit la portion de la droite de précipitation qui se trouve au-dessous du point de rencontre des deux droites. Toutes ces considérations sont parfaitement vérifiées par l'expérience.

Prenons maintenant une solution dans laquelle l'ion ferrique est, au moins partiellement, à l'état de complexe. D'après la conception classique que nous avons exposée plus haut, la solution aurait un certain potentiel, qui serait déterminé uniquement par la concentration des ions ferriques présents en solution, à la faveur de la dissociation partielle du complexe. S'il en est ainsi, tout ce que nous venons de dire à propos des solutions ferriques doit s'appliquer à cette solution; et en particulier, si nous faisons varier son pH , nous devons avoir la précipitation à partir du moment où la courbe figurative de l'état de ce système rejoint la droite de précipitation. A partir de ce moment, la courbe représentative doit se confondre avec la droite de précipitation. Mais s'il arrive, au contraire, que la courbe figurative du système considéré coupe la droite de précipitation pour se continuer au-dessus de celle-ci, on peut alors affirmer que le potentiel qu'on mesure n'est pas celui des ions ferriques présents en solution. En effet, la valeur obtenue pour le potentiel devrait correspondre à une certaine concentration c_0 en ion ferrique, donc à un certain pH de précipitation pH_0 . Le fait que le pH de précipitation réel est plus élevé que pH_0 , prouve que la concentration des ions ferriques est en réalité plus faible que la valeur du potentiel semblerait l'indiquer. On peut concevoir que, dans d'autres cas, la précipitation aurait lieu avant que la courbe figurative ait rencontré la droite de précipitation, cela signifierait alors que la concentration en ion ferrique est plus élevée que ne l'indique la valeur du potentiel. Dans les deux cas, la conclusion est la même, savoir que le potentiel mesuré n'est pas celui de l'ion ferrique, mais bien celui du complexe présent. Nous n'avons pas rencontré encore d'exemple du second cas; par contre, nous allons montrer que le cas du ferricyanure illustre le premier avec la plus grande netteté.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous avons étudié, en fonction du pH , le potentiel du ferricyanure, afin d'illustrer les considérations précédentes. Nous nous sommes demandé si on peut considérer que ce complexe est en équilibre avec les ions simples qui le composent, suivant :



ou bien s'il doit être considéré comme parfaitement stable.

Accessoirement, nous avons complété ce travail par l'étude des potentiels du ferrocyanure, et du mélange ferricyanure-ferrocyanure; et nous avons examiné la question de savoir si la notion de potentiel séparé s'applique au ferricyanure et au ferrocyanure.

1° Courbes du potentiel en fonction du pH .

Nous avons déterminé en fonction du pH les potentiels des solutions suivantes :

Ferricyanure de potassium M/10;

Ferrocyanure de potassium M/10;

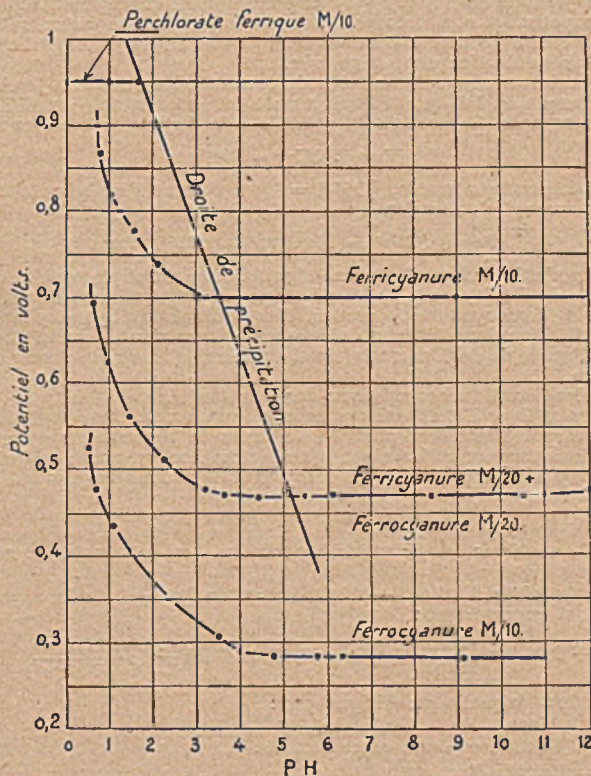
Ferricyanure M/20 + ferrocyanure M/20.

Les résultats sont donnés sur la figure, où nous avons aussi fait figurer la droite de précipitation de l'hydroxyde ferrique, et, à titre d'exemple, la courbe du potentiel d'une solution de perchlorate ferrique M/10.

La détermination des pH et des potentiels est faite suivant la technique que nous avons décrite dans notre précédent mémoire (3).

En ce qui concerne les solutions de ferricyanure et de ferrocyanure purs, les

mesures ont présenté quelque difficulté. Des résultats reproductibles n'étaient obtenus qu'à condition de nettoyer souvent l'électrode de platine au papier abrasif et de faire la mesure peu de temps après avoir plongé l'électrode dans la solution.



2° Le potentiel des solutions de ferricyanure est-il donné par les ions ferriques présents.

Considérons sur la figure les positions respectives de la droite de précipitation de l'hydroxyde ferrique, et de la courbe du potentiel du ferricyanure en fonction du pH. Nous constatons qu'elles se coupent, la courbe du ferricyanure passant au-dessus de la droite de précipitation à un pH égal à 3,5 environ. Ceci prouve que le potentiel de la solution de ferricyanure n'est pas celui des ions ferriques présents en solution, s'il en est, mais bien celui d'un système entièrement différent, qui est le ferricyanure lui-même. En effet, le potentiel de 0,70 v que nous trouvons pour la solution de ferricyanure correspondrait à un complexe assez peu stable, laissant en solution des ions ferriques à la concentration 10^{-6} ion g/l environ, et qui serait détruit par précipitation de l'hydroxyde ferrique dès pH 3,5. Ou bien encore le ferricyanure étant stable jusqu'à un pH très alcalin, il laisse en solution des ions ferriques à une concentration extrêmement faible, et par conséquent son potentiel devrait être très bas.

3° Les ferricyanure et ferrocyanure sont-ils en équilibre avec leurs ions simples.

Les ions qui peuvent se trouver en équilibre avec les ions ferri- et ferrocyanure sont : Fe^{+++} , Fe^{++} et CN^- .

En milieu alcalin, les ions Fe^{+++} et Fe^{++} tendent à se combiner aux ions OH^- , pour donner des précipités d'hydroxydes. En milieu acide, les ions CN^- tendent à se combiner aux ions H^+ pour donner des molécules d'acide cyanhydrique. Donc, si ces deux complexes sont en équilibre avec les ions simples qui les composent, il est possible qu'on arrive à se placer en milieu assez acide, ou assez alcalin pour

que les ions disparaissent par l'une ou l'autre de ces réactions, ce qui entraînerait la destruction du complexe.

Or, l'expérience montre que le ferri- et le ferrocyanure n'ont encore subi aucune décomposition appréciable en milieu de soude 10 N et en milieu d'acide 5 N. En effet, dans le premier cas, on ne voit ni précipité, ni changement d'aspect de la solution et le potentiel a, à très peu près, la même valeur qu'en milieu neutre; dans le second cas, la recherche des ions ferriques au sulfocyanure, et celle des ions ferreux à l'o-phénantroline sont négatives.

Cherchons maintenant quelle doit être la concentration des ions ferriques libres, pour rendre compte du fait que le ferricyanure est encore stable en milieu de soude normale, par exemple. Le produit de solubilité de l'hydroxyde est environ :

$$[\text{Fe}^{+++}].[\text{OH}^-]^3 = 10^{-37}$$

En milieu de soude normale, $[\text{OH}^-] = 1$, et comme l'hydroxyde ferrique ne précipite pas encore, c'est qu'on a :

$$[\text{Fe}^{+++}] < 10^{-37} = 1 \text{ ion vrai dans } 10^{14} \text{ litres}$$

Cette valeur n'a évidemment aucune signification physique, cela revient à dire que la solution de ferricyanure ne contient pas d'ions ferriques libres.

Dans le cas du ferrocyanure, le produit de solubilité de l'hydroxyde étant beaucoup moins faible (environ 10^{-14}), on n'arrive pas à un résultat aussi absurde, mais étant donnée l'analogie des deux sels, il est vraisemblable qu'il se comporte comme le ferricyanure.

Ces conclusions sont en accord avec des travaux récents, faits par la méthode des indicateurs radioactifs, et qui ont montré qu'au sein d'une solution, il n'y a pas échange entre des ions ferriques et les atomes de fer du ferricyanure, non plus qu'entre des ions ferreux et les atomes de fer du ferrocyanure; ce qui revient à dire qu'il n'y a pas équilibre entre ces complexes et les ions simples qui leur correspondent (9).

4° Peut-on obtenir les potentiels séparés du ferri- et du ferrocyanure.

a) *Etude de la loi de dilution.* — Un mélange de ferri- et de ferrocyanure a un potentiel qui est exprimé par :

$$(4) E = E_0 + 0,06 \log. \frac{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{---})}{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{----})} = E_0 + 0,06 \log \frac{f_i}{f_o} \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}]}$$

Expression dans laquelle on désigne par :

$(\text{Fe}(\text{CN})_6^{---})$ et $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{----})$ les activités des deux ions.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}]$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}]$ leurs concentrations.

f_i et f_o leurs coefficients d'activité.

Nous pouvons convenir de conserver constant le rapport des concentrations, d'où :

$$(5) E = C + 0,06 \log. \frac{f_i}{f_o}$$

Lorsqu'on dilue une telle solution, f_i et f_o varient, et la loi de Debye et Hückel permet de prévoir dans quel sens varie le potentiel, au moins pour les solutions pas trop concentrées. En effet, d'après la formule connue, on a, à la limite :

$$-\log. f = 0,5 Z^2 \sqrt{\mu}$$

où z est la valence de l'ion considéré, et μ la force ionique de la solution.

Donc, lorsque la dilution augmente, f croît d'autant plus vite que la valence est plus élevée; dans le cas de l'équation (5), E décroît lorsque la dilution augmente. C'est bien ce que montre l'expérience de nombreux auteurs, que nous avons aisément contrôlée.

Considérons maintenant des solutions de ferri- et de ferrocyanure aussi pures que possible. De deux choses l'une; ou bien leur potentiel est toujours donné par la formule (4), ainsi que le veut la théorie classique et alors le potentiel de toutes deux doit décroître par dilution; ou bien on peut séparer leurs potentiels, c'est-à-dire que l'ion présent en très faible quantité cesse d'agir sur le potentiel, comme c'est le cas pour l'ion ferreux dans les solutions ferriques pratiquement pures. Dans ce second cas, les potentiels des deux solutions s'exprimeraient respectivement par :

$$(6) E = E_i + 0,06 \log. (\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}) = E_i + 0,06 \log. f_i \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}]}$$

$$(7) E = E_o - 0,06 \log. (\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}) = E_o - 0,06 \log. f_o \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}]}$$

Dans les deux cas l'effet dû à la variation de f est petit devant celui qui est dû à la variation de la concentration. Donc, dans le cas du ferricyanure, le potentiel doit décroître par dilution; et il doit croître dans le cas du ferrocyanure.

Les résultats que nous avons obtenus expérimentalement sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, où c désigne la concentration du sel dans les deux premiers cas, et la concentration totale dans le cas du mélange équimoléculaire :

c ions g./litre	Ferri	E volts Ferro	Ferri + Ferro
0,1	0,70	0,29	0,47
0,01	0,60	0,32	0,48
0,001	0,55	0,38	0,42
0,0001	—	0,44	—

Dans le cas du ferrocyanure, on voit que la loi (7) est suivie d'une manière très satisfaisante; donc dans les solutions pures de ferrocyanure le potentiel est indépendant de la concentration du ferricyanure qui pourrait être présent. Dans le cas du ferricyanure, au contraire, il est impossible de conclure d'une façon certaine, puisque le sens de variation du potentiel avec la dilution est toujours le même, que la solution suive la loi (4) ou la loi (6).

b) *Etude de l'élévation de potentiel en milieu acide.* — On voit sur la figure que les potentiels s'élèvent notablement en milieu acide; c'est d'ailleurs un fait bien connu. Il a été signalé en premier par Fredenhagen (4), mais c'est Kolthoff (6) qui en a donné le premier une explication vraisemblable, en l'attribuant à la disparition des ions ferrocyanhydriques, qui se recombineraient aux ions H^+ , suivant :



Nous avons tracé les courbes de titrage des solutions de ferri- et de ferrocyanure par une solution d'acide fort, et nous avons trouvé les résultats déjà connus, savoir que l'acide ferricyanhydrique est fort (8) et que l'acide ferrocyanhydrique est faible, au moins par sa quatrième acidité.

Nous avons pu calculer la quatrième constante d'acidité de cet acide par la méthode simple suivante : si, à une solution contenant c ions g de ferrocyanure, on ajoute une quantité d'un acide fort correspondant à x ions g d'hydrogène; pratiquement tous les ions H^+ introduits se combinent à des ions ferrocyanure pour donner des ions $HFe(CN)_6^{3-}$; on connaît donc les concentrations suivantes :

$$[HFe(CN)_6^{3-}] = x \quad [Fe(CN)_6^{4-}] = c - x$$

D'autre part, la concentration des ions H^+ a été déterminée par mesure du pH à l'électrode de verre. On a donc tous les éléments voulus pour calculer la constante d'acidité :

$$(8) \quad \frac{[Fe(CN)_6^{4-}] \cdot [H^+]}{[HFe(CN)_6^{3-}]} = K$$

Nous avons trouvé ainsi des valeurs de K comprises entre 6.10^{-4} et 12.10^{-4} ; alors que Kolthoff (6) par la même méthode (mais en déterminant les pH colorimétriquement) avait trouvé des valeurs comprises entre 6.10^{-4} et 10.10^{-4} . Ces valeurs ne sont évidemment qu'approchées, puisqu'on a considéré les concentrations des ions au lieu de leurs activités.

Quoiqu'il en soit, nous voyons que la disparition des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ peut expliquer qualitativement l'élévation du potentiel en milieu acide, encore faut-il admettre que les ions $Fe(CN)_6^{4-}$ ont une action sur le potentiel, et que les ions $HFe(CN)_6^{3-}$ n'en ont aucune, ce qui ne nous apparaît pas comme évident. Mais, même en admettant ceci, nous allons montrer que l'élévation du potentiel des solutions contenant du ferrocyanure, en milieu acide, est trop grande pour pouvoir être expliquée seulement par cet effet.

1° En effet, admettons que le potentiel de la solution considérée est donné par :

$$E = E_0 + 0,06 \log. \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

Pour une solution donnée, la concentration du ferricyanure est une constante, d'où :

$$E = C - 0,06 \log. [Fe(CN)_6^{4-}]$$

En remplaçant $[Fe(CN)_6^{4-}]$ par sa valeur tirée de la relation (8); et en remarquant que $[HFe(CN)_6^{3-}]$ est pratiquement constant lorsque le milieu est assez acide, on a :

$$E = C' + 0,06 \log. [H^+] = C' - 0,06 \text{ pH}$$

La courbe du potentiel en fonction du pH devrait donc suivre cette loi; or, on constate que le potentiel s'élève beaucoup plus rapidement qu'elle ne le prévoit. On a donné pour rendre compte du phénomène les formules empiriques suivantes :

$$E = E_0 + 0,06 \log_10 [H^+]^2 \quad (\text{E. Müller}) \quad (5)$$

$$E = E_0 + 0,06 \log_10 [H^+]^{2,22} \quad (\text{Kolthoff}) \quad (6)$$

Kolthoff (7) ne s'en est pas moins servi du phénomène de l'élévation de potentiel en milieu acide pour calculer la constante de l'acide ferrocyanhydrique. Il est évident d'après ce que nous venons de dire, que la valeur trouvée ne saurait être une constante que dans un domaine de pH très restreint. Kolthoff, en effet, n'a calculé de valeurs qu'entre les pH 2,2 et 3,9; encore ne sont-elles constantes qu'entre 3,4 et 3,9. De plus, la valeur qu'il trouve, $5,7 \cdot 10^{-8}$ est en désaccord avec les valeurs trouvées par la méthode du titrage acidimétrique; or, c'est cette dernière qui est certainement la plus sûre, puisqu'elle ne fait appel à aucune espèce d'hypothèse.

2° D'autre part, si nous considérons les trois courbes de la figure, nous voyons que celle qui se rapporte au ferrocyanure pur s'élève au-dessus du niveau de celle du mélange équimoléculaire, et que cette dernière à son tour s'élève au niveau de la courbe du ferricyanure pur. Cela signifierait, dans le premier cas par exemple, qu'il a disparu tant d'ions ferrocyanure, que leur concentration est devenue notablement plus faible que celle des ions ferricyanure présents, alors que la solution est pratiquement exempte de ces derniers. On ne s'expliquerait pas, dans ce cas, que des ions présents à de si faibles concentrations puissent encore donner un potentiel bien défini.

Remarquons d'ailleurs que, s'il en était ainsi, on devrait cesser d'obtenir les réactions de l'ion ferrocyanhydrique, puisque la recombinaison de cet ion avec les ions H^+ devrait détruire les complexes et composés insolubles formés en milieu neutre. Or, il n'en est rien; la formation de bleu de Prusse, par exemple, est obtenue en milieu très acide avec exactement la même intensité qu'en milieu neutre. Ainsi, une solution de ferrocyanure M/10, en milieu acide concentré, a un potentiel de 0,55 v, ce qui correspondrait à une concentration en ions ferrocyanhydriques inférieure à 10^{-8} ; avec une solution ferrique M/1000, on obtient une coloration bleue très nette, alors que la même solution ferrique, avec une solution de ferrocyanure diluée à la concentration 10^{-4} , ne donne aucune coloration.

En résumé, il est vraisemblable que la recombinaison de l'acide ferrocyanhydrique ne peut pas suffire à expliquer seule l'élévation de potentiel des solutions de ferrocyanure en milieu acide.

Mais d'autre part, de l'identité d'allure entre les trois courbes, il ressort que la solution pratiquement pure de ferricyanure se comporte comme si elle contenait encore assez de ferrocyanure pour que celui-ci influe sur le potentiel.

c) *Influence d'un excès d'ions ferriques sur le potentiel des solutions de ferricyanure.* — Lorsqu'on ajoute des ions ferriques à une solution de ferricyanure, on constate que le potentiel devient très élevé. Nous donnons ici quelques résultats, relatifs à une solution de ferricyanure de concentration 0,1 mol. g/l, contenant du fer ferrique à la concentration c . Il faut remarquer que le pH est rendu plus acide par l'addition de la solution ferrique, de sorte qu'une partie, mais une faible partie seulement de l'élévation de potentiel, doit être attribuée à l'abaissement du pH.

c ions g/l	pH	E volts
0	5,4	0,70
10^{-4}	4,15	0,81
10^{-3}	3,4	0,91
10^{-2}	2,7	0,98
0,05	2,2	1,09

L'explication, qui semble la plus naturelle, de ce fait, est que le peu de ferrocyanure présent disparaît à l'état de ferrocyanure ferrique, ce qui se traduit par une élévation du potentiel.

d) *Conclusion.* — Des différents phénomènes étudiés, il ressort que le ferrocyanure peut vraisemblablement être obtenu assez pur pour qu'on puisse avoir un potentiel séparé de cet ion. Dans le cas du ferricyanure, il semble que le ferrocyanure continue à influencer, puisque l'intervention des facteurs qui pourraient diminuer sa concentration (abaissement du pH, addition d'ions ferriques) a pour effet d'élever le potentiel.

Ceci n'est d'ailleurs pas étonnant, car on sait que le ferricyanure et le ferrocyanure se transforment aisément l'un dans l'autre, même sans autre action que celle de l'oxygène de l'air, et des ions de l'eau. On a, par exemple, la réaction :



Donc, même si, par cristallisation, on obtient un ferricyanure très pur, il pourra, sitôt mis en solution, donner du ferrocyanure en quantité suffisante pour influencer sur le potentiel.

Mais ceci n'influe en rien sur la conclusion que nous avons tirée des positions relatives de la courbe du potentiel du ferricyanure, et de la droite de précipitation de l'hydroxyde ferrique. En effet, le ferrocyanure présent dans la solution, s'il y en a, a pour effet d'abaisser le potentiel; la véritable courbe du potentiel du ferricyanure pur serait alors au-dessus de celle que nous donnons, elle couperait donc la droite de précipitation de l'hydroxyde à un pH encore plus bas que 3,5, ce qui ne fait que renforcer les conclusions auxquelles nous sommes arrivée.

Sur l'étude des complexes par le potentiel d'oxydo-réduction: (1) R. PETERS, *Z. phys. Chem.*, 1898, 26, 193. — Voir encore entre autres: J. F. SPENCER et R. ABEGG, *Z. anorg. Chem.*, 1905, 44, 379; S. LABENDZINSKI et R. ABEGG, *Z. Elektroch.*, 1904, 10, 77; L. MICHAELIS et E. FRIEDHEIM, *Journ. biol. Chem.*, 1931, 91, 343.

Sur le potentiel des complexes très-stables: (2) F. HABER, *Z. Elektroch.*, 1904, 10, 433 et 773; G. BODLANDER, *Z. Elektroch.*, 1904, 10, 604; R. ABEGG, *Z. Elektroch.*, 1904, 10, 607; S. GLASSTONE, *J. chem. Soc. London*, 1929, p. 690.

Sur le potentiel des solutions ferriques pures: (3) D. BÉZIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1943 [5], 10, 329,

Sur le potentiel du système ferri-ferrocyanure: SCHAUM, *Z. Elektroch.*, 1899, 5, 316; (4) C. FREDENHAGEN, *Z. anorg. Chem.*, 1902, 29, 396; K. SCHAUM et R. v. der LINDE, *Z. Elektroch.*, 1903, 9, 407; E. P. SCHOCH, *J. am. chem. Soc.*, 1904, 26, 1422; G. N. LEWIS et L. W. SARGENT, *J. am. chem. Soc.*, 1909, 31, 355. — (5) E. MULLER, *Z. phys. Chem.*, 1914, 88, 46; E. P. SCHOCH et W. A. FELSING, *J. am. chem. Soc.*, 1916, 38, 1928; G. A. LINHART, *J. Am. chem. Soc.*, 1917, 39, 615. — (6) I. M. KOLTHOFF, *Z. anorg. Chem.*, 1920, 110, 143; K. MASAKI et T. IKKATAI, *J. chem. Soc. Japan*, 1932, 7, 236 — (7) I. M. KOLTHOFF et W. J. TOMSICEK, *J. phys. Chem.*, 1935, 39, 945 et 955.

Sur le titrage acidimétrique du ferricyanure: (8) J. BRIGANDO, *C. R.*, 1939, 208, 197. Sur les indicateurs radioactifs: (9) S. RUBEN, G. SEABORG, J. KENNEDY, *J. Applied Research.*, 1941, 12, 308.

(Laboratoire de Chimie générale
de l'École de Physique et Chimie industrielles).

N° 11. — Quelques aspects de la chimie des halogènes radioactifs artificiels; par Pierre SUE et Jacqueline BEYDON (11.5.43).

Des composés du radiobrome et du radioiode ont été traités chimiquement pour être utilisés en physique et en biologie.

Sur de faibles quantités de substance, et en des temps très courts Br^*Ag a été transformé en Br^*Na , et la synthèse de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^*$ fut faite selon la réaction:



Pour 1 mgr quantité minimum de brome utilisée, la synthèse prend 40 minutes.

Avec le radioiode, I^*Ag et I^*Pd furent transformés en sels de sodium. L'iodure d'éthyle a été préparé à partir du radioiode et d'alcool en présence de phosphore.

Les radioéléments préparés artificiellement doivent le plus souvent être traités chimiquement pour être utilisés, et, l'un de nous (1) a déjà donné quelques détails sur les opérations que l'on pouvait réaliser avec le radioiode $^{128}_{53}\text{I}^*$ et le radioarsenic $^{76}_{33}\text{As}^*$. Nous voudrions indiquer dans cet article les essais que nous avons effectués sur le radiobrome et le radioiode en vue de préparer des composés utilisables en biologie et en physique.

Les opérations chimiques faites avec les radioéléments artificiels nécessitent souvent une adaptation des réactions classiques sur les éléments inactifs. C'est ainsi que nous avons été amenés à faire la synthèse de BrC_2H_5 , à partir de faibles quantités de BrAg . A ces difficultés tenant à la nature du produit de départ et à sa faible masse, s'ajoute le temps limité pour la synthèse, la période du radiobrome étant de 18 minutes.

D'une manière générale, les traitements chimiques des radioéléments à période courte doivent être envisagés sous les trois aspects suivants:

Nature du produit à transformer.

Faibles quantités des corps réagissants.

Facteur temps.

Ajoutons que les composés à obtenir doivent satisfaire à certaines conditions, ce qui limite le choix. Un produit destiné à la biologie devra, en général, être soluble, stable et non toxique. Pour les recherches physiques il ne devra pas être associé à un élément lourd qui absorberait trop son rayonnement.

Les radioéléments utilisés dans ce travail ont été obtenus avec le cyclotron du Collège de France.

Traitements chimiques sur les composés du radiobrome.

1° *Transformation de Br*Ag en Br*Na.* — Le radiobrome Br^* peut être obtenu en irradiant par des neutrons lents des composés organiques tels que $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$. Libéré dans la réaction nucléaire (n, γ) il est extrait soit par l'eau, SO_2 , etc., puis précipité en BrAg . Signalons que la méthode employée pour l'iode (1) consistant à traiter IC_2H_5 irradié par SH_2 , ayant l'avantage de donner IH puis INa par neutralisation, peut être employée avec le brome et le chlore.

Il arrive souvent qu'au cours de travaux biologiques ou physiques, le radiobrome précipité en Br^*Ag , doit être transformé en Br^*Na .

Une des méthodes classiques consiste à effectuer la réduction par l'hydrogène vers 600° . Lu et Sugden (2) travaillant sur Br^*Ag (60 mg de Br) recueillaient BrH dans une solution de HOLi , puis faisaient le dosage selon la méthode de Volhard. La durée de l'opération était de trois heures.

En reprenant cette méthode, nous avons pu abaisser à 1 h. 30, ou 2 heures le temps des manipulations. La réduction commence au moment de la fusion de BrAg soit à 420° et elle est complète en 30 minutes à 600° . L'acide bromhydrique est dosé à la soude au fur et à mesure qu'il est libéré.

La réduction par l'hydrogène naissant est trop lente et trop compliquée car il n'est plus ensuite facile de séparer BrH de l'excès d'acide et de sel de zinc.

En remarquant que les solubilités des halogénures d'argent décroissent du chlore à l'iode, nous avons un moyen d'effectuer la double décomposition.



Le BrAg à l'état granulaire ne ralentit pas la réaction qui est complète en 10 minutes de chauffage à l'ébullition avec les quantités stœchiométriques de IK . La pesée des sels BrAg et IAg donne dans deux essais: BrAg 127,7 mgrs et 282, et IAg obtenu 160 et 353,7 soit 100,2 et 100,3 0/0.

Cette méthode, plus simple et immédiate, doit donc être préférée à celle de la réduction par l'hydrogène.

2° *Préparation de micro-quantités de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^*$.* — Ce problème a été posé à l'occasion d'études entreprises au laboratoire, par M. Berthelot sur l'isomérisie du brome radioactif. Le radiobrome donne lieu à une transformation nucléaire conduisant à la formation d'un autre radiobrome (isomérisie nucléaire). Comme il est impossible de séparer le produit initial du produit final par les méthodes chimiques habituelles, il faut faire appel au procédé Szilard et Chalmers. Le radiobrome doit donc faire partie d'une molécule où il est assez masqué. Segré-Halford et Seaborg (3) utilisèrent les premiers le radiobromure de butyl tertiaire synthétisé en saturant l'alcool butylique tertiaire par Br^*H obtenu avec Br^*Na . En même temps Don de Vault et Libby (4) séparent les isomères sur un ion BrO^- . Nous avons repris ce travail en synthétisant $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^*$. L'opération se fait facilement sur de faibles quantités et l'on évite ainsi une trop grande dilution par $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ inactif.

Dans les premiers essais la réaction entre $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SO}_3$ et BrNa fut essayée. En mettant 5 g de BrNa en solution dans l'eau, avec les quantités calculées de sulfate d'éthyle, le rendement après 2 heures de distillation à une température $< 50^\circ$ n'était que de 43 0/0.

Comme nous devons travailler rapidement sur de faibles quantités nous avons pensé effectuer une réaction de double décomposition entre BrAg et $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, basée, ici encore, sur la solubilité décroissante des halogénures d'argent.



Cette méthode qui a donné toute satisfaction permettait d'obtenir rapidement l'alcoylhalogène sans passer par BrNa .

Les premiers essais effectués par chauffage au réfrigérant ascendant, avec ou sans agitation, donnèrent pour 200 mgrs de BrAg des rendements compris entre 24 et 77 0/0; la durée du chauffage s'échelonnant de 40 minutes à 2 heures.

Nous avons pu améliorer beaucoup cette méthode au point de vue de la quantité de produit et du temps. Dans les derniers essais, il a été possible de travailler sur une masse de BrAg correspondant à 1 mgr de Br et d'effectuer toutes les opérations en 40 minutes. Dans un ballon en verre épais à long col, on introduit BrAg , un gros excès de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ et quelques gouttes d'alcool à 90° . Le tube étant scellé, le ballon est agité dans de l'eau portée à l'ébullition. En 5 à 10 minutes, la réaction est complète. Le col du ballon étant coupé, on adapte une petite colonne à distiller et l'on procède à la séparation. Le distillat est recueilli dans un tube plongeant dans un mélange réfrigérant. Dans les premiers essais faits sur des masses notables pour mesurer chimiquement les rendements de la réaction, nous trouvions pour $\text{AgBr} = 229,4$ et 100,7 mgrs: $\text{IAg} = 284,7$ et 126 mgrs ce qui correspondait à un rendement de 96,5 et 100,5 0/0.

Toutes les difficultés, ou même l'impossibilité de déterminer le rendement sur des masses de l'ordre du mg ou moins sont évitées avec la radioactivité, méthode de choix dans un tel cas. Le rendement est calculé en mesurant l'activité du Br¹⁰⁹Ag utilisé et du C₂H₅Br¹⁰⁹ préparé. Pour des quantités de brome égales à 5,9-4,5 et 1 mgr, nous séparions le Br¹⁰⁹Ag précipité d'une solution de Br¹⁰⁹Na d'activité connue, au moyen d'un tube centrifugeur à fond mobile (5). Le précipité et le filtre sont mis à réagir dans le ballon. Le C₂H₅Br¹⁰⁹ formé est entraîné par de l'éther (points d'ébullition voisins). La mesure de l'activité était faite sur le mélange C₂H₅Br¹⁰⁹ et éther, au moyen d'un vase à liquide à parois de verre de 1/10 mm d'épaisseur, dont on connaissait le coefficient d'absorption. Le rendement moyen ainsi mesuré pour les quantités de Br ci-dessus est de 45 0/0. Dans le dernier essai fait sur 1 mgr il est de 54 0/0 et il faut considérer ces valeurs comme très bonnes pour de si faibles quantités. La durée totale des opérations est de 40 minutes.

Traitement chimique sur les composés du radioiode.

1° *Transformation de I¹³¹Ag en I¹³¹Na.* — Dans les expériences avec ce radioélément, il peut également se poser le problème de la transformation rapide de IAg en iodure de sodium.

La réduction par l'hydrogène devant s'effectuer aussi lentement que pour BrAg, nous avons préféré essayer une réaction de double décomposition avec H₂S telle que :



Cette réaction étant possible car les produits de solubilités sont éloignés IAg = $1,7 \cdot 10^{-10}$, Ag₂S = 10^{-40} . Bien que l'état granulaire de IAg ait pu être une cause d'insuccès, nous avons obtenu des résultats satisfaisants.

Si l'on chauffe l'iodure avec une solution de SH₂ à l'ébullition, la transformation n'est que de ≈ 60 0/0 et il se fait une oxydation de SH₂ en SO₂H₂ qui gêne dans les titrages à la soude. En traitant l'iodure d'argent essoré sur Gooch par un excès d'une solution de SH₂, et en écrasant les grains, on obtient par dosage de IH à la soude un rendement de 95 0/0 et par pesée de Ag₂S 95,6 0/0 (moyenne sur 4 essais).

2° *Séparation de I¹³¹ d'avec Br¹⁰⁹ et transformation de I¹³¹ Pd en I¹³¹ Na.* — Cette séparation a été effectuée sur le radioiode ¹³¹I produit dans un iodure d'éthyle contenant un peu de C₂H₅Br. Le radioiode séparé en I¹³¹Pd fut transformé en sel de sodium soit pour les besoins de la biologie, soit pour éviter les absorptions des rayons β dans un élément aussi lourd que le Pd.

Dans les premiers essais nous avons essayé la double décomposition par SH₂. A froid la réaction ne se fait pas, et, à chaud elle n'est que de 40 0/0 environ. La soude devant précipiter Pd(OH)₂, n'agit que très incomplètement dans les proportions stœchiométriques. Avec l'hydrogène le traitement est assez long et nous n'avons obtenu dans un essai que 33 0/0 d'iode. Des résultats satisfaisants furent obtenus en décomposant I₂Pd par la chaleur.

L'iodure de palladium est précipité de la manière habituelle en milieu légèrement ClH, mais au lieu de chauffer au bain-marie 24 à 48 heures comme il est conseillé, nous le laissons seulement pendant 15 à 30 minutes. Dans ces conditions, nous avons trouvé que l'on précipitait environ 95 0/0. L'iodure essoré sur un creuset d'alundum est lavé pour éliminer ClH puis il est placé dans un tube où arrive de l'air comprimé. A la partie supérieure, un rodage porte un tube à dégagement dont l'extrémité plonge dans une solution de SH₂ ou ce qui est beaucoup mieux dans CCl₄ (SH₂ pouvant s'oxyder). Au début du chauffage, l'eau retenue dans les pores du creuset est éliminée, puis les vapeurs d'iode apparaissent entraînées par un lent courant d'air. L'iode dosé ensuite directement ou par extraction des solutions de CCl₄ avec H₂S donne en moyenne 90 0/0 (85-92 à 95 0/0) de la quantité utilisée (de l'ordre de 5 mgrs). La décomposition demande 13 minutes en moyenne et toute l'opération 30 à 40 minutes.

Cette méthode de séparation du radioiode des autres halogènes est simple. Elle s'effectue avec un bon rendement de 92-95 0/0, et donne I¹³¹Na en peu de temps.

3° *Synthèse de IC₂H₅ à partir de INa.* — L'iodure d'éthyle a été préparé en adaptant la méthode consistant à faire réagir l'iode sur l'alcool en présence de phosphore. La période de 25 minutes du radioiode ¹²⁷I ne permettait pas de respecter les conditions industrielles, et en particulier de laisser les produits en contact pendant 24 heures. Aussitôt le mélange effectué la synthèse était commencée.

Le radioiodure de sodium était transformé en I₂¹²⁷ (6) par action de IO₂Na en milieu chlorhydrique. Le radioiode était rassemblé par centrifugation sur une feuille de collophane. La synthèse est faite dans un ballon de 2 cm³ comportant un ajutage latéral par lequel on introduit l'iode sur la cellophane et le phosphore, puis l'alcool par l'intermédiaire d'un tube à robinet. Un vigreux entouré d'un réfrigérant permet

soit le chauffage à reflux, soit en supprimant la circulation de l'eau de faire la distillation; les vapeurs étant condensées dans un second réfrigérant incliné.

Les corps utilisés étaient dans les rapports : 10 p. d'iode, 10 ou 20 p. d'alcool et 1 p. de P. Les masses d'iode furent de 100, 51 et 11 mg. La décoloration est obtenue par chauffage au bain-marie pendant 5 à 10 minutes. La distillation est rapidement effectuée. Les petites quantités de radiiodure d'éthyle restées sur les parois sont entraînées en distillant deux fois 1 cm³ d'alcool dont le point d'ébullition 78° est légèrement supérieur à celui de IC₂H₅, égal à 72°,2.

Sur le mélange I¹³¹C₂H₅ et alcool, l'iode dosé en IAg indique un rendement de synthèse moyen de 28 0/0. Il fut aussi déterminé en connaissant l'activité de I¹³¹Na qui serait à préparer l'iode, puis en mesurant celle de IAg provenant de la décomposition de I¹³¹C₂H₅ synthétisé; on trouve alors en moyenne 20 0/0, valeur légèrement inférieure à la précédente. La durée des opérations étant de 30 minutes.

En terminant ce travail nous tenons à exprimer notre vive reconnaissance à M. le professeur Joliot pour tous les conseils qu'il nous a si aimablement donnés.

(1) P. SUE, *J. Chim. Phys.*, t. 38, N° 3-6, p. 31-45; n° 10-12, p. 123-149. — (2) LU et SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1273. — (3) SEGRÉ, HALFORD, SEABORG, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 321. — (4) DON de VAULT, LIBBY, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 322. — (5) P. SUE, *J. Chim. Phys.*, 1942, 39, 85. — (6) P. SUE, *C. R.*, 1941, 212, 237.

(Laboratoire de Chimie Nucléaire,
Collège de France.)

N° 12. — Hydrolyse alcaline des acides acétiques monohalogénés; par MM. P. CRISTOL, C. BENEZECH et L. MERZER (10.5.43).

Lorsqu'on effectue l'hydrolyse des acides acétiques monohalogénés par une solution alcaline suffisamment concentrée, l'équation de décomposition obéit à la cinétique des réactions monomoléculaires irréversibles.

On peut construire pour chacun des trois acides monohalogénés (Cl, Br, I) un réseau d'hyperboles obtenues en faisant varier la concentration en soude *c* et le temps d'ébullition *t*, le produit *c.t* restant constant. Chaque courbe correspond à un degré d'hydrolyse déterminé caractérisé par la valeur du produit *c.t*, et les coordonnées d'un point quelconque de chacune d'elles représentent la concentration en soude et le temps d'ébullition nécessaires pour obtenir l'hydrolyse correspondante.

Si on traite à l'ébullition une solution d'un acide acétique monohalogéné par une solution alcaline, il se produit une décomposition hydrolytique irréversible représentée par l'équation :



Une telle réaction est bimoléculaire et si on pose :

$$c_1 = [\text{CH}_2\text{X-COOH}]$$

$$c_2 = [\text{NaOH}]$$

sa vitesse est représentée par la relation :

$$-V = K.c_1.c_2$$

Toutefois, si la concentration d'une des substances réagissantes reste constante au cours de la transformation, celle-ci devient monomoléculaire.

En fait, nous avons expérimenté avec des solutions d'acide acétique monohalogéné correspondant à une concentration de 0,2 g pour 1.000 d'halogène et avec des quantités de soude telles que le rapport des concentrations $\frac{[X]}{[\text{NaOH}]}$ varie de 1/800 à 1/20.

Dans ces conditions, il est aisé de voir que la concentration en soude reste pratiquement constante au cours de la réaction comme le montre le tableau ci-dessous.

Concentration en soude		2 N	N	0,5 N	0,2 N	0,1 N	0,05 N	
Variation								
du pourcentage de la quantité de soude avec	{	CH ₂ Cl-COOH	0,14	0,28	0,57	1,4	2,8	5,7
		CH ₂ Br-COOH	0,06	0,12	0,25	0,6	1,2	2,5
		CH ₂ I-COOH	0,04	0,02	0,01	0,4	0,2	0,1

Dans tous les cas on peut donc sensiblement admettre :

$$c_1 = [\text{NaOH}] = \text{Cte}$$

D'où :

$$V = K.c_1 = K. [\text{CH}_2\text{X-COOH}]$$

Représentons conventionnellement par 100 la quantité d'acide acétique monohalogéné présente au début de la réaction, par *x* le pourcentage décomposé à l'instant *t*, la quantité restant non décomposée à l'instant *t* est : 100-*x*. D'où la vitesse de la réaction à l'instant *t* :

$$V = K (100 - x)$$

Or, on sait que cette vitesse s'exprime également par la dérivée $\frac{dx}{dt}$ d'où l'équation différentielle :

$$\frac{dx}{dt} = K(100 - x)$$

qui, intégrée conduit à la relation :

$$x = 100 (1 - e^{-Kt}) \quad (1)$$

ou

$$K = \frac{1}{t} \cdot \text{Loge} \frac{100}{100-x} = \frac{2,32}{t} \cdot \text{Log} \frac{100}{100-x} \quad (2)$$

On peut donc expérimentalement déterminer K à chaque instant en fonction de x pourcentage d'acide acétique monohalogéné décomposé.

Conditions expérimentales d'étude.

10 cm³ d'une solution à 0,2 p. 1000 d'halogène sont additionnés d'une solution alcaline de façon que la concentration finale du mélange varie de 2 N à 0,05 N en négligeant la quantité de soude toujours très faible nécessaire à la neutralisation de l'acide. Le mélange est porté à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux durant des temps variables, puis exactement neutralisé par de l'acide nitrique. L'halogène existant alors sous forme d'halogénure alcalin est précipité par un excès de solution 0,02 N de NO₂Ag, puis acidifié par 1 cm³ d'acide nitrique; la matière organique (acide acétique halogéné non décomposé et acide glycolique provenant de sa décomposition partielle) est alors détruite par 1 cm³ de solution saturée de MnO₂K dont l'excès après 10 minutes de douce ébullition est éliminé par quelques parcelles de glucose ou quelques gouttes d'alcool. On a ainsi un fin précipité de ClAg aggloméré surmonté d'un liquide parfaitement limpide et incolore dans lequel l'excès de NO₂Ag est facilement titré par une solution 0,02 N de SCNNH₄ en présence d'alun de fer.

Le dosage des halogénures alcalins permet par conséquent par le procédé ci-dessus de déterminer à chaque instant le pourcentage d'acide décomposé.

Courbes d'hydrolyse $x = f(t)$ et constantes de vitesse.

Les courbes ci-dessous (graphiques 1, 2 et 3) ont été obtenues expérimentalement à partir des résultats groupés dans les tableaux 1, 2 et 3 relatifs respectivement aux acides monochloracétique, monobromacétique et monoiodacétique; il est aisé de voir que leur allure correspond bien à la représentation graphique de l'équation (1). On note également que la rapidité avec laquelle on obtient l'hydrolyse totale dépend de la concentration de la solution de soude utilisée.

D'autre part, ayant à chaque instant les valeurs de x on peut en déduire au moyen de la relation (2) la constante K. Si cette formule est applicable à la réaction considérée les valeurs de K correspondant à des valeurs différentes de x, pour une concentration en soude déterminée doivent être semblables aux erreurs d'expérience près. Il est ainsi possible de déterminer pour chaque concentration en soude la valeur correspondante de la constante de vitesse.

TABLEAU I.

Hydrolyse de l'acide monochloracétique.

Normalité de la solution de soude

Temps en minutes	1		0,5		0,1	
	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.
5	37,0	37,7	25,5	26,1	6,0	5,3
10	60,0	61,3	35,3	33,0	10,6	10,3
15	77,4	75,9	44,7	45,2	14,4	15,0
20	85,2	85,0	53,5	55,1	18,0	19,5
25	91,8	90,0	62,8	63,1	—	—
30	100,0	95,0	—	—	28,5	27,6
45	100,0	99,0	83,5	84,5	37,9	38,5
60	—	—	90,5	90,6	46,0	47,7
90	—	—	100,0	97,5	60,5	65,2
480	—	—	—	—	98,3	99,99

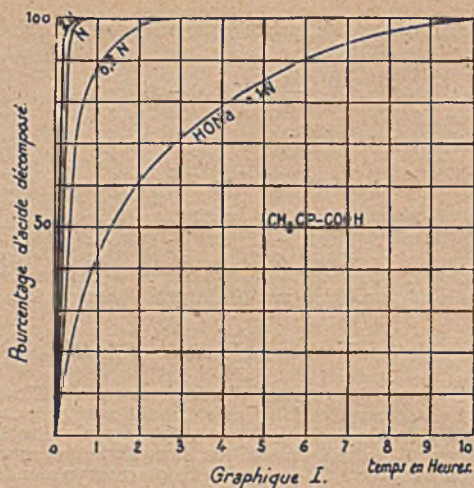


TABLEAU II.

Hydrolyse de l'acide monobromacétique.

Normalité de la solution de soude

Temps en minutes	0,5		0,2		0,1		0,05	
	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.
1	68,4	65,6	45,0	41,4	27,0	25,0	15,2	12,5
3	96,0	96,0	77,4	79,8	56,0	57,8	33,6	34,2
5	100,0	99,5	90,0	93,1	72,2	76,3	46,0	48,7
10			100,0	99,5	91,2	94,8	69,4	73,7
15					98,4	98,6	78,4	80,0
30					100,0	99,8	98,8	98,2
45							100,0	99,7

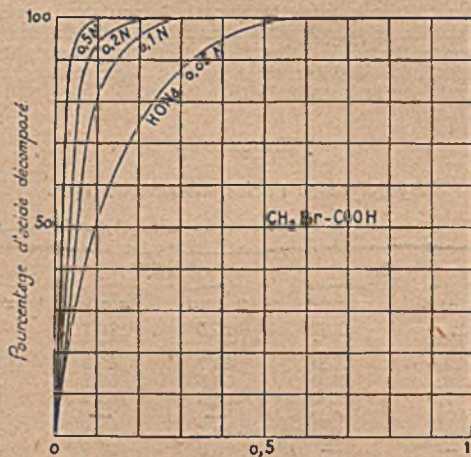
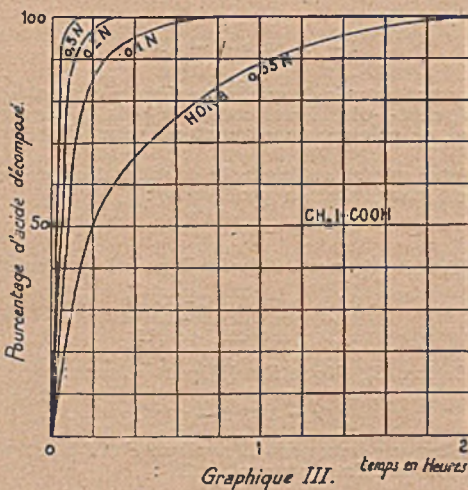


TABLEAU III.

Hydrolyse de l'acide monoiodacétique.

Normalité de la solution de soude

Temps en minutes	0,5		0,2		0,1		0,05	
	x exp.	x calc.	x exp.	x cal.	x exp.	x calc.	x exp.	x calc.
1	59,7	56,8	33,4	31,2	—	—	—	—
1,5	68,8	71,3	42,0	43,0	25,7	23,7	12,9	11,2
3	90,4	85,2	65,6	67,5	38,2	41,7	22,9	21,2
5	98,5	98,4	82,9	84,6	57,8	59,9	38,4	32,8
10	100,0	99,9	99,4	97,6	75,1	83,5	52,7	54,8
15	—	—	100,0	99,6	89,2	93,3	—	—
30	—	—	—	—	98,7	99,5	—	—
35	—	—	—	—	100,0	99,8	95,6	99,0
60	—	—	—	—	—	—	98,6	99,9
120	—	—	—	—	—	—	100,0	99,99



Graphique III.

Pour ne pas surcharger inutilement cet exposé nous n'indiquons dans le tableau ci-dessous que les valeurs de K obtenues en faisant les moyennes des résultats correspondant à chaque valeur de x.

	N	0,5 N	0,2 N	0,1 N	0,05 N
CH ₂ -ClCOOH	0,095	0,044	—	0,0106	—
CH ₂ -BrCOOH	—	1,08	0,54	0,29	0,135
CH ₂ -ICOOH	—	0,84	0,378	0,182	0,08

Les durées d'hydrolyse ont varié de 0 à plusieurs heures. (Voir tableaux 1, 2 et 3.)

Connaissant les valeurs de la constante K déterminées expérimentalement, x peut être calculée par l'expression :

$$x = 100 (1 - e^{-Kt})$$

c'est-à-dire :

$$x = 100 \left[1 - \text{antilog} \left(-\frac{Kt}{2,32} \right) \right]$$

d'où la possibilité de comparer les valeurs de x obtenues expérimentalement et celles ainsi calculées. La concordance en général satisfaisante entre les résultats théoriques et expérimentaux, mentionnée sur les tableaux 1, 2 et 3 constitue la preuve que les considérations théoriques qui régissent la cinétique des réactions monomoléculaires irréversibles s'appliquent à l'hydrolyse alcaline des acides acétiques monohalogénés, du moins dans les limites 2 N-O, 05 N de concentration en soude.

En effet, lorsqu'on dépasse la concentration 2 N, la réaction est pratiquement instantanée et il n'est plus possible d'étudier sa cinétique; d'autre part, si au contraire on ajoute la quantité de soude juste suffisante pour neutraliser l'acide, la réaction n'obéit plus à l'équation (1). Ce fait ne saurait nous surprendre car la concentration en soude ne pouvant plus être considérée comme constante au cours de la transformation, la réaction est alors du type bimoléculaire.

Influence de la quantité de soude sur la constante de vitesse.

L'examen des graphiques 1, 2 et 3, montre que la pente des courbes à l'origine est différente suivant la concentration de la solution de soude. Or, cette pente à l'origine qui exprime à quelle rapidité se fera l'hydrolyse a une expression mathématique simple: c'est la valeur que prend la dérivée $\frac{dx}{dt}$ de la fonction $x = f(t)$ pour $t = 0$.

On tire de l'équation (1):

$$\frac{dx}{dt} = 100.K.e^{-Kt}$$

et si on fait:

$$t = 0, \text{ on a } \frac{dx}{dt} = 100.K$$

Il est donc intéressant de voir de quelle manière la concentration de la solution de soude affecte K, c'est-à-dire, à une constante près, la tangente à l'origine des courbes d'hydrolyse, de voir par conséquent comment elle détermine la rapidité de l'hydrolyse.

L'expérience montre que si c désigne la concentration de soude exprimée en normalités et A une constante, on peut écrire:

$$K = A.c \quad (3)$$

La constante A déduite de nos déterminations a les valeurs suivantes:

0,16	pour $\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$
2,6	pour $\text{CH}_2\text{Br-COOH}$
1,75	pour $\text{CH}_2\text{I-COOH}$

Moyennant la relation (3), l'équation (1) peut s'écrire:

$$x = 100 (1 - e^{-Atc})$$

S'il est possible de trouver deux nouvelles valeurs c' et t' telle que le degré d'hydrolyse correspondant soit le même, on peut écrire:

$$x = 100 (1 - e^{-A'c't'})$$

De ces deux dernières équations on déduit:

$$c.t = c'.t'$$

En fait, les chiffres des tableaux 1, 2 et 3 montrent qu'un même degré d'hydrolyse peut être obtenu de différentes manières en faisant varier les facteurs c et t , leur produit restant constant, cette constante étant caractéristique du degré d'hydrolyse correspondant.

Les hydrolyses alcalines des acides acétiques monohalogénés peuvent donc être représentées par trois réseaux d'hyperboles, chaque courbe correspondant à un certain degré d'hydrolyse, les coordonnées d'un point quelconque de chacune d'elles représentant la concentration en soude et le temps d'ébullition nécessaire pour obtenir l'hydrolyse correspondant.

Dans le cas particulier de l'hydrolyse totale, on obtient les chiffres suivants, c étant exprimé en normalités et t en minutes:

pour $\text{CH}_2\text{Br-COOH}$	$ct = 2,5$
pour $\text{CH}_2\text{I-COOH}$	$ct = 3$
pour $\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$	$ct = 45$

Nous ne reproduisons pas les hyperboles représentant ces résultats qui peuvent être aisément construites à partir des valeurs numériques des tableaux 1, 2 et 3.

En résumé, les conclusions de cette étude sont les suivantes:

1° La décomposition hydrolytique des acides acétiques monohalogénés par une solution sodique de concentration comprise entre 2 N et 0,05 N est une réaction

monomoléculaire irréversible. Sa cinétique obéit à la formule classique de ces réactions;

2° Si la concentration de la solution sodique dépasse 2 N, la réaction ne peut plus être suivie car elle est pratiquement instantanée;

3° Si la quantité de soude correspond à la neutralisation de l'acide ou, plus généralement, est telle qu'elle ne puisse plus être considérée comme constante au cours de la réaction, celle-ci est du type bimoléculaire irréversible;

4° Un même degré d'hydrolyse peut être obtenu de plusieurs manières différentes pourvu que le produit de la concentration en soude par la durée de l'hydrolyse soit le même, cette constante qui dépend des unités adoptées est caractéristique de ce degré d'hydrolyse.

(Laboratoire de Chimie Biologique
de la Faculté de Médecine de Montpellier.)

N° 13. — Emploi de la pesée continue pour l'étude des relations de l'eau avec certains corps décomposables par la chaleur. Application à l'analyse; par M. Marcel GUICHARD (10.6.43).

Institution de nouvelles méthodes d'analyse par l'emploi de la pesée continue.

INTRODUCTION.

Le dosage de l'eau en excès sur certains solides est difficile lorsque ces corps sont eux-mêmes décomposables à basse température. Nous examinerons ici le cas de l'acide oxalique et celui de l'azotate d'ammonium.

L'acide oxalique peut perdre de l'eau libre, de l'eau combinée ($2 \text{ H}_2\text{O}$) et de l'eau formée par destruction de l'acide anhydre, en même temps que le gaz carbonique et l'oxyde de carbone.

L'azotate d'ammonium, qui cristallise anhydre, peut contenir un peu d'eau libre en excès et, chauffé, il se décompose aisément, en se sublimant.

J'ai pensé pouvoir apprécier l'état d'hydratation de ces solides par la détermination des vitesses de pertes de poids.

Il s'agit de tracer la courbe des poids successifs en fonction du temps, à température soit constante, soit linéairement croissante.

Seule, la pesée continue telle que je l'ai souvent préconisée (1) permet cette étude qui serait impossible par le moyen classique consistant à chauffer à T° la substance durant un temps t , à la laisser refroidir durant un temps θ , à peser puis à recommencer cette succession d'opérations interminablement pour connaître l'effet des variables T , t , θ .

Sur la forme des diagrammes. — Les courbes de dessiccation, déshydratation ou décomposition, c'est-à-dire, de pertes de poids en fonction du temps sont très souvent des droites.

Dans le cas de l'acide oxalique, on doit envisager deux systèmes univariants : le premier, A, formé par l'eau en excès donnant sur les cristaux une solution saturée, l'hydrate à $2 \text{ H}_2\text{O}$ solide et la vapeur; le deuxième, B, formé par l'hydrate à $2 \text{ H}_2\text{O}$ solide, l'acide anhydre et la vapeur. Il y a trois phases dans chaque système. La décomposition de l'acide anhydre forme un système non réversible.

Les deux systèmes univariants A et B, ayant chacun, à T° , une tension fixe particulière, la vitesse de départ de l'eau doit en dépendre, mais elle doit dépendre aussi de la quantité du système présent, non encore détruit. Et elle ne serait pas représentée par une droite s'il n'intervenait des phénomènes de diffusion de la vapeur d'eau à travers les particules solides et dans l'atmosphère qui les entoure.

Or, la vitesse de diffusion dépend, entre autres choses, à T° de la différence de tension de l'eau au contact du solide et dans l'atmosphère.

Si la formation de vapeur est assez rapide sur le solide, la tension s'y maintenant fixe, la différence ainsi définie est constante et règle la vitesse de la perte de poids observée : elle ne dépend pas de la quantité de matière restant à détruire, d'où la vitesse constante représentée par une droite. Comme les deux systèmes A et B, à T° , n'ont pas la même tension d'équilibre, le système A ayant une tension plus forte que le système B empêchera la décomposition de l'hydrate à $2 \text{ H}_2\text{O}$ tant qu'il existe de l'eau libre formant solution saturée sur les cristaux; l'eau libre éliminée, la décomposition de l'hydrate à $2 \text{ H}_2\text{O}$ se produira à son tour, avec une tension plus faible donc avec une vitesse moindre. A la droite A succédera une droite B

(1) *Ann. chim.* 11, 1938, 9, 323; *Bull. Soc. chim.*, 5, 1938, 5, 675.

de pente plus faible. Ces droites se coupent en un point P; le poids représenté par le point P correspond exactement à l'hydrate de 2 H₂O sec (fig. 1).

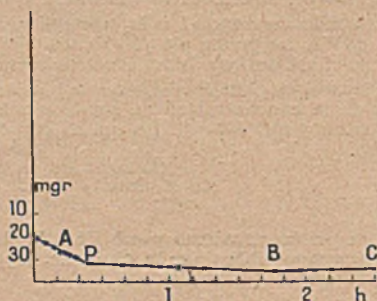


Fig. 1.

D'autre part, lorsqu'à côté d'un système univariant, on a un système non réversible, ces deux systèmes ne se commanderont pas l'un à l'autre et les deux phénomènes pourront être simultanés; ainsi, l'acide oxalique anhydre peut très bien commencer à se décomposer même en présence d'hydrate à 2 H₂O.

De même, l'eau libre formant solution saturée sur les cristaux d'azotate d'ammonium n'a pas de raison d'empêcher par sa tension la décomposition de l'azotate d'ammonium en ses constituants, et cette décomposition pourra commencer avant que toute l'eau libre soit éliminée. Le diagramme présente dans un tel cas deux parties qui au lieu de se rencontrer en un point P se raccordent dans une région plus ou moins étendue, en P' (fig. 4).

Ces remarques sont illustrées par l'étude expérimentale qui suit :

Dispositif expérimental. — La balance utilisée était une balance à chaînette; le creuset contenant 3 ou 4 g de solide, plus ou moins riche en eau, était suspendu au fléau de la balance par un long fil traversant le plateau support de la balance. Ce creuset est ainsi placé sous la balance, dans un four électrique réglé à température constante ou linéairement variable (1) ou bien dans une étuve à gaz. Une étuve à gaz très simple est constituée par une marmite en fonte garnie intérieurement d'amiante sur les parois et le fond; elle est couverte par une plaque de carton d'amiante ou de métal en deux parties qui rapprochées ne laissent que la petite ouverture nécessaire au passage du fil de suspension du creuset; l'étuve comporte un régulateur et un thermomètre.

Pour les essais à température ordinaire, on prend un dessiccateur à tubulure latérale dont le couvercle est fait d'une plaque de métal en deux parties. On fait arriver dans le dessiccateur un courant lent d'air soit séché, soit chargé d'humidité à une tension connue; l'air sort par le petit trou autour du fil de suspension.

On note simultanément les poids, les températures et les temps et trace les diagrammes.

Rappelons ici que l'expérience n'est pas toujours effectuée à la température ordinaire; la pesée continue est souvent faite à chaud; le tourbillon qui se produit alors, dans l'étuve ou le four, entraîne un accroissement de poids du creuset de 0 à 3 mg. Cette erreur n'empêche pas de suivre le phénomène; mais, si l'on poursuit un but analytique, on peut désirer contrôler le poids à chaud par le poids à froid: il faut alors, à des instants choisis, d'après le diagramme, amener le creuset hors de l'étuve ou du four, le laisser refroidir dans l'air sec et, aussitôt qu'il est froid, prendre son poids.

Le dispositif que nous avons indiqué antérieurement, la substitution du dessiccateur au four ou à l'étuve, sans toucher au creuset, est le meilleur. Dans certains cas, on trouvera plus simple de laisser en place le four ou l'étuve, d'en extraire le creuset et, dès qu'il est froid de le placer sur le plateau de la balance, dans la cage.

Le poids à froid est poussé par l'adsorption.

Le poids à chaud et le poids à froid sont tous les deux un peu poussés par excès. Ils sont souvent identiques.

(1) *Ann. chim.*, 11, 1938, 9, 823; *Bull. Soc. chim.*, 5, 1938, 5, 675.

Acide oxalique. Dessiccation et déshydratation dans le voisinage de la température ordinaire. — Si l'on place dans un courant d'air sec de l'acide oxalique contenant un peu plus de $2 \text{ H}_2\text{O}$, à une température constante, comprise entre 20° et 50° , la courbe de perte de poids a toujours l'aspect dont nous donnons ici un exemple (fig. 1). Poids de matière 3,1686 g. Température 22° . Pertes en mg, temps en heures. La droite A représente le départ de l'eau en excès sur les $2 \text{ H}_2\text{O}$; la droite B représente la décomposition de l'hydrate défini. La rencontre P des deux droites correspond à la teneur exacte de $2 \text{ H}_2\text{O}$. Les pentes des droites varient d'un essai à l'autre en raison de la température, de la vitesse du courant d'air, etc.

Si, après avoir décomposé un peu de l'hydrate, on remplace le courant d'air sec par un courant d'air humide, la droite B s'interrompt et on parcourt une droite ascendante C de rehydratation. Il est donc possible, dans une même expérience de repasser plusieurs fois par le point P, en changeant la nature du courant d'air et de contrôler ainsi la position de ce point P. Cela donne très exactement la teneur en eau libre par la différence du poids initial et du poids au point P.

Il est possible, en outre, d'obtenir un échantillon de plusieurs grammes d'acide ayant exactement $2 \text{ H}_2\text{O}$, en arrêtant la déshydratation juste au point P, après qu'on l'a déterminé.

Dans divers essais, un échantillon nettement humide a donné 1,6 0/0 d'eau libre; un échantillon commercial, pour analyse, ne contenait que 0,1 0/0 d'eau libre.

Dessiccation, déshydratation et décomposition, à température plus élevée. — Lorsque la température s'approche de 100° , le point P n'apparaît plus comme brisure sur le diagramme; on n'a plus qu'une seule courbe ne présentant rien de particulier au passage par la teneur de $2 \text{ H}_2\text{O}$. Un exemple est ici donné pour 75° (fig. 2). On peut penser qu'à cette température les deux systèmes univariants A et B définis ci-dessus correspondent à des tensions fixes très voisines ou identiques.

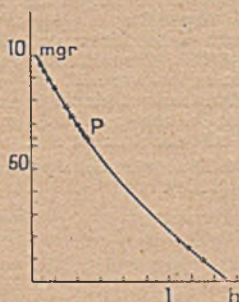


Fig. 2.

Lorsque la température de l'essai atteint et dépasse 100° , on s'achemine alors assez vite vers l'acide oxalique anhydre et on observe très nettement sa décomposition. A partir du moment où l'acide est anhydre, la perte de poids est proportionnelle au temps tant qu'elle ne porte que sur une petite partie du poids total. La courbe de déshydratation B et la droite de décomposition D se raccordent dans une région P', comme on le voit sur le diagramme (fig. 3), pour 104° .

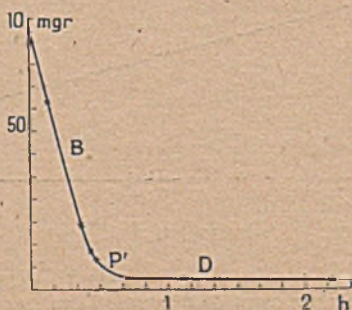


Fig. 3.

On peut, en toute certitude obtenir de l'acide anhydre puisqu'il suffit de dépasser un peu ce point P'. L'acide anhydre est assez hygroscopique.

Emploi de l'acide oxalique en analyse. — L'emploi de l'acide oxalique à 2 H₂O semble avoir été proposé par Mohr en 1852, pour obtenir, par pesée directe, une liqueur titrée acide; Hempel étendit son emploi à la préparation par pesée, d'une liqueur titrée réductrice; Hampa conseilla d'utiliser l'acide anhydre. En 1881, on recommandait aussi l'oxalate de soude dans le traité d'analyse par les liqueurs titrées de Mohr.

Depuis cette époque, les analystes se partagent en deux groupes: Mohr (1888), de Konink (1894), Carnot (1898), Treadwell (1924), Denigès (1930) etc., pensent que l'on peut obtenir l'acide à 2 H₂O et le conserver sans altération à l'air; par contre, Fresenius, Sørensen (1897) (1) conseillent de se méfier de cet acide parce qu'il s'effleurit à 20° et ils préfèrent utiliser l'oxalate de soude.

Nous venons de voir que l'hydrate à 2 H₂O, bien qu'il possède, à la température ordinaire, quelques mm de tension de vapeur d'eau, est très facile à obtenir avec le degré d'hydratation exactement désiré.

Par suite, si l'on se sert de la pesée continue, on peut en toute rigueur préparer des liqueurs d'acide oxalique exactement titrées.

Azotate d'ammonium. — L'azotate d'ammonium cristallisé puis séché semble retenir énergiquement une petite quantité d'eau. Cette eau ne part pas dans l'air sec, à froid, tandis que l'humidité que l'on peut fixer sur les cristaux, dans une atmosphère humide s'élimine au contraire aisément.

L'emploi du vide (0,01 mm) ne réussit pas, car l'azotate d'ammonium y augmente très lentement de poids, peut-être par fixation de vapeur de mercure (2).

On peut penser qu'au moment de la cristallisation du sel, des traces de solution saturée restent interposées entre les cristaux; en fait, il faut atteindre le voisinage de 100° pour faire entièrement disparaître les dernières traces d'eau. Mais alors, l'azotate d'ammonium commence à se décomposer lentement en se sublimant. Ce sel est donné comme fusible à 155° et sublimable avec décomposition vers 200°, mais il est visible que cette décomposition lente se produit déjà vers 100°. Cette décomposition qui se produit alors surtout en acide azotique et ammoniac ne doit pas être empêchée par l'existence d'une tension de vapeur d'eau et doit pouvoir se produire avant que le sel ne soit absolument sec.

Le diagramme par des temps à T° montre deux parties raccordées dans une région plus ou moins étendue (fig. 4) (119°).

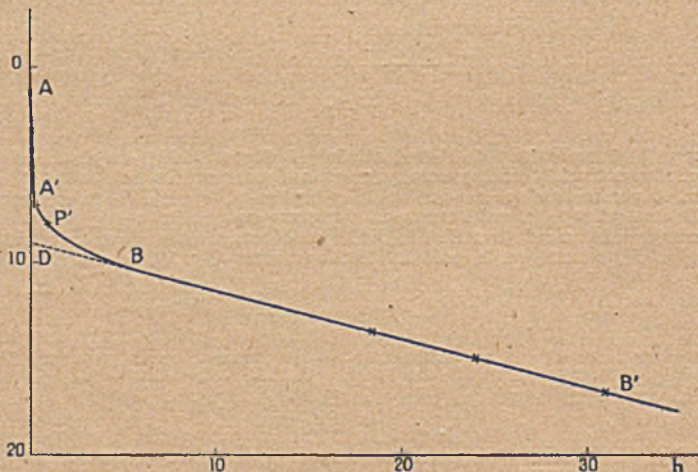


Fig. 4.

La portion AA' (fig. 4) représente une chute rapide de poids sur le départ de l'eau en excès associé à un commencement de décomposition du sel anhydre. La portion BB' correspond à la seule décomposition du sel anhydre, toute l'eau en excès étant partie. Les deux portions sont raccordées dans la région P'. La portion BB' est une

droite dont la pente varie avec les conditions de l'expérience. Elle dépend de la température, de la grosseur des cristaux, etc. Dans nos essais, sur 4 g nous avons obtenu par heure et par g pour la région BB' :

106° 0,019 mg de perte,
119° 0,052 mg de perte.

Dosage de l'eau dans l'azotite d'ammonium. — On peut tirer de ce diagramme le dosage de l'eau libre de l'azotate d'ammonium, si l'on admet que dans la partie AA' la décomposition du sel anhydre s'est faite avec la vitesse que l'on observe plus loin en BB'. Il suffit de retrancher de la perte de poids totale pour environ 30 heures la perte correspondant à la décomposition seule pour la même durée évaluée dans la région BB', sur une vingtaine d'heures. Graphiquement, cela reviendrait à prolonger la droite BB' jusqu'à l'ordonnée d'origine en D, et à prendre, pour l'eau libre, la perte de poids AD.

La correction faite graphiquement sur la courbe expérimentale ne donne pas une certitude absolue puisque, ainsi que je l'ai dit, les tourbillons faussent les pesées faites à chaud de 0 à 3 mgr.

Il est utile de contrôler, pour deux points choisis sur la droite BB', le poids mesuré à chaud par celui que l'on obtient en retirant le creuset et son contenu de l'étuve et en le plaçant, aussitôt froid, sur le plateau de la balance. Cela permet de calculer la correction exacte à appliquer à la perte de poids totale observée pour une durée connue. Par exemple, à 114° sur 4,4011 g nous avons :

Perte totale en 48 h. 20 m. =	0,0148
Décomposition du corps sec par heure mesurée (BB'), 0,004 : 22 h. 40 m. = ...	0,00017
Décomposition en 48 h. 20 m. = (calculée).....	0,0082
Eau libre 0,0148 — 0,0082 =	0,0566
Eau libre 0/0.....	0,149

On voit ainsi que la pesée continue permet de suivre le phénomène et de choisir sans hésitation les instants où il convient de faire les pesées à froid. La précision est ainsi associée à la commodité.

Voici sur un même échantillon deux dosages d'eau libre faits et corrigés à deux températures différentes à :

98° : 0,157
114° : 0,149

La concordance est suffisante pour justifier l'interprétation relative au mécanisme de la perte de poids et l'appliquer ainsi au dosage de l'eau de l'azotate d'ammonium.

Conclusion. — L'emploi de la pesée continue permet donc de créer et réaliser de nouvelles méthodes de dosage pour certains cas qui jusqu'ici n'avaient pu être traités par d'autres moyens. Nous pensons pouvoir fournir d'autres exemples par la suite.

(Laboratoire d'analyse et de Mesures chimiques de la Sorbonne).

(1) *Z. anal. ch.*, 1897, p. 639; 1903, p. 352-512.

(2) J'ai constaté jadis la fixation de vapeur de mercure dans le vide sur l'anhydride sodique; c'est un phénomène qui se produit sans doute avec d'autres corps. *Bull. Soc. Ch.*, 1917, 21, 237.

N° 14. — Présence du vinyl-*n*-amylcarbinol lévogyre dans l'essence de lavande vraie de France (*); par L. CRABALONA.

L'auteur indique comment il a isolé à l'état pur ce nouveau constituant de l'essence de lavande dans laquelle il existe principalement sous forme d'ester acétique à raison de 0,5 0/0 environ, et par quelles voies il en a déterminé la constitution. Pour corroborer les résultats obtenus il a fait la synthèse du carbinol racémique correspondant. Toutes les propriétés de ce dernier (organoleptiques, physiques, chimiques) sont identiques à celles du carbinol lévogyre naturel à l'exception de la forme cristalline et du point de fusion de l'ester phtalique acide.

En soumettant à la distillation fractionnée, très serrée sous vide, quelques échantillons copieux d'essence de lavande, nous avons constaté que la petite portion qui distille entre l'ocimène β et le linalol, possède un indice de réfraction inférieur à celui des constituants connus de cette huile essentielle.

(*) Mémoire contenu dans un pli cacheté déposé le 5 juin 1941 à notre secrétariat de zone libre par les Etablissements Roure-Bertrand fils et Justin Dupont. Ouvert à la séance du 14 mai 1943.

Une recherche préliminaire, effectuée sur un kilo d'essence de pureté certaine, nous a permis d'expliquer ce phénomène par la présence, dans l'essence de lavande, d'une petite quantité d'ester acétique d'un carbinol, très probablement en C.

Le traitement de 11 kg de cette même essence nous a permis d'extraire par l'intermédiaire de son phtalate acide, 50 g environ de ce carbinol. C'est un alcool lévogyre, doué d'une forte odeur de champignons, d'une saveur sucrée et que ses propriétés identifient à un octénol.

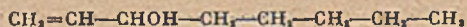
Nous avons établi sa constitution comme suit :

1° Hydrogéné en présence de noir de platine (technique de Vavon (1)) il fournit un alcool saturé dextrogyre, identique au *d*-éthyl-*n*-amylcarbinol isolé par Schimmel et Cie de l'essence de menthe japonaise (2) et que nous avons caractérisé par sa transformation en éthyl-*n*-amylcétone par oxydation sulfochromique ménagée ;

2° Soumis à l'ozonolyse selon la technique de Dœuvre (3), il accuse 50 0/0 de terminaison méthylénique ;

3° Dégradé par oxydation sulfochromique il fournit, avec un très bon rendement, de l'acide caproïque normal (C, normal).

Ces résultats nous permettent d'attribuer à ce carbinol la constitution d'un octène-1-ol-3 ou vinyl-*n*-amylcarbinol (forme lévogyre),



dont la présence dans l'huile essentielle de lavande n'avait jamais été signalée.

Il serait donc identique à l'octénol isolé par Kajuku, Nozoe et Hata, de l'huile essentielle de feuilles fraîches de *Chamaecyparis Obtusa* Sieb. et Zinc. F. Formosana Hay (*Arisan-hinoki*) et à l'octénol isolé par Murahashi de l'extrait étheré du *Matsutake* (4).

Nous avons réalisé la synthèse du racémique de cet octénol en condensant l'acroléine sur le bromure d'amylmagnésium normal. Purifié par l'intermédiaire, de son phtalate acide, le racémique synthétique possède des constantes pratiquement identiques à celles de l'isomère gauche naturel. Par contre, son ester phtalique acide se différencie nettement de celui de l'octénol lévogyre naturel, à la fois par sa forme cristalline et par son point de fusion. Ajoutons que chacun de ces phtalates demeure inchangé par cristallisation au sein de l'éther de pétrole en présence d'un germe de l'autre.

Des essais sont en cours pour trouver une explication à ce fait surprenant.

Nous avons effectué une part importante de nos travaux sous la haute direction de M. J. Colonge, chef des travaux à la Faculté des Sciences et sous-directeur de l'École de Chimie industrielle de Lyon. Il nous est infiniment agréable de lui exprimer ici toute notre reconnaissance pour l'accueil bienveillant que nous avons trouvé dans son laboratoire et pour les précieux conseils qu'ils nous a prodigués.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Distillation fractionnée d'un kilo d'essence de lavande.

L'essence traitée, originaire de la Drôme, récolte 1938, avait les constantes suivantes :

$$d_{15}^4 = 0,8865; \alpha_D^{20} = -8^{\circ},20' \text{ (} l = 100 \text{ mm)} n_D^{20} = 1,4605$$

Solubilité dans l'alcool à 70° : 1 vol. dans 2,5 vol. et plus (*t* = 18°).

Indice d'acidité : 0,5; indice d'ester : 117,4.

Esters 0/0, évalués en acétate de linalyle : 41,1.

Distillé sous pression réduite, avec une puissante colonne remplie d'anneaux de verre, munie d'un rétrogradeur, elle a donné les fractions suivantes :

Frac- tions	T.V.	Vide mm	Poids en g	0/0 d	n_D^{20} =	D_{15}	IA	IE	(1:100mm)	Solubilité dans l'alcool 50° (t:18°)	
										α_D^{20} =	
1	30-46°	5	24,50	2,450	1,4590						
2	46°	5	23,70	4,820	1,4650						
3	46-47°	5	21,70	6,990	1,4698						
4	47-48°	5	5,35	7,525	1,4720		0,28	30,8			
5	48-56°	5	2,18	7,743	1,4709		0,4	52,3			
6	56-62°	5	4,10	8,153	1,4634	0,845					
7	62-65°	5	5,55	8,708	1,4544	0,871	0,3	58,8	- 10°,15'	1 vol. dans 23 vol. et plus	
8	65-66°	5	11,50	9,858	1,4560	0,873					
9	54-57°	2	19,16	11,774	1,4608	0,8715	0,2	24,6	- 13°,30'	1 vol. dans 17 vol. et plus	
10	57-59°	2	11,05	12,879	1,4620	0,8705	0,3	17,8	- 14°,30'		
11	59°	2	6,15	13,494	1,4618	0,872	0,3	21,5	- 14°,24'		
12	59-60°	2	5,90	14,084	1,4617	0,874	0,3	31,7	- 13°,30'		

non distillé 731,20

T.V.: Température des vapeurs.

0/0 d: pour 100 de distillé.

IA: indice d'acidité.

IE: indice d'esters.

En soumettant à une série de fractionnements, d'abord l'ensemble des fractions, 4, 5, 6 puis l'ensemble 7 et 8, enfin l'ensemble 9 et 10 et en retenant chaque fois des nouvelles fractions obtenues, celles qui possédaient les plus faibles indices de réfraction, on a obtenu 7 g de produit à odeur d'acétate d'octyle et de linalol, qui présentait les constantes suivantes :

$$E_b = 50^\circ-55^\circ; d_4^{18} = 0,8765; n_D^{20} = 1,4463; \alpha_D^{20} = -4^\circ,16'$$

Solubilité dans l'alcool à 60°: 1 vol. dans 4 vol. et plus à 18°.

Indice d'acidité: 0,2; indice d'ester: 121,3.

(La portion qui a passé entre 50 et 51° sous 3 mm présentait n_D^{20} : 1,4411.)

Ce produit renfermait donc principalement un ester.

1° Caractérisation de l'acide combiné.

On a saponifié 2 g de produit par ébullition d'une heure avec 20 cm³ de solution alcoolique de potasse N/2. On a évaporé à sec, repris le résidu par un peu d'eau, acidulé par H₂SO₄ à 10 0/0 en léger excès et entraîné à la vapeur d'eau dans le petit appareil décrit par Schimmel et Cie pour la recherche des esters d'acides fixes dans les huiles essentielles (5).

Les premiers 250 cm³ de distillat aqueux, limpides et homogènes ont exdgé 8,5 cm³ de KOH N/2 pour leur neutralisation en présence de phénolphthaleine. Les 50 cm³ suivants étaient neutres (nombre de cm³ de KOH N/2 théorique, d'après IA + IE du produit: 8,7 cm³). Tout l'acide combiné a donc été entraîné par la vapeur d'eau. La recherche de l'acide formique a été négative. L'analyse du sel d'argent préparé avec les 250 cm³ de distillat neutralisés, en suivant la technique des Parfums de France (6) a donné: Ag 0/0 64,55 (moyenne de deux résultats concordants). C'est la teneur théorique de l'acétate d'argent. L'acide combiné est donc uniquement de l'acide acétique.

2° Nature de l'alcool combiné à l'acide acétique.

3 g de produits sont saponifiés par ébullition d'une heure en présence de 30 cm³ de solution alcoolique de potasse N/2. On dilue par 150 cm³ d'eau salée et épuise à l'éther de pétrole (50°-60°). La solution étheropétrolique est séchée sur SO₂Na, filtrée, distillée. Le résidu est phtalisé en milieu pyridiné (30 cm³ de mélange phtalisan) selon la technique de Sabetay et Naves (7). On obtient ainsi un phtalate acide solide, qui, recristallisé au sein de l'éther de pétrole (60°-70°) fond à 57°. Son poids est de 1,4 g; son indice de saponification est égal à 402.

L'alcool combiné est donc un alcool primaire ou secondaire dont le poids moléculaire est de 130,6 (calculé d'après l'indice de saponification de son ester phtalique, en le supposant monoalcool). Ce qui correspond à une condensation en carbone en C₇.

Extraction d'une certaine quantité de cet alcool.

a) Fractionnement de l'essence. — On a soumis 11 kg de la même essence de lavande à une série de distillations fractionnées sous vide. En choisissant les fractions qui passaient entre 48° et 52° sous 2,5 mm et qui présentaient les indices

(*) Tous les points de fusion que nous indiquons sont des PF instantanés, pris sur bain de mercure, lorsque la colonne mercurielle du thermomètre descend.

de réfraction les plus bas, on a obtenu 980 g d'une portion qui possédait les caractères suivants :

$$E_{b_{111}} = 48^{\circ}52'; d_4^{16} = 0,872; \alpha_D^{20} = -12^{\circ}30' (1 = 100 \text{ mm}); n_D^{20} = 1,4586$$

Solubilité dans l'alcool à 60° : 1 vol. dans 3,2 vol. et plus à 17°.

Cétones 0/0, évaluées en éthylamylcétone : 0,9 (par oximation à froid).

Indice d'acidité, 0,4 : indice d'ester : 40,1.

b) *Saponification de l'acétate et enrichissement du produit saponifié en l'alcool cherché.* — On a saponifié ces 980 g par chauffage à reflux avec 650 cm³ de solution alcoolique de potasse à 75 g par litre. Après refroidissement, la masse est noyée dans 2 litres d'eau salée, décantée, lavée à l'eau salée, séchée sur SO₂Na₂, filtrée puis fractionnée sous vide. Elle fournit les fractions suivantes :

Fractions	T-V	Vide mm	Poids en g	n _D ²⁰
1	56°-65°	6,5	106	1,4536
2	65°-69°	6,5	51,5	1,4558
3	{ 69°-71°	6,5	90,0	1,4586
4	{ 45°-50°	2		
5	50°	2	25,5	1,4604
6	50°-52°	2	27,0	1,4610
7	52°	2	17,5	1,4614
	52°	2	15,0	1,4616

La distillation n'est pas poursuivie, la fraction 7 étant du linalol pur.

On a réuni les fractions 1, 2, 3, 4, 5, dont l'ensemble pèse 300 g et pour lequel l'acétylation pyridinée (8) indique 29,3 0/0; la phtalisation pyridinée (7) 26,5 0/0 d'alcool, évalué en C₈H₁₀O.

c) *Phthalate acide de l'alcool.* — 290 g du mélange des fractions 1 à 5 incluses, sont chauffés pendant 1 heure 1/4 au bain-marie bouillant, en présence d'une solution comprenant 150 g d'anhydride phtalique et 750 cm³ de pyridine sèche.

Après refroidissement, on ajoute 1,2 litre d'eau et on chauffe 20 minutes dans le bain-marie bouillant en agitant. On refroidit et on neutralise peu à peu par addition d'une solution de potasse à 15 0/0 en agitant et en refroidissant, jusqu'à virage au rose de la phénolphthaléine. La masse est alors épuisée à 4 reprises avec 500 cm³ d'éther de pétrole (60°-70°). On l'acidifie ensuite franchement par addition ménagée d'acide chlorhydrique à 22° Bé tout en agitant et en refroidissant. L'huile visqueuse et lourde qui se sépare est reprise par 2 litres d'éther de pétrole tiède; la masse aqueuse est épuisée avec 500 cm³ d'éther de pétrole tiède, qui sont ensuite réunis aux 2 litres.

Les solutions étheropétroliques sont lavées rapidement avec 500 cm³ d'eau tiède. Par refroidissement elles abandonnent une importante quantité d'aiguilles cristallines, jaunâtres, groupées en houppes épaisses.

Recueillies, essorées, séchées sous vide sulfurique, ces aiguilles pèsent 140 g et fondent à 52°.

Après trois cristallisations troublées au sein de l'éther de pétrole (60°-70°) elles fournissent 115 g de fines aiguilles blanches, soyeuses, légères, très sternutatoires, fondant à 57°. Ce point de fusion n'est pas modifié par une nouvelle cristallisation au sein de l'éther de pétrole.

Ce phtalate présente :

Indice d'acidité, 202; indice de saponification, 403.

d) *Obtention de l'alcool, propriétés, dérivés.* — Dans un ballon de trois litres urmonté d'une colonne Vigreux, on place 111 g d'ester phtalique purifié, 1 litre d'eau et 184 g de solution de potasse à 35 0/0. On agite, tout se dissout; on laisse en contact 3 heures, puis on entraîne à la vapeur d'eau en recueillant le distillat dans un petit vase florentin.

On obtient 52,5 g de produit qu'on sèche pendant 24 heures sur SO₂Na₂, et qu'on rectifie sous 5 mm en le scindant en 4 fractions à peu près égales. Toutes ces fractions possèdent la même densité, le même indice de réfraction et le même pouvoir rotatoire. Elles ont toutes distillé entre 55° et 55°,5 sous 5 mm. On est donc bien en présence d'un corps pur.

Ses constantes sont :

$$d_4^{13} = 0,8395; n_D^{13} = 1,4391; \alpha_D^{13} = -17^{\circ} (1 = 100 \text{ mm})$$

$$E_{b_1} = 55^{\circ}55',5; E_{b_{111}} = 173^{\circ}5'-(n-c)$$

RM trouvée : 40,10; calculée pour C₈H₁₀O' F : 40,20

Indice de brome (9) : 1 g fixe 135 cm³ de Br N/10 (théorie pour C₈H₁₀O : 156,2 cm³)

Ne fournit pas de phényluréthane cristallisée.

Odeur de champignons, saveur sucrée.

Phthalate acide. — Préparé selon la technique de Sabetay et Naves par phtalisation pyridinée de l'alcool pur, il fond, à l'état brut et après cristallisation au sein de l'éther de pétrole, à 57°.

Acétate. — Obtenu par chauffage à léger reflux de une partie d'alcool avec 1,5 partie d'anhydride acétique à 100 0/0 pendant 1 heure.

Distillé sous 5,5 mm il passe intégralement entre 65° et 66°.

Il possède les constantes suivantes :

$E_{b_{118}} = 190^\circ$ ($n-c$); $d_4^{20} = 0,873$; $n_D^{20} = 1,4223$; $\alpha_D^{20} = + 3^\circ,30'$
 (1 = 100 mm) RM trouvé: 49,50; calculée pour $C_{10}H_{11}O'_I$ = 49,45
 Indice d'ester: 330. Théorie pour $C_{11}H_{13}O_2$: 329,4

A remarquer que cet acétate est dextrogyre. Par saponification il régénère l'alcool lévogyre originel. L'acétylation n'a donc pas produit de racémisation.

Constitution du nouvel alcool isolé de l'essence de lavande.

a) **Hydrogénation.** — 15 g de carbinol, dissous dans 150 cm³ d'éther sont hydrogénés à froid en présence de 10 g de noir de platine, sous pression normale dans l'appareil décrit par Vavon (1). L'absorption d'hydrogène est très rapide* (2 litres en 8 minutes, voir courbe ci-après), 2,3 litres d'hydrogène sont absorbés (théorie 2,7 litres). La solution éthérée est filtrée avec les précautions habituelles (atmosphère de CO₂), l'éther étant chassé il reste 15 g, lesquels, distillés sous 13 mm fournissent 13,6 g de produit passant intégralement à 74° et qui possède les constantes suivantes :

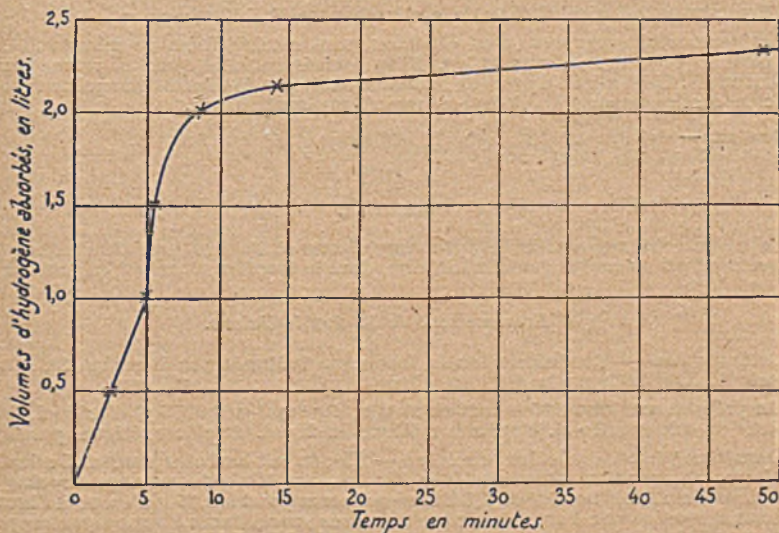
$E_{b_{118}} = 74^\circ$; $E_{b_{118}} = 172^\circ,5$ ($n-c$)
 $d_4^{15} = 0,8284$; $n_D^{15} = 1,4293$; $\alpha_D^{20} = + 6^\circ,36'$ (1 = 100 mm)
 RM trouvée: 40,48; calculée pour $C_8H_{11}O'$: 40,47

Phthalate acide F. 66°: obtenu par phtalisation pyridinée selon technique de Sabetay et Naves (7) et recristallisé au sein de l'éther de pétrole (60°-70°).

Ne fournit pas de phényluréthane cristallisé.

Tous ces caractères coïncident avec ceux de l'éthyl-*n*-amylcarbinol dextrogyre isolé de l'essence de menthe japonaise par Schimmel et Cie (2).

Courbe d'hydrogénation de l'alcool de la lavande.



(*) Après les premières minutes d'absorption on constate un échauffement notable de la solution éthérée. C'est ce qui explique l'allure de la courbe; la vitesse d'absorption croissant brusquement, à ce moment-là, avec la température.

a) *Oxydation ménagée de l'alcool hydrogéné en vue de sa transformation en dérivé carbonylé correspondant.*

8 g de ce carbinol sont agités avec une solution sulfochromique préparée à partir de 6 g de bichromate de potassium, 8 g d'acide sulfurique à 95 0/0 et 31 g d'eau.

On agite et on modère la réaction en refroidissant de temps à autre de façon que la température se maintienne entre 50° et 55°. Lorsque la masse ne s'échauffe plus, on chauffe 1 heure à 80° en agitant fréquemment. On refroidit, dilue avec 30 cm³ d'eau, épuise à l'éther de pétrole (30°-40°), lave les solutions éthéropétroliques à l'eau, puis avec une solution de CO₂NaH à 5 0/0. On filtre et chasse le solvant. Le résidu distillé sous 14 mm, fournit :

1° 59°-60°	0,2 g
2° 60°-61°	5,2 g (rendement: 65 0/0)
3° 61°-62°,5	0,5 g

La portion principale 2°, possède l'odeur de l'éthyl-*n*-amylcétone et les constantes suivantes :

$E_{b_{25}} = 167^{\circ} (n-c)$; $d_4^{20} = 0,828$; $n_D^{20} = 1,4195$; $n_D^{20} = + 0^{\circ},20'$ ($l = 100$ mm)
RM observée: 39,06; calculée pour C₁₁H₂₂O: 39,15

La faible activité optique observée est due très probablement à un peu d'alcool qui a échappé à l'oxydation.

Semicarbazone.

3,2 g de la portion 2° sont versés dans un mélange de 2,6 g d'acétate de soude anhydre, 10 g d'eau et 3 g de chlorhydrate de semicarbazide. 15 cm³ d'alcool à 95° sont ajoutés pour homogénéiser la masse.

24 heures après, la semicarbazone formée est essorée, lavée avec 25 cm³ d'eau, essorée, séchée sous vide sulfurique.

Poids: 1,65 g F. 114° (*n-c*)

Les eaux-mères, diluées par les 25 cm³ d'eau de lavage de la semicarbazone, sont abandonnées pendant 48 heures.

Elles fournissent ainsi 2,45 g de semicarbazone F. 112° (*n-c*).

Ces deux semicarbazones, ainsi obtenues, sont recristallisées au sein de l'éther de pétrole (60°-70°), étuvées à 70°. Elles fournissent une seule et même semicarbazone F. 116° (*n-c*). Ce point de fusion ne subit pas de dépression après mélange avec la semicarbazone de l'éthyl-*n*-amylcétone synthétique.

Analyses. — Subst.: 0,093 g. Vol. d'N: 18,8 cm³ à 16° sous 746 mm.
Trouvé N %: 22,93; calculé pour C₁₁H₂₂ON₂: 22,70.

Conclusion.

La cétone obtenue est de l'éthyl-*n*-amylcétone et l'alcool isolé de l'essence de lavande est un octénol secondaire, linéaire, dont la fonction alcool est en position 3.

b) *Emplacement de la double liaison.*

1° *Ozonolyse.* — Conduite selon la technique indiquée par Dœuvre (3), elle a permis de diagnostiquer la présence d'une terminaison méthylénique.

On prépare une dissolution contenant 2 × 10⁻⁴ mol-g (0,0256 g) d'octénol, dans 10 cm³ de solvant (3 vol. d'acétate d'éthyle et 2 vol. d'acide acétique, purifiés).

Dans 2 cm³ de cette solution refroidie à — 15°, on fait barboter pendant 5 minutes de l'oxygène ozonisé renfermant 6,4 g d'ozone dans 100 g du mélange oxygène + ozone, avec un débit horaire de 1,8 lit., ce qui correspond à 0,16 g d'ozone à l'heure. Le calcul montre que l'on a fait passer un très grand excès d'ozone par rapport à la quantité exigée par le poids de substance traitée. D'ailleurs, on perçoit déjà fortement l'odeur de l'ozone à la sortie du tube à réaction, après une demi-minute de barbotage.

On traite pareillement 2 cm³ de solvant pur.

1 heure après dans un ballon jaugé de 50 cm³, contenant 15 cm³ de réactif de Grosse-Bohle (10), 7,5 cm³ de ClH ($d = 1,12$) et 22,5 cm³ d'eau, on fait tomber 0,25 cm³ de solution ozonisée. On agite, complète à 50 cm³ avec de l'eau, agite, bouche et abandonne à la température ordinaire, à l'abri de la lumière (10 cm³ du contenu du ballon jaugé renferment donc 10⁻⁴ mol-g de substance).

En même temps on prépare les types de méthanal de la façon suivante :

Dans des tubes à essais calibrés, contenant tous, 3 cm³ de réactif Grosse-Bohle, 1,5 cm³ de ClH ($d = 1,12$), 4,5 cm³ d'eau distillée et 0,05 cm³ de solvant ozonisé, on ajoute :

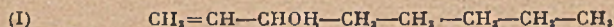
Tube n° 1	0,95 cm ³ d'eau, ce qui correspond à	0 0/0 de CH ₂
— n° 2 0,10 cm ³ de méthanal $\frac{M}{500}$	et 0,85 cm ³ —	20 0/0 —
— n° 3 0,15 cm ³ —	0,80 cm ³ —	30 0/0 —
— n° 4 0,18 cm ³ —	0,77 cm ³ —	36 0/0 —
— n° 5 0,20 cm ³ —	0,75 cm ³ —	40 0/0 —
— n° 6 0,23 cm ³ —	0,72 cm ³ —	46 0/0 —
— n° 7 0,25 cm ³ —	0,70 cm ³ —	50 0/0 —
— n° 8 0,35 cm ³ —	0,60 cm ³ —	70 0/0 —
— n° 9 0,50 cm ³ —	0,45 cm ³ —	100 0/0 —

6 heures après, on verse 10 cm³ de la liqueur du ballon jaugé de 50 cm³, dans un tube à essais de même calibre que les tubes de comparaison et on constate que la teinte bleue violacée de cette liqueur a la même intensité que celle du tube de comparaison n° 4 correspondant à 36 0/0 de CH₂ terminal.

18 heures après, elle est égale à celle du tube n° 7 correspondant à 50 0/0 de CH₂ terminal. Elle n'augmente plus avec le temps.

L'ozonolyse ainsi conduite indique donc 50 0/0 de groupement méthylénique terminal. Ce résultat est suffisant pour conclure à la présence d'un tel groupement dans l'octénol, attendu que certains composés à 100 0/0 de CH₂ terminal conduisent à des résultats aussi déficitaires (11) et (12).

La carbinol de la lavande aurait donc la constitution d'un octène-1-ol-3 (I) ou d'un octène-1-ol-6 (II).



2° Dégradation de l'octénol par oxydation sulfochromique. — Elle nous a fourni de l'acide caproïque normal avec un très bon rendement. L'octénol répond donc à la formule (I),

12,8 g (1/10^e de mol-g) d'octénol sont versés dans un mélange comprenant 32 g de Cr₂O₃.K₂, 150 cm³ d'eau et 45 g de SO₃H₂ à 95 0/0. On agite et on refroidit de temps en temps de manière à maintenir la température de la masse entre 50° et 60°. Au bout de 20 minutes, la température étant descendue à 40°, on chauffe au bain-marie bouillant, en agitant, jusqu'à disparition de l'acide chromique, ce qui a lieu après 1/4 d'heure environ. La masse réactionnelle est alors refroidie, puis versée dans un mélange comprenant 32 g de Cr₂O₃.K₂, 100 cm³ d'eau, 45 g de SO₃H₂ à 95 0/0 et on répète les mêmes opérations. On termine par une douce ébullition à reflux avec agitation mécanique, dans un ballon de 2 litres à deux tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une boule à brome et d'un réfrigérant ascendant.

Une heure après, la masse ne contient que des traces d'acide chromique (prise d'essai de 0,5 cm³, additionnée de 5 cm³ d'eau, 1 cm³ solution IK à 10 0/0, 1 cm³ empois d'amidon : légère coloration bleue). Sans refroidir on fait couler par la boule à brome, un mélange comprenant 32 g de Cr₂O₃.K₂, 100 cm³ d'eau et 45 g de SO₃H₂ à 95 0/0.

On chauffe à léger reflux, en agitant vivement, pendant 1 heure. Après quoi on renverse le réfrigérant et on distille à la vapeur d'eau. Lorsqu'on a distillé 272 g c'est de l'eau pure qui passe.

Ces 272 g sont constitués par une eau laiteuse sur laquelle nage une huile jaune clair à forte odeur d'acide caproïque. Pour les neutraliser il faut 97 cm³ de soude N/1 (touche au papier à la phénolphtaléine).

On ajoute encore 3 cm³ de solution de soude N/1 et on épuise à l'éther de pétrole. La liqueur épuisée est concentrée à 150 cm³, puis acidifiée par l'acide sulfurique, à 10 0/0 jusqu'à réaction acide au papier de Rouge Congo.

On épuise à l'éther de pétrole (30°-40°), lave à l'eau toutes les solutions éthéro-pétroliques, filtre et distille le solvant.

Le résidu est distillé sous 10 mm et fournit :

a) 90°- 95°	0,7 g	} 6,9 g = 60 0/0 du rendement théorique en acide caproïque.
b) 95°-100°	6,3 g	
c) Résidu	0,6 g	

Par ses propriétés organoleptiques et par son indice d'acidité le résidu c) est analogue à la portion b).

L'importante fraction b) possède les constantes suivantes :

$d_4^{15} = 0,934$; $n_D^{15} = 1,4165$; $E_{b,711} = 199^\circ$ ($n-c$)
 RM observée : 31,21; calculée pour $C_6H_{11}O''$ 31,44
 Indice d'acidité = 490,4; Théorie pour $C_6H_{11}O_2$: 482,7

Paratoluïde.

Dans un tube à essais on chauffe à l'ébullition, pendant 2 heures, 1 g de fraction b) et 2 g de paratoluïdine. Après refroidissement on dissout dans 30 cm³ de benzène, lave la solution benzénique avec ClH à 2 0/0, puis avec de l'eau, filtre, distille le benzène. Le résidu solide, cristallisé au sein de l'alcool à 60°, présente F. 73°. Ce point de fusion est identique à celui donné par Robertson pour la paratoluïde de l'acide caproïque normal (13).

Analyse. — Subst. 0,1965 g. Vol. d'azote : 11,6 cm³ à 13° sous 749 mm.
 Trouvé N 6,84 Calculé pour $C_{11}H_{11}ON$ 6,83

Vinyl-*n*-amylcarbinol synthétique.

151 g (1 mol-g) de bromure de *n*-amyle, 24 g de magnésium et 39 g (0,7 mol-g) d'acroléine stabilisée ont donné 71,3 g de vinylamylcarbinol passant de 68° à 73° sous 11 mm (rendements : 55,7 0/0 de la théorie par rapport à $C_7H_{11}Br$ et 80 0/0 de la théorie par rapport à l'acroléine).

Par phtalisation pyridinée, 30 g de ce carbinol ont donné 63,2 g (théorie 64,6 g) d'ester phtalique F. 77° (le carbinol était donc pratiquement pur). Ce point de fusion n'est pas modifié par recristallisation dans l'éther de pétrole (60°-70°) et concorde avec celui (76°-79°) donné par Levene et Walli (14).

Le carbinol a été régénéré en distillant à la vapeur d'eau un mélange comprenant 60 g d'ester phtalique, 35 g de potasse et 600 cm³ d'eau. Séché sur SO_2Na_2 , il distille intégralement de 70°,5 à 71° sous 11 mm.

Nous indiquons ses constantes physiques en regard de celles du vinylamylcarbinol de l'essence de lavande. Comme on le voit, elles leur sont pratiquement identiques, à l'exception du pouvoir rotatoire.

Vinyl-*n*-amylcarbinol inactif synthétique, régénéré de son ester phtalique.

$E_{b,711} = 174^\circ$ ($n-c$)

$d_4^{15} : 0,8405$

$n_D^{13} : 1,4396$

RM observée : 40,14

RM calculée pour $C_7H_{11}O''$: 40,20

$\alpha_D : \pm 0$

Phtalate acide : F. 77°

(cristaux, éther de pétrole 60°-70°)

Vinyl-*n*-amylcarbinol lévogyre de l'essence de lavande, régénéré de son ester phtalique.

$E_{b,711} = 173^\circ,5$ ($n-c$)

$d_4^{15} : 0,8395$

$n_D^{13} : 1,4391$

RM observée : 40,10

RM calculée pour $C_7H_{11}O''$: 40,20

$\alpha_D^{13} : -17^\circ$ ($l = 100$ mm)

Phtalate acide : F. 57°

(aiguilles, éther de pétrole 60°-70°)

Ozonolyse.

Effectuée sur le carbinol de synthèse, de la même manière que sur le carbinol naturel, elle montre que, tout comme ce dernier, le carbinol de synthèse n'accuse que 50 0/0 de terminaison méthylénique.

On peut expliquer ce résultat très déficitaire en supposant la formation d'un oxyde $CH_2-CH_2-C-C_6H_{11}$ ou une transposition allylique $CH_2OH-CH = CH-C_6H_{11}$,



au cours de l'ozonisation, comme l'a supposé Dœuvre dans le cas du linalol (1).

Un fait surprenant réside dans la différence très marquée des formes cristallines et des points de fusion des esters phtaliques. Nous ne pouvons pas expliquer ce phénomène pour l'instant, attendu qu'une solution de l'un de ces esters (cristaux F. 77°) dans l'éther de pétrole, ensemencée par des germes de l'autre (aiguilles F. 57°) fournit des cristaux (F. 77°) et qu'inversement une solution étheropétrolique des aiguilles (F. 57°) ensemencée par des cristaux (F. 77°) fournit des aiguilles (F. 57°).

Pour trouver une explication à ce phénomène, nous nous proposons d'entreprendre d'une part des essais de racémisation de l'octénol gauche naturel et d'autre part, des essais de dédoublement de l'octénol racémique synthétique en ses composants actifs.

(1) Gustave VAVON, Thèse Paris, 1913, série A n° 735, p. 20 et suivantes. — (2) *Bull. Sem. Schimmel*, avril 1912, p. 100; avril 1913, p. 81. — (3) J. DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, p. 612. — (4) D'après *Bull. Soc. Chim. Doc.*, 1938, p. 766-767. — (5) *Die aetherischen Oele*, 3^e éd. allemande, t. 1, p. 797. — (6) *Les Parfums de France*, 1926, p. 359. — (7) S. SABETAY et Y. R. NAVES, *Ann. chim. analyt.*, 1937, p. 285. — (8) R. DELABY et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, p. 1716. — (9) E. RUPP et W. BRACHMANN, *Z. anal. Chem.*, 1926, p. 155-160. — (10) Pour la préparation de ce réactif, voir DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 146. — (11) Cas du linalol. DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, p. 620. — (12) Cas de la semicarbazone de la diméthyl-3.4 pentène-4 one-2. J. COLONGE et K. MOSTAFAVI, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, p. 346. — (13) ROBERTSON, *Soc.*, 93, p. 1037. — (14) LEVENE et WALT, *Jour. biol. Chemistry*, 1931, 94, 593.

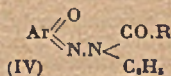
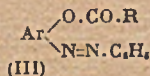
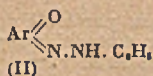
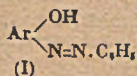
Laboratoire de Recherches de l'usine de Grasse
des Établissements Roure-Bertrand Fils
et Justin Dupont
et École de Chimie industrielle de Lyon.

N° 15. — Sur la structure des dérivés acylés des colorants oxyazoïques d'après leurs spectres d'absorption. I. — Généralités; par M^m P. RAMART-LUCAS (11.12.42).

Malgré le nombre et l'étendue des recherches faites afin d'établir la structure des produits obtenus par acylation directe des oxyazoïques, cette structure est encore très discutée. Cela tient à ce que, lorsque l'on tente de la déterminer par des procédés chimiques, les dérivés acylés subissent des transpositions intra-moléculaires au cours des réactions auxquelles on les soumet. Par contre, l'analyse spectrale permet très aisément de connaître la structure de ces combinaisons, c'est-à-dire de fixer si le groupe acyle se trouve lié à l'oxygène (esters oxyazoïques) ou à l'azote (N-acylquinone-hydrazone), et cela quels que soient non seulement le nombre, la nature et la position des substituants présents sur les noyaux aromatiques, mais encore quelle que soit la constitution de ces noyaux.

La détermination de la structure des corps qui forment la grande classe des colorants azoïques a fait l'objet depuis plus d'un demi-siècle de nombreuses et importantes recherches sans que cette structure ait encore été nettement précisée.

C'est par l'étude de leurs dérivés acylés que certains savants ont cru pouvoir élucider la question de savoir si les oxyazoïques possèdent l'une ou l'autre des structures : azophénol (I) ou quinone-hydrazone (II). Ils admettaient que, par acylation, les composés de structure (I) donnent l'ester (III) et qu'avec ceux qui ont la forme quinone-hydrazone (II) ce sont les dérivés N-acylés (IV) qui prennent naissance.

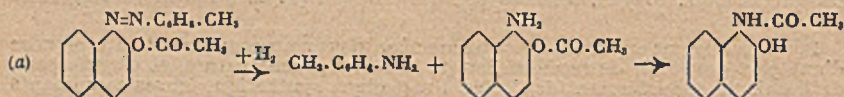


Dès les premières recherches concernant l'étude de ces dérivés acylés, des différences importantes se manifestèrent entre les composés ortho et les dérivés para. C'est ainsi, par exemple, qu'il est souvent possible d'obtenir, dans la série para, les deux combinaisons O- et N-acylés isomères, alors qu'il se forme un produit identique soit que l'on traite une orthoquinone par une acylphénylhydrazine, soit que l'on acyle directement un ortho-oxyazoïque. De plus, ces deux séries de produits donnent des résultats différents lorsqu'on les soumet à l'action des réducteurs

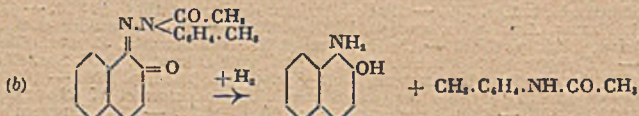
Ce fut Meldola qui, (I) le premier, en 1889, entreprit d'établir la structure des dérivés ortho-acétylés par l'étude de leurs produits de réduction. Il observa que, dans un grand nombre de cas, l'hydrogénation du dérivé acétylé provoque une rupture de la molécule et qu'il se forme quatre composés complémentaires deux à deux. C'est ainsi que, en réduisant l'acétyl- α -toluène-azo- β -naphтол, par le zinc et

l'acide acétique, il obtint de la toluidine de l'acétamino- β -naphтол, de l' α -amino- β -naphтол et de l'acétotoluidine.

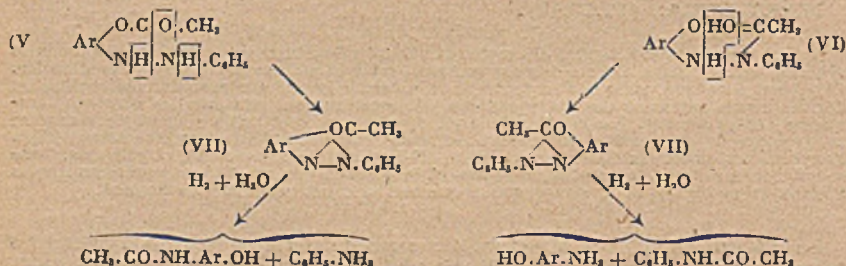
La formation des deux premiers produits se comprend aisément si le dérivé acétylé possède la formule d'un ester oxyazoïque, la réaction ayant lieu suivant le schéma (a) :



Par contre, la présence d'acétotoluidine et d' α -amino- β -naphтол ne se conçoit que si le dérivé acétylé possède la structure quinone-hydrazone, l'hydrogénation s'effectuant alors selon (b) :



Pour expliquer le fait que, à partir d'un même dérivé acétylé, il se forme quatre produits de coupure, Meldola supposa que, au cours de la réduction, l'une et l'autre des formes (III) et (IV) donnent d'abord respectivement les hydrazoïques (V) et (VI) lesquels, par déshydratation, conduisent au même anhydride (VII). Ce composé, peu stable dans les conditions de l'expérience, fixerait de l'hydrogène et de l'eau en subissant une rupture de sa molécule. Suivant la façon dont se fait cette rupture il peut se former les quatre produits différents que l'on obtient. Il représente ces diverses transformations par les schémas suivants :



Étant donné ces résultats, Meldola estima qu'il était impossible de se prononcer par cette méthode, sur la structure des dérivés acylés des oxyazoïques et par suite sur celle des composés libres. Cette conclusion semble très raisonnable. Il est en effet évident que la réduction des dérivés acylés est accompagnée de transpositions intramoléculaires, ce qui enlève toute valeur aux arguments que l'on peut tirer des résultats obtenus en ce qui concerne la structure des produits soumis à la réduction.

Pourtant, malgré cela, certains auteurs en particulier Goldschmidt, Auwers, Willstätter et leurs collaborateurs vont, par la suite, s'appuyer sur de tels résultats pour en tirer des arguments en faveur de l'une ou de l'autre des formules (I) et (II) des oxyazoïques.

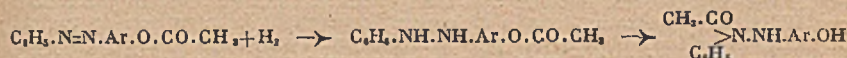
C'est ainsi que Goldschmidt (2) ayant, avec Brubacher, étudié les produits de réduction de quelques acétyl-oxyazoïques, émit l'opinion que tous les oxyazoïques possèdent la structure quinone-hydrazone. Les raisons qu'il donne sont les suivantes : les dérivés acétylés des ortho-oxyazoïques de la série benzénique donnent de l'acétanilide par réduction. Ce résultat difficile à expliquer si l'on attribue à ces composés la structure (III), s'interprète au contraire très bien s'ils possèdent la formule (IV). De plus, Goldschmidt constate que le dérivé acétylé du benzène-azo-*p*-crésol, réduit par de l'amalgame de sodium, donne le dérivé N-acétylé de l'hydrazoïque correspondant, fondant à 124°.

Enfin, en ce qui concerne les dérivés para, cet auteur constate qu'ils fournissent par réduction des hydrazoïques. Bien que ces composés soient insolubles dans les alcalis, il estime que l'on ne saurait admettre une différence de structure entre les

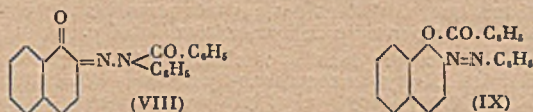
ortho- et les para-dérivés, et par suite leur assigne également la structure quinone-hydrazone.

Pourtant, un peu plus tard, ce même savant, après avoir étudié avec Loew-Beer (3) les produits de condensation des oxyazoïques avec l'isocyanate de phényle, estime, contrairement à ce qu'il avait précédemment admis, que tous les oxyazoïques, aussi bien les ortho que les para, ont la forme azophénol.

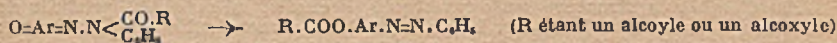
Il tente alors d'expliquer la présence d'acétanilide dans les produits de réduction des dérivés acétylés par des transpositions intramoléculaires. Il suppose que, au cours de la réaction, il se forme d'abord un hydrazoïque, lequel s'isomériserait immédiatement en donnant le dérivé N-acétylé selon :



A l'appui de cette hypothèse il rappelle que Mac Pherson (4) a obtenu un produit identique soit en traitant la β -naphtoquinone par la benzoylphénylhydrazine, soit en benzoylant directement le β -benzène-azo- α -naphtol. D'après sa première synthèse, cette substance devrait avoir la forme quinoïde (VIII). Or, par réduction, elle fournit une combinaison hydrazoïque insoluble dans les alcalis. Il en résulte que ce corps possède non pas la forme quinonique qui lui a été attribuée par Mac Pherson mais celle de l'ester (IX), et que le radical acyle peut migrer de l'N à l'O.

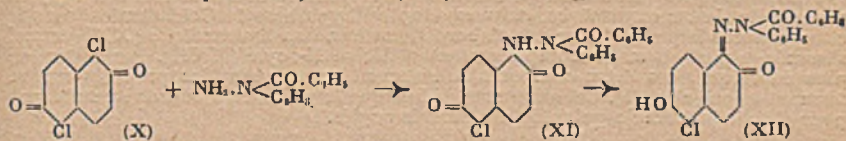


Willstätter, avec Veraguth (5), devait bientôt mettre en évidence une telle migration du radical acyle de l'N à l'O dans la série des para-dérivés. Il montre en effet que, dans certaines conditions, les dérivés acylés des quinones hydrazones se transforment en esters oxyazoïques. Cette réaction se révèle générale mais elle est plus ou moins aisée suivant la nature du radical acyle. Le schéma suivant résume l'essentiel du phénomène :

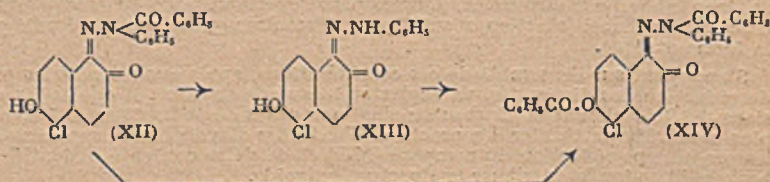


Il a vainement tenté de provoquer la transposition inverse.

Un peu plus tard, en collaboration avec Parnas, Willstätter (6) étudie le comportement chimique de quelques acyl-ortho-oxyazoïques. Les résultats obtenus le conduisent à penser, contrairement à Auwers, que ces substances peuvent exister sous la forme quinone-hydrazone. Il constate en particulier que si l'on traite la dichlor-amphi-naphtoquinone (X) par la benzoylphénylhydrazine, il se forme d'abord une hydrazine (XI) laquelle, en subissant une modification de ses liens valentiels s'isomérisé en une quinone-hydrazone (XII) suivant le schéma :



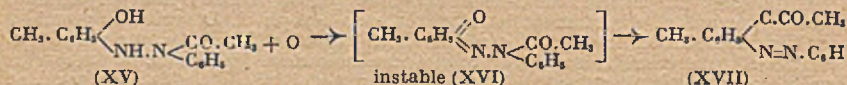
Par hydrolyse, le composé (XII) donne l'hydrazone (XIII), laquelle, par benzoylation, fournit un dérivé dibenzoylé (XIV), un groupe benzoylé étant lié à l'N et l'autre à l'O. Enfin, ce même composé dibenzoylé s'obtient en benzoylant (XII). Willstätter représente ces diverses réactions comme suit :



De son côté, Auwers (7) n'a cessé depuis 1907 et jusqu'en ces dernières années de considérer que tous les oxyazoïques ainsi que leurs dérivés acylés et leurs éthers oxydes possèdent la forme azophénol. Non seulement il tire de ses propres recherches des arguments en faveur de sa théorie et s'élève vivement contre les conclusions des savants qui ne sont pas de son avis, mais encore il reprend dans certains cas leurs expériences, critique sévèrement l'interprétation qu'ils donnent des résultats qu'ils ont obtenus et, parfois même, la façon dont les expériences ont été conduites.

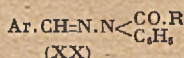
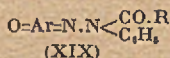
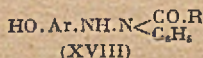
Afin de simplifier l'exposé des considérations qui ont conduit ce savant à énoncer sa théorie, il ne sera pas tenu compte de l'ordre chronologique de ses publications.

Il étudie certaines transpositions intramoléculaires que peuvent subir les dérivés acylés des oxyazoïques. Il étend à la série ortho les faits qui avaient été établis par Willstätter et Parnas dans la série para, concernant la migration du radical acyle de l'N à l'O. C'est ainsi que, par exemple, après avoir préparé l'acétylbenzène-hydraso-*p*-crésol (XV) et l'avoir traité par un oxydant très doux ($\text{Cl}_2, \text{Fe}, \text{Cl}, \text{Hg}$) en milieu étheré il obtient non pas l'acétyl-quinone-hydrazone (XVI) mais l'ester (XVII). Il représente ces diverses transformations ainsi :

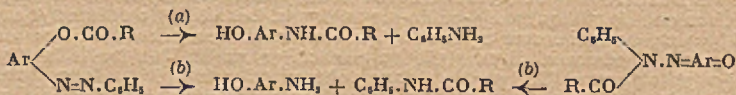


Auwers souligne que de telles transpositions sont observées dans la série naphthalénique. Il en déduit que, sauf dans des cas très rares, les dérivés-acylés ne sont pas susceptibles d'exister par suite de leur extrême labilité.

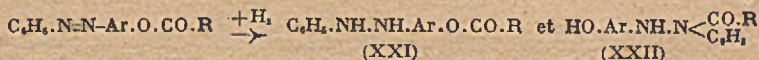
Enfin il met en évidence que dans les combinaisons telles que les acylphénylhydrazines (XVIII), les N-acylbenzoquinone-hydrazones (XIX), les acylphénylhydrazones (XX), le groupe acyle n'est pas susceptible de migrer d'un atome d'azote sur l'autre. Parmi les produits de réduction de ces composés, il n'a pas en effet été possible de déceler de l'aniline, mais il s'est formé dans tous les cas de l'anilide $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$.



Afin d'établir la structure des oxyazoïques, il étudie, lui aussi, les produits de réduction de leurs dérivés acylés. Le principe de sa démonstration est le suivant : on sait que les dérivés O-acylés des oxyazoïques se scindent par réduction selon les schémas (a) et (b) (à vrai dire surtout selon (b)), alors que les composés N-acylés ne donnent que deux produits de coupure selon (b)



Pour expliquer la formation anormale des produits de réduction selon (b) en partant de l'ester oxyazoïque, Auwers adopte l'hypothèse de Goldschmidt (sans le citer) d'après laquelle l'ester est d'abord transformé en hydrazoïque (XXI) lequel s'isomérise plus ou moins complètement en dérivé N-acylé (XXII). Par réduction plus énergique, ces deux composés se scindent en donnant les produits qui se forment selon (a) et (b). Cet auteur en déduit que la présence d'anilide ne suffit pas pour établir la formule quinoïde des dérivés acylés.



Comme il a démontré d'une part que le groupe acyle ne migre pas d'un atome d'N sur l'autre et, d'autre part, que la forme quinone-hydrazone des dérivés acylés est trop labile pour être isolée, Auwers pense que la mise en évidence d'aniline et d'acétaminophénol (réaction a) suffit pour démontrer que le produit étudié possède la forme azoïque.

S'appuyant sur l'ensemble de ces considérations, après avoir étudié les produits de réduction des divers dérivés acylés et trouvé de l'aniline, il rejette les conclusions de Goldschmidt et Brubacher ainsi que celles de Willstätter et Parnas (voir plus haut). En particulier il reproche à Willstätter d'avoir étudié superficiellement les produits de réduction du composé (XII) et de s'être contenté d'identifier de la benzanilide pour lui attribuer la structure quinoïde.

Une étude minutieuse des produits de réduction de cette substance lui permet de mettre en évidence la formation d'aniline, ce qui le conduit à affirmer, contrairement à Willstätter, que le composé (XII) est un ester benzoïque de la forme azoïque. Par ailleurs il fait grief à ce savant de ne pas avoir tenu compte des travaux de Meldola, de Goldschmidt et de ses propres recherches au cours desquelles il a établi que les radicaux acyles migrent avec une grande facilité.

Il s'oppose également à l'opinion de Willstätter qui avait attribué la formule oxyazoïque aux dérivés acylés du β -benzène-azo- α naphтол et la forme quinonique à ceux de l' α -benzène-azo- β -naphтол. Il déclare que cette opinion est encore moins fondée que la précédente, Willstätter s'étant basé pour l'émettre sur les travaux des plus anciens de Goldschmidt sans avoir effectué lui-même aucune vérification expérimentale.

Enfin, beaucoup plus tard (1930), Willstätter (8) revient sur cette question. Il émet à nouveau une opinion différente de celle d'Auwers en ce qui concerne la structure des ortho benzène-azo-naphтоls et de leurs dérivés acylés. Il estime par ailleurs que les vérifications effectuées par cet auteur concernant les recherches qu'il a poursuivies avec Parnas sur le produit (XIII) sont insuffisantes et qu'aucune preuve décisive n'a encore été fournie permettant de fixer la structure de ce composé. De plus il exprime des doutes sur la structure de composés auxquels Auwers a attribué la forme oxyazoïque.

A la suite de cette publication, Auwers reprend à nouveau et sur de nombreux exemples l'étude de la réduction des dérivés acylés, mais cette fois il mesure quantitativement les produits formés. Il constate que, suivant les cas, la réaction selon (a) s'effectue dans les proportions de 10 à 30 O/O, le reste se faisant suivant la réaction (b). Les conclusions qu'il tire de ces résultats sont les mêmes que celle qu'il avait précédemment émises.

Il déclare à nouveau que tous les oxyazoïques ainsi que leurs esters et leurs éthers, qu'ils appartiennent aux séries ortho, méta ou para sont généralement des azophénols et que ce fait fondamental est admis par tous les savants, même par Willstätter.

Auwers termine son exposé en répondant aux principales objections qui ont été soulevées contre sa théorie.

On s'est montré surpris, dit-il, que si l'on traite une orthoquinone par une acylphénylhydrazine le radical acyle migre entièrement de l'N à l'O, alors que la transposition inverse se produit tout aussi entièrement lors de la réduction de l'ester ainsi formé. Pour l'auteur, ce phénomène est normal. On sait en effet qu'un édifice hydroaromatique tend à se transformer en un produit aromatique d'énergie interne plus faible lorsque cela est possible. Ce que l'on ne pouvait pas prévoir c'est que cette tendance soit telle que les ortho-quinone-hydrzones et leurs dérivés acylés ne puissent exister. Pour expliquer la migration de l'O à l'N il rappelle qu'un acyle lié à un oxygène phénolique migre généralement sur un groupe basique situé à son voisinage soit sur le noyau soit sur une chaîne latérale en position ortho. Il ajoute que la seule chose qui puisse surprendre c'est le fait que le groupe acyle migre non pas sur l'N itué en α mais sur celui qui se trouve en β . C'est d'ailleurs sur quoi les adversaires de sa théorie insistent.

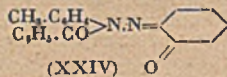
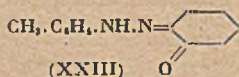
D'après lui un seul point de ce qu'il a exposé dans ses précédentes publications nécessite une définition plus précise. Il avait supposé que le groupe imino des hydrazo-dérivés était trop faiblement basique pour attirer le radical benzoyle solidement lié à l'O et que la transposition n'avait lieu qu'au moment de la coupure lorsque les groupes amino prennent naissance. L'aniline naissante se trouvant ainsi dans la sphère moléculaire de réaction. Il lui semble actuellement plus juste d'admettre que l'H se fixe d'abord sous forme moléculaire ou atomique sur le groupe hydrazo et lui communique ainsi la basicité suffisante pour capter le radical benzoyle. La migration a donc lieu avant ou au plus tard au moment où la chaîne azotée est rompue et non après la formation de l'aniline.

La discussion entre les deux savants en est restée là chacun gardant son opinion.

De l'ensemble des faits exposés, il apparaît, ainsi que l'avait compris Meldola, que la structure des dérivés acylés des oxyazoïques ne peut être déterminée avec certitude par des procédés chimiques étant donné les métamorphoses qu'ils sont susceptibles de subir sous diverses influences.

En ce qui concerne la détermination de cette structure des dérivés acylés par l'étude de leurs spectres d'absorption, aucune recherche systématique ne semble avoir été entreprise dans cette voie. Il y a pourtant lieu de signaler les mesures (qualitatives) faites par Tuck (9) sur quelques dérivés acétylés et benzoylés d'ortho- et de para-oxyazoïques. A la suite de cette étude il émit l'opinion que les dérivés para-acylés et les combinaisons libres qui leur correspondent sont des

azophénols alors que les dérivés ortho ont la structure quinone-hydrazone. C'est ainsi qu'il représente le benzène-azo-*p*-crésol et son dérivé benzoylé par les formules (XXIII) et (XXIV). Ainsi qu'on le verra par la suite, les conclusions de



Tuck en ce qui concerne la structure des dérivés-ortho acylés ne sont pas à retenir.

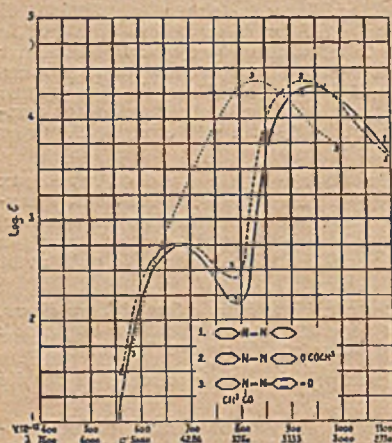


Fig. 1.

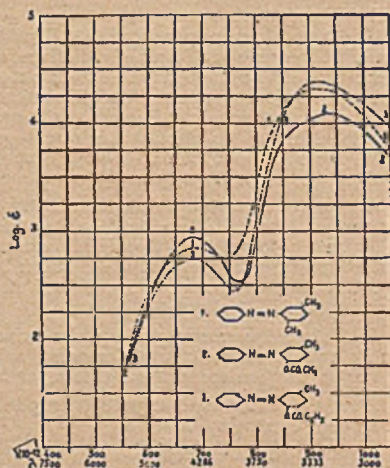
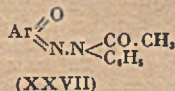
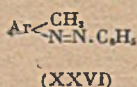
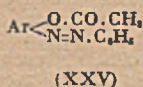


Fig. 2.

J'ai pensé que la connaissance des spectres d'absorption (ultra-violet et visible) de ces substances devait permettre d'établir leur structure de façon indiscutable en s'appuyant sur les considérations suivantes: On sait que l'acétylation d'une fonction phénol est accompagnée d'un changement d'absorption important en ce qui concerne la position des bandes et l'intensité de cette absorption. M^{me} Grumez a précisé (expériences inédites) que, dans le cas des phénols simples, le spectre d'un dérivé acétylé $\text{Ar} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ est très voisin de celui du corps $\text{Ar} \cdot \text{CH}_3$. Par suite, si l'allure du phénomène est la même lorsque le radical aromatique qui porte la fonction phénol est lié à un groupe azoïque, le spectre du dérivé acétylé (XXV) doit être très voisin de celui de l'azocarbure (XXVI) et, par contre, se montrer tout à fait différent du spectre de son isomère l'acétyl-quinone-hydrazone (XXVII).



L'expérience a montré que cette hypothèse se vérifie et que l'analyse spectrale permet aisément de différencier les corps possédant les structures (XXV) et (XXVII) aussi bien dans la série benzénique que dans la série naphthalénique et quelle que soit la position occupée par les groupes fonctionnels sur les noyaux aromatiques.

Si, en effet, on examine les courbes d'absorption de l'acétoxy-azobenzène (courbe 1) de la N-acétyl-quinone-hydrazone (courbe 2) et celle de l'azobenzène (courbe 3), tracées sur la figure I, on constate d'une part que les spectres des dérivés acétylés isomères présentent des différences importantes à la fois dans la position, la forme et le nombre de leurs bandes, et, d'autre part que le spectre de l'ester de l'oxyazoïque est tout à fait semblable à celui de l'azobenzène.

J'ai alors, avec M^{me} Grumez et M. Martynoff, étendu ces recherches à un très grand nombre de dérivés acétylés d'oxyazoïques de différentes séries et nous avons

constaté que dans tous les cas étudiés l'analyse spectrale conduit à attribuer aux composés obtenus par acétylation (ou par benzylation) directe la structure d'esters oxyazoïques (XXV).

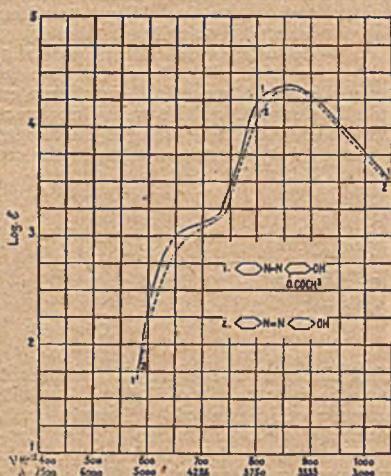


Fig. 3.

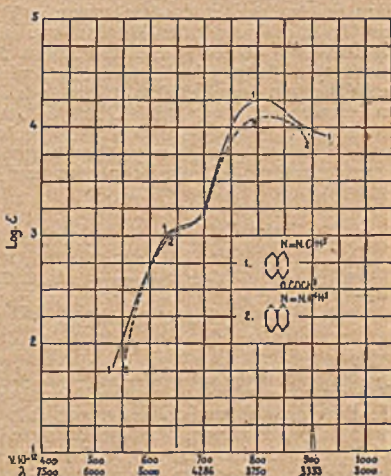


Fig. 4.

A titre d'exemple, je donne sur la figure 2 les courbes d'absorption des dérivés acétylés (courbe 1) et benzoylé (courbe 2) du benzène-azo-*p*-crésol ainsi que celle de l'azobenzène (courbe 3). Sur la figure 3 sont tracées les courbes du 2-acétoxy-4-oxo-azobenzène (courbe 1) et celle du 4-oxo-azobenzène (courbe 2). Enfin sur la figure 4 se trouvent les courbes de l'acétyl-benzène-azo- α -naphthol (courbe 1) et celle de l' α -benzène-azo-naphtalène (courbe 2).

On voit que pour tous les exemples donnés le dérivé acétylé possède une absorption très voisine de celle de l'azocarbure de la même série et cela d'autant plus que pour être rigoureuse la comparaison devrait être faite entre le spectre de l'ester et celui de l'azocarbure qui dérive de cet éther par remplacement du groupe CH_2COO par CH_2 , ce qui augmenterait encore la ressemblance des deux spectres. La présence de substituants sur les noyaux aromatiques ayant généralement pour effet de déplacer l'absorption vers les grandes longueurs d'onde et d'augmenter l'intensité de cette absorption. On peut donc en toute certitude leur assigner la structure d'esters d'azophénols. Notons que l'ester du benzène-azo-*p*-crésol auquel Tuck avait, d'après des mesures d'absorption, attribué la forme quinone-hydrazone est en réalité un ester.

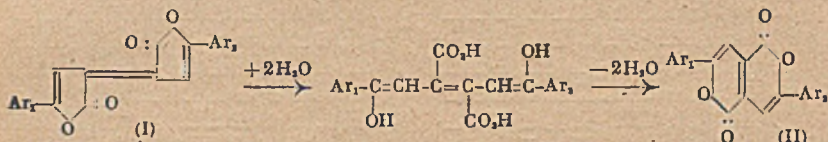
Je tiens à souligner que la connaissance de la structure des dérivés acylés n'entraîne pas celle des combinaisons libres correspondantes, étant donné d'une part que en solution les oxyazoïques se trouvent en équilibre sous les deux formes et d'autre part, qu'au cours de l'acylation il peut se produire des transpositions intramoléculaires.

Je remercie très affectueusement M^me Grumez et M. Martinoff grâce à qui j'ai pu poursuivre ces recherches.

- (1) R. MELDOLA et G. MORGAN, *J. Chem. Soc.*, 1889, 55, 115; R. MELDOLA et E. HAWKINS, *J. Chem. Soc.*, 1893, 63, 923; R. MELDOLA et F. BURLS, *J. Chem. Soc.*, 1893, 63, 930. — (2) H. GOLDSCHMIDT et R. BRUBACHER, *Ber. d. chem. Ges.*, 24, 1891, 2300. — (3) H. GOLDSCHMIDT et O. LOEW-BEER, *Ber. d. chem. Ges.*, 1905, 38, 1098. — (4) W. MAC PHERSON, *Ber. d. chem. Ges.*, 1895, 28, 2414; *Am. Chem. J.*, 1899, 22, 364. — (5) R. WILLSTATTER et H. VERAGUTH, *Ber. d. chem. Ges.*, 1907, 40, 1432. — (6) R. WILLSTATTER et J. PARNAS, *Ber. d. chem. Ges.*, 1907, 40, 3971. — (7) K. AUWERS, *Ann. der Chem.*, 1908, 380, 11; *Ber. d. chem. Ges.*, 1907, 40, 2154; K. AUWERS et F. EISENLOHR, *Ber. d. chem. Ges.*, 1908, 41, 415; K. AUWERS et E. WOLTER, *Ann. der Chem.*, 1931, 487, 79. — (8) R. WILLSTATTER, E. ULBRECH, L. POGANY et C. MAIMERI, *Ann. der Chem.*, 1930, 477, 161. — (9) W. B. TUCK, *J. Chem. Soc.*, 1909, 95, 1809.

N° 16. — Recherches sur les lactones colorées.
Isooxindigo et benzonaphtyrones; par P. CHOVIN (2.4.43).

En dépit des efforts qui ont été consacrés à l'étude des corps connus sous le nom de « colorants de Pechmann » (1), il plane encore une incertitude sur leur constitution. Ce sont des dilactones substituées par deux restes aryliques, identiques ou différents (2), et qui, sous l'action des alcalis, donnent, entre autres produits, un diacide défini résultant de la fixation de deux molécules d'eau. Ce diacide, traité par un agent déshydratant, perd deux molécules d'eau et se transforme en un isomère du corps initial. Les colorants de Pechmann, qu'il serait plus exact de nommer les « chromogènes de Pechmann », sont fortement colorés en rouge; leurs isomères sont jaunes. Les premières formules qui rendent compte de ces transformations ont été proposées par Bogert et Ritter (3):

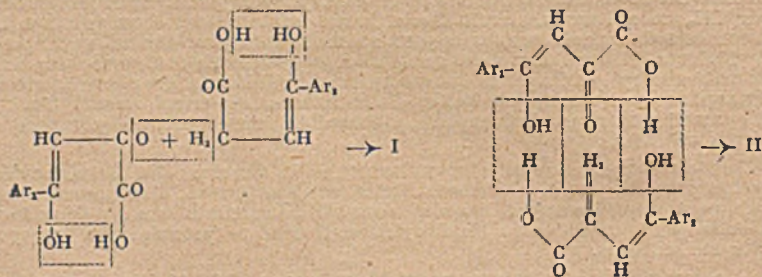


Selon ces auteurs, la formule I conviendrait à l'isomère rouge, car l'arrangement dilactonique central présenterait quelque analogie avec celui de l'indigo. En fait, Ch. Dufraisse et moi-même avons fait remarquer que l'analogie présumée était, en tout état de cause, plus étroite avec l'isooxindigo qu'avec l'indigo (4). Or, l'isooxindigo était inconnu, ce qui interdisait toute comparaison de couleur, mais son isomère, l'oxindigo, connu celui-là, étant jaune, nous avons préféré, pour le corps rouge, la formule II à la formule I, cette dernière nous paraissant devoir convenir, tout au plus, à un corps jaune.

A l'occasion d'une synthèse nouvelle des corps rouges (2,5) j'ai développé des arguments tendant, sous toute réserve, à confirmer cette manière de voir, et attribuant, en outre, la formule I à l'isomère jaune des colorants de Pechmann. Dans ce changement de formules, seule celle du diacide intermédiaire subsiste.

La synthèse en question consiste à condenser, sous l'influence du tribromure de phosphore, un acide aroylpyruvique: $\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$, sur un acide aroylpropionique: $\text{Ar}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$.

En elle-même, elle ne permet pas de discerner entre les deux constitutions, car les formules I et II peuvent s'en déduire toutes deux avec la même vraisemblance: pour s'en rendre compte, il suffit d'écrire les formules des acides de départ (sous forme énolique) en amorçant les cyclisations à réaliser:



L'analogie de la formule I avec celle de l'isooxindigo m'a incité à tenter la synthèse de ce produit, afin, d'une part, de rattacher la chimie des colorants de Pechmann à celle, mieux connue, des indigoides, et, d'autre part, d'élucider, si possible, le problème de la constitution des isomères en présence. Le présent mémoire est consacré à l'étude de l'isooxindigo et d'un de ses isomères, la dibenzonaphtyryrone.

Passage à l'isooxindigo.

L'édification du nouveau système cyclique consiste à muer les substituants aryliques Ar₁ et Ar₂ de la formule I en groupes benzo flanquant les cycles furannique.

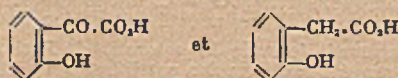
La solution réside dans la remarque suivante:

Le groupement énolique (oxyhydryle et double liaison) des acides aroylpyruvique et aroylpropionique joue, dans la synthèse précédente, un rôle qui pourrait être

tenu par un oxhydrile phénolique et par une double liaison de cycle aromatique (6). Tout revient à remplacer le groupement :

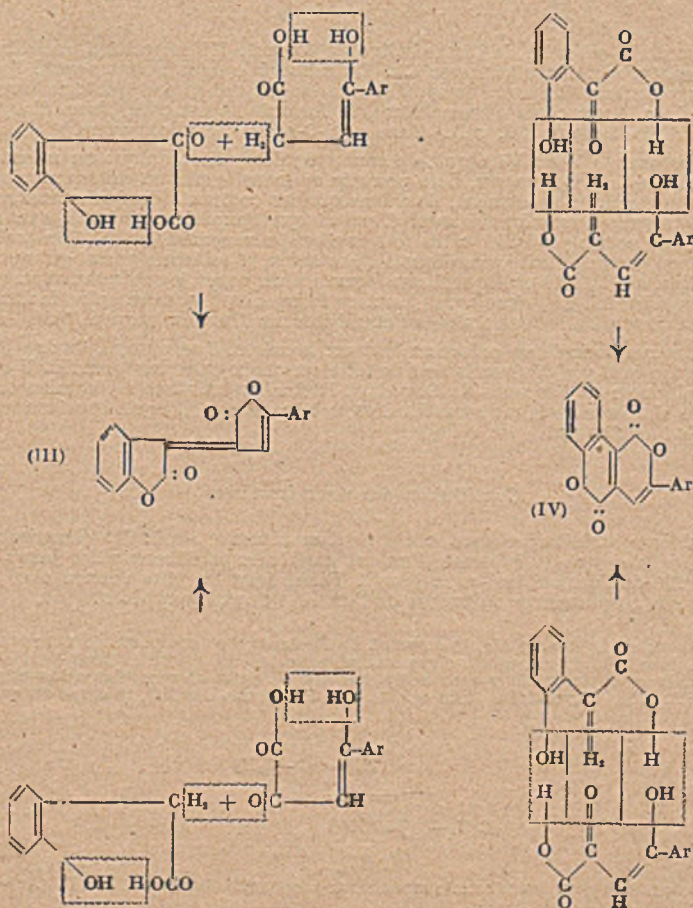


c'est-à-dire à substituer aux acides aroylpyruvique et aroylpropionique les acides *o*-hydroxyphénylgyoxylique et *o*-hydroxyphénylacétique :



On peut, chemin faisant, réaliser la synthèse de corps qui tiendraient à la fois des colorants de Pechmann (à deux substituants aryliques) et de l'isooxindigo (à deux groupes benzo) en ce sens qu'ils auraient simultanément un seul substituant arylique et un seul groupe benzo.

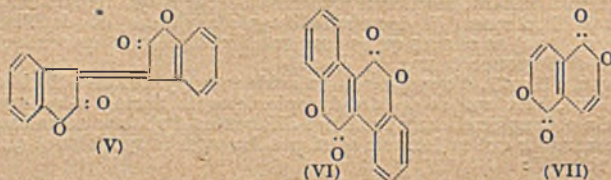
Pour y parvenir, il suffit d'opposer soit un acide aroylpyruvique à l'acide *o*-hydroxyphénylacétique, soit un acide aroylpropionique à l'acide *o*-hydroxyphénylgyoxylique. On a donc ainsi deux manières différentes d'aboutir au même produit. Mais il faut remarquer que sa formule n'est pas fixée par la synthèse et qu'elle peut être soit III, soit IV :



La synthèse a été conduite en prenant pour groupement aryllique des acides aroylpyruvique et aroylpropionique, soit le reste phényle, soit le reste *p*-bromophényle. Les corps formés, $C_{11}H_{10}O_4$ et $C_{11}H_9O_4Br$, sont rouges à l'état cristallisé, et rouge-orangé en solution benzénique ou chloroformique. Le remplacement d'un groupe aryle par un groupe benzo a donc eu pour résultat une élévation de la teinte.

Si maintenant l'on condense, toujours en présence de tribromure de phosphore, l'acide *o*-hydroxyphénylgyoxylique sur l'acide *o*-hydroxyphénylacétique, on obtient un corps qui répond à la formule $C_{11}H_{10}O_4$, formule qui en fait un nouvel isomère de l'oxindigo (7). Il est jaune-orangé à l'état cristallisé, et ses solutions dans les solvants organiques sont jaunes. Ici encore, par rapport au corps monobenzo-monoarylé $C_{11}H_{10}O_4$ (III ou IV, Ar = C_6H_5), le remplacement d'un groupe aryle par un groupe benzo produit une nouvelle élévation de la teinte.

L'incertitude qui règne sur la formule des colorants de Pechmann règne ici aussi; il revient au colorant orangé deux formules possibles (V et VI):



La formule V est celle de l'isooxindigo, la formule VI est celle d'une dibenzo-3,4,7,8-naphthyrone. En effet, avec Ch. Dufraisse (4), nous avons appelé l'arrangement moléculaire hypophétique VII une naphthyrone, par analogie avec les naphtyridines. Avec cette nomenclature, la formule II est celle d'une diaryl-3,7-naphthyrone, la formule IV, celle d'une aryl-3-benzo-7,8-naphthyrone.

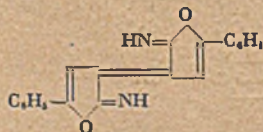
Le corps orangé V ou VI étant, de toute manière, dilactonique au même titre que le colorant de Pechmann, doit pouvoir se transformer en un isomère moins coloré, jaune vraisemblablement, de même que les colorants de Pechmann rouges se transforment en isomères jaunes. C'est ce que l'expérience vérifie, sans qu'il soit toutefois possible d'isoler cette fois le diacide intermédiaire. Si l'on traite le corps orangé par la potasse alcoolique à l'ébullition, il se forme un sel qu'un acide, même faible, tel l'acide acétique, transforme en un corps jaune serin, isomère du corps orangé initial. Le même corps jaune se forme aussi, et même plus facilement, par action directe de la formamide à l'ébullition sur l'isomère orangé (*).

On se trouve donc là en présence de deux isomères, l'un orangé, l'autre jaune, et pour lesquels il y a désormais lieu de faire un choix entre les formules V et VI. Si, en prolongement des vues de Bogert et Ritter, on attribue à l'isomère orangé la formule V, l'isomère jaune sera VI. Ce sera le contraire, d'après le raisonnement de Dufraisse et Chovin.

Constitution des deux isomères.

Le problème est d'importance, car il peut se résumer ainsi: des deux isomères en question, l'orangé et le jaune, l'un est certainement l'*isooxindigo* jusqu'alors inconnu. Est-ce l'orangé, est-ce le jaune? Rien, dans les faits connus à ce jour, ne permet de se prononcer en faveur de l'une des deux hypothèses.

(*) Vis-à-vis de la formamide, le colorant de Pechmann se comporte de manière toute différente. Il se transforme en un corps insoluble, fortement coloré en brun-vert et pour lequel l'analyse montre qu'il y a eu remplacement de deux atomes d'oxygène par deux groupes NH. Dans l'hypothèse où le colorant de Pechmann serait I, le corps en question serait:



Il en est de même pour les colorants monobenzo-monoarylés du type III ou IV (Ar = C_6H_5 ou C_6H_4Br).

Nous allons passer en revue les arguments qui pourraient être invoqués en faveur de l'une ou de l'autre des deux constitutions.

a) *Couleur*. — Pour lever l'indétermination, on pourrait tout d'abord songer à des arguments tirés de la comparaison des couleurs des corps étudiés. On ne peut avancer qu'avec une extrême prudence sur ce terrain mouvant, car l'étude générale des relations entre constitution et couleur n'est pas encore suffisamment avancée. En fait, dans le cas particulier qui nous occupe, il règne encore une certaine incohérence.

En effet, on pourrait se demander, quelle devrait être, *a priori*, la couleur de l'isooxindigo dans la série des isomères de l'oxindigo. L'oxindigo est jaune et l'oxindirubine est jaune-orangé. Doit-on en conclure que l'isooxindigo devrait être orangé? Il semble qu'on soit en droit de le faire si l'on compare les teintes des isomères soufrés correspondants : le thioindigo est, ainsi que la thioindirubine, rouge violacé, alors que l'isothioindigo, que j'ai obtenu par oxydation de l' α -hydroxythionaphène par le bioxyde de sélénium (8,9), est violet foncé. Dans cette série, l'isoindigoïde est plus coloré que l'indigoïde. Par contre, cette comparaison n'a plus de sens si elle s'adresse, non plus aux isomères soufrés, mais aux isomères azotés : l'indigo est bleu, l'indirubine est violette et l'isoindigo est rouge : ici, l'isoindigoïde est moins coloré que l'indigoïde.

Il est donc préférable de s'adresser à des arguments d'ordre chimique pour tenter de savoir si l'isooxindigo est le corps orangé ou bien le jaune.

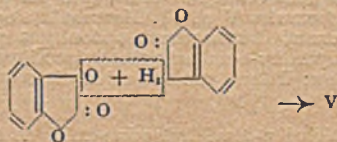
b) *Ozonolyse*. — Van Alphen (10) ayant pu scinder l'indigo en deux molécules d'isatine par l'ozone, il était indiqué d'essayer ce réactif successivement sur les deux isomères orangé et jaune. On aurait pu s'attendre à ce que l'isooxindigo V soit plus facilement attaqué que la dibenzonaphtrynone VI, en raison de la présence de la double liaison centrale. En fait, les isomères orangé et jaune sont attaqués tous deux par l'ozone, et les produits finaux de l'ozonolyse étant identiques, on ne peut pas tirer de conclusion définitive et sûre de cet essai.

L'isomère orangé en solution chloroformique donne un ozonide cristallisé, mais difficilement purifiable, qui, à l'hydrolyse ou par pyrogénéation, se décompose en acide salicylique et en acide *o*-hydroxyphényl-glyoxylique (ou sa lactone, la coumaranedione). Le corps jaune donne un dérivé incolore, recristallisable de l'acide acétique, et dont la formule brute $C_{11}H_8O_4$ correspond à la fixation d'une molécule d'oxygène O_2 sur le corps initial $C_{11}H_8O_2$. Par décomposition pyrogénée; ce corps blanc donne également de la coumaranedione, tout comme l'ozonide du corps orangé.

Ainsi qu'il a été dit, les produits finaux de l'action de l'ozone sont identiques, mais il y a lieu de prêter quelque attention aux produits intermédiaires. Seul des deux isomères, l'orangé donne un ozonide; le jaune donne un corps inhabituel dans ce genre de réaction, puisque c'est, ainsi qu'on l'a vu, le corps initial sur lequel s'est fixée une molécule d'oxygène O_2 . Il est prématuré d'émettre une hypothèse quelconque sur la constitution de ce produit, mais, par contre, par analogie avec ce qui se passe avec l'indigo, on pourrait supposer que l'ozonide formé serait bien celui de l'isooxindigo. En d'autres termes, il serait plus logique d'admettre que l'ozone s'est fixé sur la double liaison centrale de l'isooxindigo, de préférence à la double liaison commune aux deux cycles lactoniques de la naphtrynone.

On aurait là une première indication tendant à attribuer la formule de l'isooxindigo à l'isomère orangé.

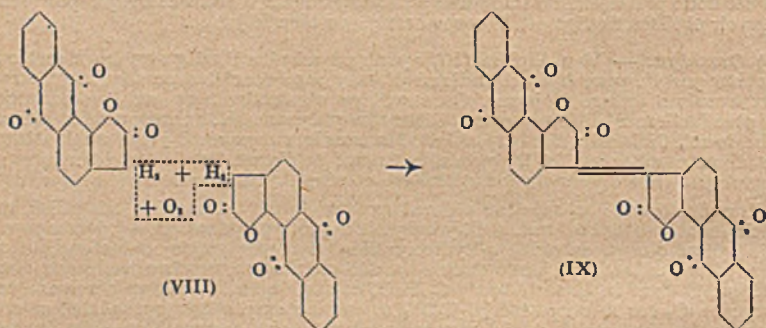
c) *Variantes de la synthèse*. — Un deuxième groupe d'arguments qui pourraient étayer semblable conclusion résulte de considérations se rapportant à certaines variantes de la synthèse de l'isomère orangé. Ainsi qu'il a été dit, l'isomère orangé se forme par la condensation de l'acide *o*-hydroxyphényl-glyoxylique sur l'acide *o*-hydroxyphénylacétique, avec du tribromure de phosphore comme catalyseur. Dans ces conditions, le rendement est de 35 0/0 environ de la théorie. Or, si l'on s'adresse, non plus aux acides *o*-hydroxylés, mais à leurs lactones, la coumaranedione et l' α -coumaranone, le rendement monte à 60 0/0. Il n'est pas évident qu'il faille admettre, dans ce cas, que la condensation conduite d'emblée à la formule de l'isooxindigo :



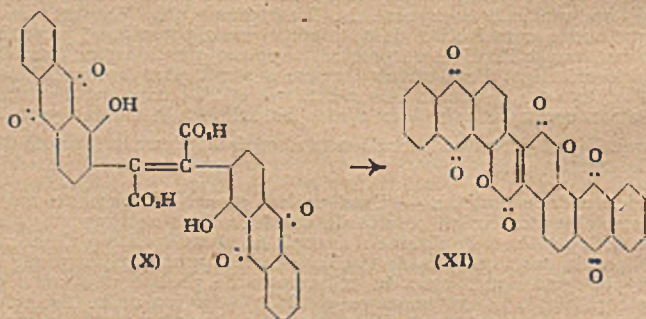
car il ne faut pas oublier en effet que la réaction se poursuit dans un milieu riche en acide bromhydrique, et que cet acide est susceptible d'ouvrir les cycles lactoniques des matières premières. On serait alors ramené à la synthèse à partir des molécules à chaînes ouvertes, synthèse qui peut mener aussi bien à V qu'à VI. Toutefois, le fait que le rendement s'élève notablement — il en est presque doublé — peut s'interpréter comme étant dû à une simplification majeure dans la réaction, puisqu'il n'y a plus qu'une seule molécule d'eau à éliminer au lieu de trois. Cette manière de voir serait alors en faveur de la constitution isoindigoïde du corps orangé. Mais on conviendra qu'il s'agit là d'arguments de peu de poids.

d) *Analogies avec le phthaloylisoindigo de Marschalk et son isomère jaune.* — Dans un travail récent présentant d'étroites analogies avec celui-ci, et dont la publication a été provoquée par mes propres communications sur le sujet, Ch. Marschalk s'est trouvé placé devant pareille alternative.

Marschalk, ayant préparé la lactone de l'acide hydroxy-1-anthraquinonylacétique-2 (VIII), et ayant mis en évidence la réactivité du méthylène du cycle lactonique (11), a pu, en l'oxydant par le chlorure de thionyle, le chlorure de soufre, le chlorure ferrique, l'acide chromique ou le brome (12), obtenir dans chacune de ces réactions un même corps rouge orangé qu'il tient pour le diphtaloylisoindigo (IX).



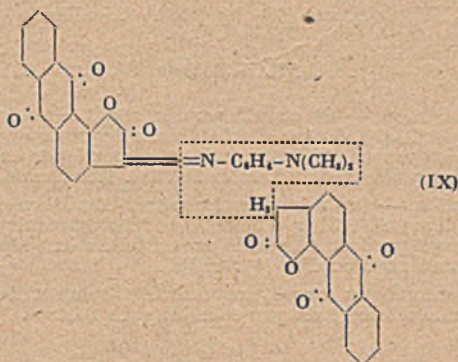
Par hydrolyse, il obtient un diacide X, qui, par cyclisation, donne directement un isomère, jaune celui-là, qu'il tient pour un dérivé de la naphtryone XI.



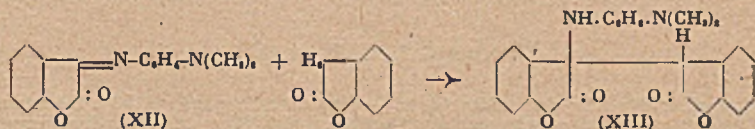
La situation des deux isomères orangé IX et jaune XI de Marschalk est analogue à celle des deux isomères orangé et jaune que j'ai préparés, et pour lesquels sont en compétition les formules V et VI. Marschalk s'oppose donc à nos conceptions précédentes en donnant des arguments dont les plus caractéristiques sont les suivants: l'acide hydroxy-1-anthraquinonylacétique-2 ne donne pas le corps orangé par oxydation; il faut que cet acide ait subi une cyclisation préalable en lactone.

Par ailleurs, le dérivé *p*-diméthylamino-anilé de cette lactone se condense sur

une deuxième molécule de lactone pour donner le corps orangé IX par une synthèse typiquement indigoïde.



Malheureusement, une synthèse analogue est impraticable dans la série de l'isooxindigo car le méthylène du cycle lactonique de l' α -coumaranone est loin d'être aussi réactif que celui de la lactone de l'acide hydroxy-1-antraquinonylacétique-2. Déjà la formation du dérivé *p*-diméthylaminoanilé en β (XII) se heurte à de grandes difficultés en raison de la fragilité du cycle lactonique qui interdit l'emploi de tout catalyseur basique. Par ailleurs, il n'a pas été possible de réaliser la condensation de l'anile sur une deuxième molécule d' α -coumaranone, même en cherchant à isoler le dérivé intermédiaire XIII que l'on serait en droit d'attendre, d'après les travaux de Fries (13, 14, 15) :



Par contre, un rapprochement d'un autre ordre peut être tenté entre les travaux de Marschalk et les miens. La méthode de formation du corps orangé IX par oxydation de la lactone de l'acide hydroxy-1-antraquinonylacétique-2 au moyen du chlorure de soufre est d'un emploi généralisable, et constitue même, ainsi que j'ai pu le vérifier, un progrès important dans la préparation des indigoïdes et des isooxindigoïdes symétriques.

Ainsi l'oxindol donne l'isooxindigo (R^t 90 0/0); le β -oxythionaphtène, le thioindigo (R^t 75 0/0); la β -coumaranone l'oxindigo de Fries (R^t 50 0/0). Dans ce dernier cas, on voit l'avantage de la méthode puisque le procédé de Fries (13), long et délicat, ne donne l'oxindigo qu'avec un très faible rendement à partir de la même matière première.

Appliquée à l' α -coumaranone, la méthode donne uniquement l'isomère orangé avec un rendement de 30 à 50 0/0. Il y a donc là une analogie complète avec la synthèse décrite par Marschalk. Dans les deux cas, l'oxydation de la lactone correspondante donne l'isomère le plus coloré. Il y a là un argument supplémentaire pour attribuer la formule de l'isooxindigo à l'isomère orangé et, par suite, la formule de la dibenzonaphtyrone à l'isomère jaune.

Ces conclusions s'opposent à celles auxquelles nous étions parvenus antérieurement, et qui reposaient, ainsi qu'on l'a vu, sur des arguments tirés de la couleur des composés en présence. La difficulté d'une telle étude vient de la trop grande facilité avec laquelle les cycles lactoniques des matières premières aussi bien que ceux des produits finis sont susceptibles de s'ouvrir. Les isomérisations spontanées sont toujours à craindre et les conclusions sont, de ce fait, toujours incertaines. Il semble néanmoins, ainsi que je le faisais pressentir dans un travail récent (16), qu'il faudra revenir à la conception première de Bogert et Ritter, et interchanger les formules des deux séries rouge et jaune des colorants de Pechmann et de leurs isomères, et des corps qui en dérivent. Je pense publier prochainement des arguments décisifs dans ce sens.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

(Avec M^{lle} Madeleine Couallier.)*Composé* C₁₁H₁₁O₄ (III ou IV, Ar = C₆H₅).

Première préparation. — On chauffe pendant vingt minutes à 125° 0,26 g d'acide *o*-hydroxyphénylacétique, 0,24 g d'acide benzoylpyruvique et 0,15 cm³ de Br₂P. Lorsque tout dégagement d'HBr a cessé, on reprend par un peu d'alcool et lave par centrifugation plusieurs fois avec ce solvant. Rendement 16 à 22 0/0.

Autre préparation. — On traite dans les mêmes conditions 0,21 g d'acide *o*-hydroxyphénylgyoxylique et 0,31 g d'acide β -benzoylpropionique. Rendement 5 0/0 Dans les deux cas le produit est purifié par cristallisations répétées dans le benzène. Fusion instantanée au bloc d'or (*): 269°,5.

Le corps est en cristaux rouges, moyennement solubles dans le benzène, l'acide acétique et le chloroforme, très peu solubles dans l'alcool.

Analyse:

Calculé pour C₁₁H₁₁O₄: C 74,47; H 3,46. Trouvé: C 74,20; 74,38; H 3,54; 3,53.

Composé C₁₁H₉O₄Br (III ou IV, Ar = C₆H₄-Br).

On chauffe comme précédemment 0,33 g d'acide *o*-hydroxyphénylgyoxylique et 0,52 g d'acide *p*-bromobenzoylpropionique en présence de 0,25 cm³ de Br₂P. Après réaction, on lave à l'alcool. Rendement de 22 à 25 0/0. Cristaux rouges.

Analyse:

Calculé pour C₁₁H₉O₄Br: C 58,55; H 2,46. Trouvé: C 58,24; H 2,46.

Composé C₁₁H₉O₄ (V ou VI).

Préparation à partir des acides libres. — On chauffe pendant 10 à 12 minutes à 130° 0,91 g d'acide *o*-hydroxyphényl-acétique et 0,83 g d'acide *o*-hydroxyphénylgyoxylique, en présence de 0,50 cm³ de Br₂P. Après réaction, on lave à l'alcool par centrifugation. Rendement 32 à 36 0/0. Cristaux orangés recristallisés du benzène. Fusion instantanée: 283°.

Préparation à partir des lactones par condensation sulfurique. — On dissout 0,4 g d' α -coumaranone et 0,4 g de coumaranedione dans 1 cm³ d'acide acétique. On ajoute, en refroidissant, 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. On laisse 5 heures en contact et verse sur glace, puis lave avec une solution de bicarbonate de sodium. On termine par une recristallisation en acide acétique puis en benzène. Rendement 3 à 5 0/0.

Préparation à partir des lactones par condensation au Br₂P. — On chauffe 13 minutes à 135°-140°, 0,21 g d' α -coumaranone et 0,21 g de coumaranedione en présence de 1 cm³ de Br₂P. On termine comme il a été dit. Rendement 50 à 58 0/0.

Préparation par oxydation de l' α -coumaranone par SOCl₂. — On chauffe une heure à 130° 0,76 g d' α -coumaranone et 0,86 g de SOCl₂ en présence de 1 cm³ de toluène. On isole par centrifugation et lave à l'alcool. Rendement 15 à 20 0/0.

Préparation par oxydation de l' α -coumaranone par le chlorure de soufre. — On chauffe pendant 10 minutes à 170° 0,1 g d' α -coumaranone et 0,2 g de chlorure de soufre en présence de 0,25 cm³ de xylène. On isole par centrifugation, lave à l'éther et au sulfure de carbone. Rendement 30 à 50 0/0.

Analyse:

Calculé pour C₁₁H₉O₄: C 72,71; H 3,05 Trouvé: C 72,62; H 3,11.

(*) La méthode du bloc d'or, décrite par Ch. Dufraisse et P. Chovin (18) permet de déterminer des points de fusion très élevés, allant jusqu'à 500° C. Il n'est pas rare qu'elle fournisse des valeurs supérieures de plusieurs dizaines de degrés à celles qui ont été déterminées par les méthodes courantes, par exemple au bain d'acide; cela tient au fait que, dans ce cas, le corps chauffé longtemps à température élevée se décompose partiellement avant de fondre, d'où il résulte un abaissement notable du point de fusion.

Action de l'ozone sur l'isomère orangé.

On dissout 10 mg de colorant orangé dans 60 cm³ de tétrachlorure de carbone et on fait passer dans la solution obtenue un courant d'oxygène ozoné jusqu'à disparition de la coloration. On fait aussitôt le vide sur la solution et on chasse le tétrachlorure sous vide à basse température. Il reste dans le ballon un produit blanc cristallin enrobé d'huile. Tous les essais de recristallisation du produit blanc ont échoué, de même que les essais de lavage en vue de séparer l'huile. Néanmoins des cristaux isolés à l'aiguille et portés sur bloc chaud se décomposent avec émission de gaz. Il s'agit donc là d'un ozonide.

L'ensemble cristaux plus huile est repris par l'acide acétique, puis porté à l'ébullition. On chasse l'acide acétique sous vide puis on sublime sous vide. On recueille quelques rares cristaux blancs d'acide salicylique (caractérisé par son point de fusion et la réaction au chlorure ferrique) et 4,9 mg de coumaranedione (identifiée par son point de fusion, par sa transformation en acide *o*-hydroxyphényl-glyoxylique après reprise à l'eau, par la réaction de l'indophénine avec le thiofène et par son spectre d'absorption).

Composé jaune C₁₁H₈O₄ (V ou VI).

Préparation par hydrolyse alcaline de l'isomère orangé. — On chauffe 0,2 g du composé orangé précédent dans 1 cm³ de potasse alcoolique à 10 0/0. On maintient l'ébullition pendant 1/2 heure. Au bout de ce temps on ajoute 2 cm³ d'acide acétique et 5 cm³ d'alcool afin de dissoudre le sel formé, et on verse la solution claire, centrifugée si besoin, dans un grand excès d'eau. Il précipite lentement un corps jaune serin qui, après recristallisation dans le benzène, fond instantanément à 305°. Rendement quantitatif.

Passage direct de l'isomère orangé à l'isomère jaune par la formamide. — On chauffe 0,1 g d'isomère orangé dans 2 cm³ de formamide à l'ébullition jusqu'à décoloration de la solution. Après refroidissement, le corps jaune serin précipite avec un rendement de 60 0/0. Cette préparation le donne pur d'emblée.

Analyse :

Calculé pour C₁₁H₈O₄ : C 72,71 ; H 3,05. Trouvé : C 72,14 ; 72,27 ; 72,04 ; H 2,99 ; 3,21 ; 3,26.

Propriétés. — Le corps jaune est lentement soluble dans la soude diluée, plus lentement encore dans le carbonate de sodium. Un acide minéral précipite le corps jaune inaltéré de ses solutions alcalines.

Action de l'ozone sur le composé jaune C₁₁H₈O₄.

L'action de l'ozone peut s'étudier aussi bien en solution chloroformique qu'en solution acétique.

On dissout 62 mg de corps jaune dans 100 cm³ d'acide acétique et fait passer un courant d'oxygène ozoné jusqu'à décoloration. Par concentration de la solution sous vide, on obtient 27,3 mg d'un corps blanc cristallisé, recristallisable dans l'acide acétique avec un excellent rendement. F. 269°.

Analyse :

Calculé pour C₁₁H₈O₄ : C 64,85 ; H 2,72. Trouvé C 64,85 ; H 2,84.

Ce corps blanc, chauffé sous vide poussé en bain métallique à 200° se décompose rapidement : 2 anneaux subliment dans le tube, un anneau blanc de corps blanc inaltéré et un anneau jaune de coumaranedione (identifiée par son point de fusion et par la réaction de l'indophénine).

Oxindigo C₁₁H₈O₄.

On chauffe pendant 10 minutes à 170° 0,1 g d' α -coumaranone avec 0,2 g de chlorure de soufre récemment distillé (Eb : 139°), en présence de 0,25 cm³ de xylène. Après refroidissement, on lave à l'éther puis au sulfure de carbone. Rendement 50 0/0.

Après recristallisation dans l'acide acétique, Fusion instantanée : 336°. Le produit préparé par la technique de Fries (13), fond également à 336° (Fries indique 272° avec décomposition).

Isoindigo C₁₁H₁₀O₂N₁.

On chauffe pendant 5 à 6 minutes à 125°, 63 mg d'oxindol (*) avec 0,125 g de chlorure de soufre et 1,5 cm³ de xylène. Après refroidissement on centrifuge et lave à l'éther et au sulfure de carbone. Rendement 90 0/0. Fusion instantanée après plusieurs recristallisations dans la tétraline: 406°.

Thioindigo C₁₁H₁₀O₂S₁.

On chauffe pendant 10 minutes à 120°, 0,20 g de β-hydroxythionaphtène avec 0,27 g de chlorure de soufre en présence de 1,5 cm³ de xylène. Après refroidissement on centrifuge et lave à l'éther et au sulfure de carbone. Rendement 75 0/0. Après recristallisation dans la tétraline F: 358°

Action de la formamide sur le colorant de Pechmann C₁₁H₁₀O₄.

On porte à l'ébullition pendant 1/4 d'heure 0,2 g de colorant de Pechmann dans 20 cm³ de formamide. Il se forme un corps brun-vert, à peu près insoluble dans la plupart des solvants, même dans le nitrobenzène et la tétraline. Rendement 75 0/0. F > 500°.

Analyse du produit brut:

Calculé pour C₁₀H₁₀O₄N₂: C 76,47; H 4,46; N 8,91. Trouvé: C 75,93; H 4,47; N 8,52,

Action de la formamide sur le composé C₁₁H₁₀O₄ (III ou IV, Ar: C₆H₅).

On porte à l'ébullition pendant 1/4 d'heure 0,2 g de ce composé dans 10 cm³ de formamide. Au refroidissement, il précipite un corps jaune brun à reflets verdâtres renfermant de l'azote, très peu soluble dans les solvants organiques. F. instantanée 305°.

Action de la formamide sur le composé C₁₁H₁₀O₄Br (III ou IV, Ar: C₆H₄-Br).

En opérant de la même manière, on recueille un produit jaune brun, renfermant de l'azote, très peu soluble dans les solvants organiques. F. instantanée: 339°.

Coumaranedione[-p-diméthylaminoanile]-3: C₁₁H₁₀O₂N₂ (XII).

On dissout 0,5 g d'α-coumaranone et 0,55 g de p-nitrosodiméthylaniline dans 10 cm³ d'alcool et on ajoute 0,5 cm³ de pipéridine. On maintient 2 heures à 50°, puis on laisse refroidir et on ajoute 3 cm³ d'eau. Après 15 minutes, on filtre et recristallise dans l'alcool par concentration sous vide. Rendement 37 0/0. F. 245°.

(1) V. PECHMANN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1882, 15, 881. Pour une bibliographie complète de la question jusqu'en 1938, voir (5). — (2) P. CHOVIN, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, 204, 360. — (3) M. T. BOGERT et J. J. RITTER, *Proc. National Acad. Sc. Washington*, 1924, 10, 363; *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2871. — (4) Ch. DUFRAISSE et P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, 1, 771 et 790. — (5) P. CHOVIN, *Ann. de Chim.* (11), 1938, 9, 447. — (6) P. CHOVIN, *C. R. Ac. Sc.*, 1940, 211, 474. — (7) P. CHOVIN, *C. R. Ac. Sc.*, 1941, 212, 549. — (8) P. CHOVIN, *C. R. Ac. Sc.*, 1942, 215, 419. — (9) P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1944, 11, 91. — (10) J. van ALPHEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1938, 57, 911. — (11) Ch. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 801. — (12) Ch. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim.*, (5) 1942, 9, 826. — (13) K. FRIES et A. HASSELBACH, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1911, 44, 124. — (14) K. FRIES, A. HASSELBACH et L. SCHRÖDER, *Ann. d. Chem.*, 1914, 405, 346. — (15) K. FRIES et K. BARTENS, *Ann. der Chem.*, 1925, 442, 257. — (16) P. CHOVIN, *C. B. Ac. Sc.*, 1942, 215, 466. — (17) STOLLÉ, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1914, 47, 2120. — (18) Ch. DUFRAISSE et P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, 1, 771. — (19) Shigehcko SUGASAWA. SAO SATODA et SIRO TANAGISAWA, *J. pharmac. Japan*, 1938, 58, 29.

(Service des Recherches Scientifiques
du Laboratoire Municipal de Paris).

(*) L'oxindol n'a pu être obtenu par la méthode de Stollé (17). Il faut, ainsi que l'ont indiqué des auteurs japonais (19) utiliser davantage de chlorure d'aluminium (1,8 partie pour une partie de chloracétanilide).

N° 17. — Sur l'isothioindigo, le thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo et la dibenzo-3.4.7.8-monothianaphtyrone; par P. CHOVIN (2.4.43).

Le problème de la couleur de l'indigo a toujours préoccupé de nombreux chercheurs. On est parvenu, dans ces derniers temps, à une représentation qui n'est sans doute pas encore définitive, mais qui, cependant, est déjà satisfaisante, en appliquant à ce composé les derniers enseignements de la mésomérie (1, 2, 3). De toute manière, c'est un problème sûrement ardu, mais qui le devient encore bien davantage lorsqu'on l'étend aux isomères de l'indigo, c'est-à-dire lorsqu'on veut expliquer l'élévation de la teinte qui se manifeste lors du passage de l'indigo à l'indirubine puis à l'isoindigo.

Les comparaisons dans les séries voisines, celles des indigoïdes soufrés, d'une part, et oxygénés, d'autre part, sont interdites, car certains des isomères correspondants, ou bien ne sont pas encore décrits — tel est le cas de l'isothioindigo (IV b) — ou bien le sont insuffisamment : deux isomères, l'un orangé, l'autre jaune, sont en compétition pour la formule de l'isooxindigo. Bien que, selon toute vraisemblance, il faille considérer que c'est l'isomère orangé qui a la constitution isoindigoïde, les arguments décisifs font encore défaut (4).

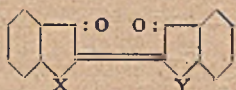
Cependant, on peut déjà remarquer que l'oxindirubine est jaune-orangé alors que l'oxindigo est seulement jaune. Si l'isooxindigo devait être le corps orangé, l'ordre d'élévation de la teinte dans la série de l'oxindigo irait de l'isooxindigo à l'oxindirubine puis à l'oxindigo. Mais si l'isooxindigo devait être le corps jaune, la teinte s'élèverait simultanément de l'oxindirubine à l'oxindigo et à l'isooxindigo. Dans chacune des deux hypothèses il y aurait, par rapport à la série de l'indigo, une anomalie, qui, dans le premier cas, consisterait en l'intervention de l'ordre d'élévation de la teinte, et, dans le second cas, résiderait dans la teinte anormalement profonde de l'isomère à structure intermédiaire, l'oxindirubine.

Il y a là une singularité qui n'est pas sans compliquer les relations entre structure et couleur, telles qu'on pouvait les considérer à l'exemple de l'indigo et de ses isomères.

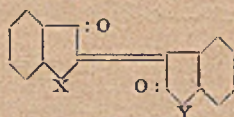
Il existe encore deux séries d'indigoïdes qui ne doivent pas être négligées pour l'étude générale de la couleur des composés qui s'y rattachent : celles des indigoïdes mixtes azotés et soufrés d'une part, soufrés et oxygénés, d'autre part.

Dans la série des indigoïdes mixtes azotés et soufrés, c'est l'indirubine II qui a la teinte la plus profonde (violet franc). Viennent ensuite dans l'ordre d'élévation : l'indirubine III (violet rouge), l'indigo I (rouge violet), puis l'isoindigo IV (rouge vineux).

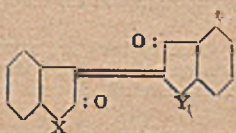
Donc ici, ce sont les deux indirubines II et III qui viennent en tête. Il n'y a par conséquent aucune relation avec la série de l'indigo vrai.



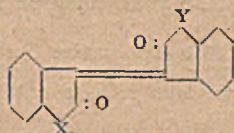
(I) : X = NH; Y = S
(Ia) : X = S; Y = O
(Ib) : X = S; Y = S



(II) : X = NH; Y = S
(IIa) : X = S; Y = O



(III) : X = NH; Y = S
(IIIa) : X = S; Y = O



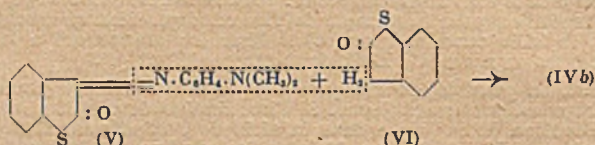
(IV) : X = NH; Y = S
(IVa) : X = S; Y = O
(IVb) : X = S; Y = S
(IVc) : X = O; Y = O

Dans la série des indigoïdes mixtes soufrés et oxygénés, l'indigoïde proprement dit (I a) est connu. C'est un corps rouge, dont les solutions sont jaune orangé. Des deux indirubines possibles II a et III a, seule la première (II a) est décrite : elle est rouge en solution. Quant à l'isoindigoïde (IV a), sa synthèse n'a pas encore été tentée.

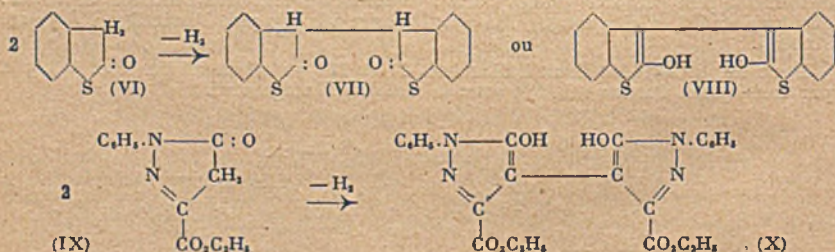
Il était donc intéressant d'essayer de réaliser la synthèse, d'une part de l'isothioindigo (IV b), et d'autre part, des composés II a et III a, c'est-à-dire du thionaphtène-3-coumarone-2'-indigo et du thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo, afin de juger de leurs couleurs respectives et d'accumuler ainsi des données supplémentaires relativement à l'étude générale des rapports entre constitution et couleur.

Isothioindigo (IV b).

Le genre de réaction classique auquel on doit songer en premier lieu lorsqu'on désire bâtir une molécule indigoïde est la condensation d'un anile en β sur un dérivé du type indoxyle. Ici, il faudrait condenser le thionaphtènequinone- $[p$ -diméthylamino-anile]-3 (V) sur l' α -hydroxythionaphtène (VI).



Or, cette synthèse n'a pu être réalisée, car la réaction préliminaire qui aurait dû conduire à l'anile intermédiaire V, et qui consiste à faire réagir l' α -hydroxythionaphtène sur la p -nitrosodiméthylaniline, a pris un tour inattendu : il s'est formé avec un rendement de 75 0/0, un composé blanc qui n'est autre que le leuco de l'isothioindigo (VII ou VIII). Dans cette réaction, la p -nitrosodiméthylaniline s'est comportée comme un oxydant doux. Cette action de la p -nitrosodiméthylaniline n'est pas exceptionnelle : des analogies ont été signalées dans la littérature. Ainsi l'ester éthylique de l'acide phényl-1-pyrazolonecarboxylique-3 (IX), traité par la p -nitrosodiméthylaniline, subit une condensation oxydante analogue (5) et conduit au diester éthylique de l'acide diphenyl-1.1'-dihydroxypyrazolyl-4.4'-dicarboxylique-3.3' (X).



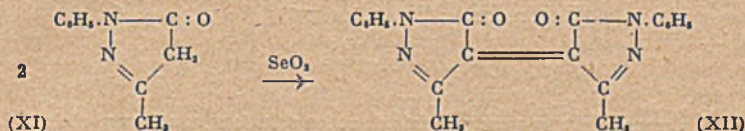
Le nitrosobenzène lui-même, au lieu de conduire à l'anile correspondant, a également oxydé l' α -hydroxythionaphtène et le même leucoisothioindigo est issu de cette réaction.

Le leucoisothioindigo, contre toute attente, est résistant à l'oxydation. Il n'a pas été possible, par les moyens ordinaires, de passer à l'isothioindigo. Les divers essais entrepris dans ce sens ont tout au plus conduit à une résine violette incristallisable.

Un autre moyen d'aboutir à l'isothioindigo consisterait à oxyder directement l' α -hydroxythionaphtène; c'est une réaction qui conduit régulièrement de l'oxindol à l'isindigo, du β -hydroxythionaphtène au thioindigo, de la β -coumaranone à l'oxindigo (4). Les oxydants préconisés par Marschalk (6) (chlorure de thionyle, chlorure de soufre, chlorure ferrique) vraisemblablement trop énergiques, transforment l' α -hydroxythionaphtène en une résine violette incristallisable. Il en est de même du ferricyanure de potassium, et de quelques autres.

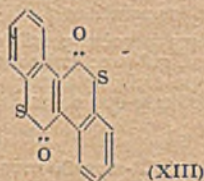
Par contre, l'emploi du bioxyde de sélénium, dans l'alcool refroidi à 0°, m'a permis de recueillir un corps en cristaux violets, recristallisable du benzène, et auquel l'analyse assigne la formule $C_{11}H_7O_2S_2$. C'est donc bien l'isothioindigo attendu.

Il est rare que l'oxyde de sélénium provoque de telles condensations. Cependant certains cas analogues ont été signalés. Ainsi, le bleu de pyrazol de Knorr (XII) se forme à partir de la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone (XI) sous l'influence de l'oxyde de sélénium en solution acétique (5):



J'ai vérifié, en outre, qu'avec le même réactif, le β -hydroxythionaphtène s'oxyde en thioindigo (I b). Il est donc hors de doute que le produit résultant de l'action du bioxyde de sélénium sur l' α -hydroxythionaphtène est bien l'isothioindigo.

L'isothioindigo est très soluble dans les solvants organiques. Pur, il fond instantanément au bloc d'or à 224° en se décomposant. Il n'est pas sublimable. Il se dissout dans la soude alcoolique en se détruisant : la solution est jaune. Un acide en reprécipite un produit amorphe d'où il a été impossible de retirer un produit cristallisé. Cette circonstance s'oppose à l'espoir d'obtenir son isomère possible qui serait la dibenzo-dithianaphtyrone (XIII) (*).



La couleur de l'isothioindigo étant violette, est bien plus prononcée que celles de ses isomères, le thioindigo et la thioindirubine. On peut donc énoncer la remarque suivante : dans la série du thioindigo, l'ordre d'élévation de la teinte est inverse de celui de la série de l'indigo.

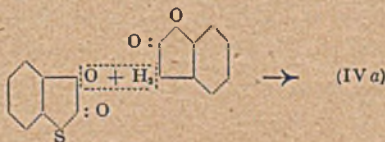
Thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo (IV a)

et

Thionaphtène-3-coumarone-2'-indigo (III a).

Ces deux colorants manquaient dans la série des indigoides mixtes soufrés et oxygénés. Leur synthèse a été tentée, mais seule celle du thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo (IV a) a pu être menée à bien. Celle de son isomère (III a) a échoué, que l'on ait tenté de condenser la thionaphtènequinone sur la β -coumaranone ou bien le coumaranedione-[*p*-diméthylaminoanile]-2 sur l' α -hydroxythionaphtène.

Le thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo (IV a) résulte de la condensation directe de la thionaphtènequinone sur l' α -coumaranone en présence d'anhydride acétique :

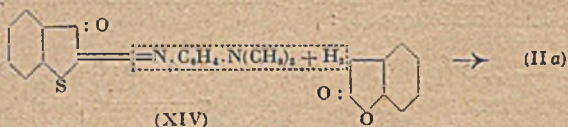


C'est un corps jaune-orangé dont les solutions sont jaunes. Pour pouvoir comparer sa couleur à celle de ses deux autres isomères, il a fallu en réaliser la synthèse.

Fries et Bartholomäus (8), en condensant la coumaranedione sur le β -hydroxythionaphtène, obtiennent le thionaphtène-2-coumarone-3'-indigo (II a). Le même

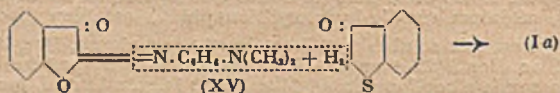
(*) Pour la nomenclature, voir (7).

corps résulte, ainsi que j'ai pu le constater, de la condensation du thionaphtène-quinone-[*p*-diméthylaminoanile]-2 (XIV) sur l' α -coumaranone :



C'est également un corps rouge, mais dont les solutions sont rouge-clair.

Quand à l'indigoïde proprement dit, le thionaphtène-2-coumarone-2'-indigo (I a), les mêmes auteurs (8) l'ont obtenu en condensant le coumaranedione-[*p*-diméthylamino-anile]-2 (XV) sur le β -hydroxythionaphtène.



Il se forme un composé d'addition intermédiaire que l'on peut éviter, ce qui simplifie la technique, en conduisant la condensation dans l'anhydride acétique au lieu du toluène.

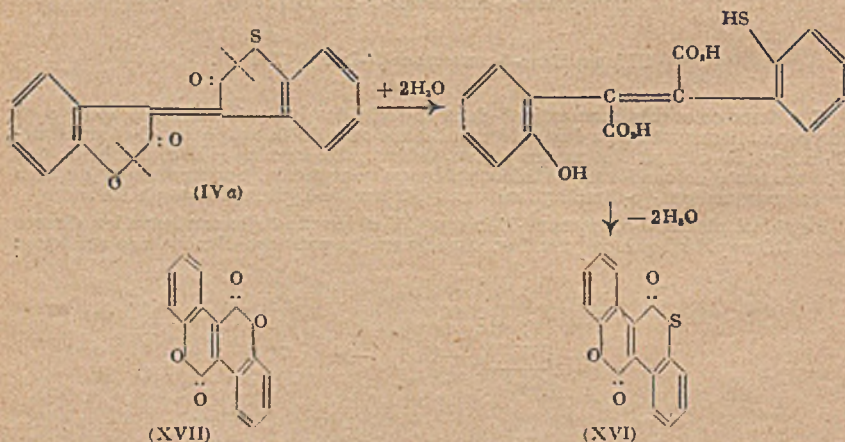
C'est un corps rouge dont les solutions sont jaune-orangé.

Ainsi, bien que le quatrième isomère possible, du type indirubine, fasse défaut dans cette série, on peut dire, qu'en ce qui concerne les trois autres, une anomalie se manifeste par rapport à la série de l'indigo : la teinte de l'indigoïde du type indirubine (II a) est plus profonde que celles de l'indigoïde vrai (I a) et de l'isindigoïde (IV a).

Dibenzo-3.4.7.8-monothianaphtyrone (XVI).

La molécule du thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo (IV a), isoindigoïde mixte soufré et oxygéné, comporte deux cycles dont l'un est lactonique, et l'autre est l'isologue sulfuré d'un cycle lactonique. Ces deux cycles s'ouvrent sous l'influence des alcalis, et si l'on traite par un acide la solution alcaline résultante ce n'est pas le corps initial qui est régénéré : il se forme un isomère moins coloré, jaune d'or.

La suite des transformations peut se schématiser ainsi :



Le corps formé (XVI) est donc la dibenzo-3.4.7.8-monothianaphtyrone (*). Il s'obtient également par l'action directe de la formamide à l'ébullition sur le thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo (IV a).

C'est un corps jaune recristallisable du benzène.

(*) Pour la nomenclature, voir (7).

En fait, les deux isomères (IV a), jaune orangé, et (XVI), jaune, sont dans une situation analogue à celle des corps jaune orangé et jaune isologues oxygénés que j'ai décrits précédemment (4) et dans lesquels l'atome de soufre des corps (IV a) et (XVI) est remplacé par un atome d'oxygène. Il s'agit de l'isooxindigo (IV c) et de la dibenzo-3.4.7.8-naphtyrene (XVII), deux nouveaux isomères de l'oxindigo. Une incertitude règne sur les constitutions réciproques de ces deux corps, incertitude qui devrait donc se retrouver identique dans le cas présent. Mais si le corps orangé, isoindigoïde mixte qui résulte de la condensation de la thionaphtènequinone sur l' α -coumaranone devait avoir la constitution XVI, il faudrait admettre, lors de sa formation, une ouverture préalable des cycles des matières premières. Or, la synthèse de ce corps orangé s'opère au sein de l'anhydride acétique à l'ébullition, c'est-à-dire dans des conditions et en présence d'un réactif tels que les cycles en question ont bien davantage tendance à se fermer plutôt qu'à s'ouvrir.

Il en résulte qu'on peut considérer comme démontrées les structures IV a et XVI pour les indigoïdes mixtes isomères, respectivement orangé et jaune. Par voie de conséquence, il y a là une indication supplémentaire tendant à attribuer aux deux nouveaux isomères de l'oxindigo, décrits dans le mémoire précédent (4), les corps orangé et jaune, les constitutions respectives de l'isooxindigo (IV c) et de la dibenzo-3.4.7.8-naphtyrene (XVII).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

(Avec M^{lle} Madeleine Couallier.)

Leuco-isothioindigo C₁₁H₁₀O₂S (VII ou VIII).

Première préparation. — On dissout, d'une part, 0,300 g d' α -hydroxythionaphtène dans 4 cm³ d'alcool, et d'autre part, 0,300 g de p-nitrosodiméthyl-aniline dans 2 cm³ d'alcool. On mélange les deux solutions après les avoir refroidies à 0°. On maintient une heure à cette température, puis on ajoute 1 cm³ d'eau distillée. On centrifuge après 20 minutes.

On fait deux clairçages à l'alcool et un à l'éther, et l'on obtient 0,23 g de produit brut, soit un rendement de 80 0/0 par rapport à la théorie.

Deuxième préparation. — On dissout, d'une part, 0,300 g d' α -hydroxythionaphtène dans 2 cm³ d'alcool et, d'autre part, 0,220 g de nitrosobenzène dans 2 cm³ d'alcool. On refroidit les deux solutions, on les mélange et on maintient une heure et demie à 0°. On centrifuge et claire plusieurs fois à l'éther. On obtient 0,22 g de leuco-isothioindigo, soit un rendement de 72 0/0.

Le corps blanc obtenu est recristallisé plusieurs fois dans le chloroforme. F. instantanée: 260°.

Analyse:

Calculé pour C₁₁H₁₀O₂S: C 64,42; H 3,37; S 21,45;
Trouvé: C 64,17; 64,22; H 3,59; 3,28; S 22,34; 21,78.

Isothioindigo C₁₁H₈O₂S (IV b).

On dissout, d'une part, 1 g d' α -hydroxythionaphtène dans 10 cm³ d'alcool, puis, d'autre part, 0,37 g de bioxyde de Sélénium SeO₂ dans 4 cm³ d'alcool. On mélange les solutions après les avoir refroidies à 0° et on maintient 2 heures à cette température. On filtre, et après une première recristallisation dans 30 cm³ de benzène, dans lequel le sélénium noir qui s'est formé simultanément est insoluble, on obtient 0,35 g d'isothioindigo, soit un rendement de 36 0/0 de la théorie.

Après une seconde recristallisation dans 25 cm³ de benzène, menée, comme la première d'ailleurs, en concentrant le solvant sous vide léger, on l'obtient tout à fait pur, en cristaux violet-noir, très solubles dans les solvants usuels. F. instantanée: 224° avec décomposition.

Analyse:

Calculé pour C₁₁H₈O₂S: C 64,87; H 2,72; S 21,60. Trouvé: C 64,83; H 3,0; S 21,66.

Thionaphtène-3-coumarone-3'-indigo C₁₁H₈O₂S (IV a).

On chauffe pendant une heure à 150° 0,37 g d' α -coumaranone et 0,5 g de thionaphtènequinone dans 1,2 cm³ d'anhydride acétique. Après refroidissement, le corps précipite. On en recueille 0,4 g, soit un rendement de 51 0/0.

Après plusieurs recristallisations dans le xylène, on l'obtient fondant instantanément à 236°. Cristaux jaune-orangé.

Thionaphène-2-coumarone-3'-indigo $C_{11}H_8O_3S$ (II a).

On chauffe pendant 1/2 heure à 150° 0,1 g de thionaphènequinone [*p*-diméthylaminoanile]-2 et 0,05 g d' α -coumaranone dans 1 cm³ d'anhydride acétique.

Après refroidissement le produit précipite. On en recueille 0,08 g soit un rendement de 80 0/0.

Cette indirubine mixte se présente en cristaux rouge brique (solutions rouges) fondant instantanément au bloc d'or à 258° (Fries et Bartholomäus indiquent 242°).

Thionaphène-2-coumarone-2'-indigo $C_{11}H_8O_3S$ (I a).

On chauffe pendant 1/2 heure à 150° 0,1 g de thionaphènequinone [*p*-diméthylaminoanile]-2 et 0,05 g de β -coumaranone dans 1 cm³ d'anhydride acétique. Après refroidissement, il précipite 0,058 g de l'indigoïde mixte, soit un rendement de 58 0/0.

Après recristallisation dans le toluène, ce corps fond instantanément au bloc d'or à 309° (Fries et Bartholomäus (7) indiquent 292°, mais signalent que le produit commence à s'affaisser dès 272°). Cristaux rouge clair (solutions jaune orangé).

Dibenzo-3.4.7.8-monothianaphtryrone $C_{11}H_8O_3S$ (XIV).

Première préparation. — On porte un court instant à l'ébullition 0,1 g de thionaphène-3-coumarone-3'-indigo dans 1 cm³ de potasse alcoolique à 10 0/0. Après refroidissement, on ajoute 5 cm³ d'alcool et 2 cm³ d'acide acétique, puis on verse dans un excès d'eau distillée. Le corps jaune isomère du produit initial précipite lentement. Rendement quantitatif.

Deuxième préparation. — On chauffe à l'ébullition pendant 10 minutes 0,1 g de thionaphène-3-coumarone-3'-indigo dans 2 cm³ de formamide. Après refroidissement on obtient l'isomère jaune pur d'emblée avec un rendement de 65 0/0. F. instantanée : 309°.

(1) F. ARNDT, cité par B. EISTERT, *Mésomérie et Tautomérie*, p. 188. — (2) J. van ALPHEN-Ber., 1939, 72, 525; *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 1940, 59, 289; 1941, 60, 138. — (3) R. PUMMERER et E. STIEGLITZ, *Ber.*, 1942, 75, 1072. — (4) P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1944, 11, 82. — (5) H. OHLE et G. A. MELKONIAN, *Ber.*, 1941, 74, 398. — (6) Ch. MARS, CHALK, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1942, 9, 826. — (7) Ch. DUFRAISSE et P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, 1, 793. — (8) K. FRIES et E. BARTHOLOMAUS, *Ann.*, 1914, 405, 373.

Service des Recherches Scientifiques
du Laboratoire Municipal de Paris.

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 résultats en pour cent, sans le détail des pesées, sauf raisons particulières.

EXEMPLE :

$C_{11}H_{11}O_2N_2$	Calc.	C 73.95	H 5.63	N 8.09	P. Mo. 5 150
	Tr.	73.92	73.58	5.76 5.45	8.24;

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1864

Administration et Fonctionnement.

Admissions, réclamations, renseignements, changements d'adresse (3 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 (6^e).

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 (5^e).

Cotisations, comptabilité, s'adresser au TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6^e).

Cotisations des Membres de la Société.

Droit d'entrée: 20 francs (un seul versement). Cotisation annuelle: 250 francs pour les Membres résidant en France (joindre 3 francs en plus si l'on désire la carte de Membre sociétaire); 335 francs en tarifs n° 1, 365 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 libellé (sans autre indication): **Société Chimique de France**, et adressés à M. le TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6^e);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 280-28) portant l'indication: **Société Chimique de France**, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7^e).

Prélère de ne pas envoyer de mandats. Il n'est pas délivré de reçu, sauf sur demande spéciale accompagnée du montant du timbre du reçu et des frais d'envoi.

Prélère d'éviter à la Société les recouvrements postaux toujours onéreux et qui sont envoyés le 1^{er} février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du *Bulletin*: MASSON et C^o, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e). Tarif intérieur: 385 francs. Prix pour l'étranger: 515 francs (tarif n° 1) et 550 francs (tarif n° 2).

Il n'est plus possible de délivrer des numéros séparés.

Prix de vente des publications de la Société Chimique de France

(Port en sus pour l'étranger).

ANNÉES DU BULLETIN	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société	VOLUME DES CONFÉRENCES	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
Années antérieures à 1943.....	440 fr.	515 fr.	1893-1900.....	20 fr.	25 fr.
—			1920-21.....	55	65
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décade ou d'une collection.			1922.....	55	65
			1923.....	55	65
			1924.....	55	65
			1925-26.....	65	75
			1927-28.....	105	125
			1929-30-31-32.....	105	125
			1933-34-35.....	125	150
			1936-37-38.....	125	150
			Collection complète.....	520	620
Série I. (1856-1874.) } chaque					
Série II. (1875-1888.) } série...	65 fr.	75 fr.			
Série III. (1889-1898.) } ensemble	200	240			
Série IV. (1899-1906.)					
Série IV. (1907-1916).....	530	620	VOLUME DU CINQUANTAIRE (1908)		
Série IV. (1917-1926).....	470	550	renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.	210 fr.	250 fr.
Série IV. (1927-1933).....	640	750			
Collection complète.....	1.560	1.800			