

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE **FRANCE**

MÉMOIRES

Secrétaire général de la Société :

R. DELABY,

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

Rédacteur en chef du Bulletin

G. CHAMPETIER,

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

COMMISSION D'IMPRESSION :

G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUGLAUX, A. LEPAPE, H. MARQUIS.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux des séances de la Société.....	p. 385 à 403
Mémoires (soumaire au verso).....	p. 404 à 480

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

MASSON ET C^o, DEPOSITAIRES
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, boulevard Saint-Germain, Paris (6°)

Extraits des procès-verbaux des séances.....	385
--	-----

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BARBIÈRE (Jacques). Estérification nitrique et nitration d'amino-alcools.....	470
BUU-HOI et CAGNIANT (Paul). Sur la condensation des diamines aromatiques avec les naphthols en présence de trioxyméthylène.....	406
BUU-HOI et CAGNIANT (Paul). Sur la polarisation des dérivés du triphénylméthane par adsorption. (II ^e mémoire sur les phtaléines)...	410
CAILLAT (Roger). Action du fluorure de silicium sur l'acide nitrique et les oxydes d'azote N ₂ O ₅ et N ₂ O ₄	453
CAILLAT (Roger). Action du fluorure de silicium sur les acides boriques et sulfurique.....	455
CHRÉTIEN (André) et LOUS (Eskild). Sur un ferri-acétate ferreux.....	446
FOEX (Marc). Étude de la conductibilité électrique du système SiO ₂ -Na ₂ O vitreux et cristallisé.....	456
IVANOFF (M ^{lle} N.). L'huile de Néou.....	404
LOZAC'H (N.). Sur les γ -glycols acétyléniques (1). Préparation d'acétyloïnes éthylniques.....	416
MARIE (M ^{lle} Odette) et MM. DUPONT (G.) et DULOU (R.). Sur le dosage du camphène dans les mélanges avec le pinène.....	421
RUMPF (P.). L'électrochimie des sels complexes de carbénium. III. A propos du chlorure de tri-biphényl-carbénium : remarques sur la dissociation électrolytique partielle et l'isomérisation de valence.....	422
TABOURY (F. J.), SEIGNEUR (P.) et HUGON (A.). I. — Étude systématique des conditions de formation d'un précipité périodique.....	429
TABOURY (F. J.) SEIGNEUR (P.) et HUGON (A.). II. — Pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine vis-à-vis de la formation d'un précipité. Domaine de protection et limite de ce domaine.....	431
TABOURY (F. J.), SEIGNEUR (P.) et HUGON (A.). III. — Étude expérimentale du rôle du pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine dans le mécanisme des précipitations périodiques.....	434
TABOURY (F. J.) et GRAY (E.). Contribution à l'étude de la « liaison d'hydrogène ». Identification de phases par leurs spectres de rayons X dans le système antipyrine-hydroquinone.....	435
TABOURY (Martial-Félix) et SALVINIEN (Jean). Sur le caractère stoechiométrique de la dispersion protégée d'un précipité minéral très peu soluble.....	439

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 7 JUILLET 1944.

Présidence de M. L. HACKSPILL, vice-président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé Membre de la Société :

M. F. GUICHARD.

Sont présentés et nommés Membre de la Société

LABORATOIRE DU BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET GÉOPHYSIQUES, 250, rue Saint-Jacques, présenté par MM. JOLIBOIS et MONTAGNE.

M. Hubert DUTEL, ingénieur chimiste à la Société Potasse et Engrais chimiques, 18, montée du Petit-Versailles, Caluire (Rhône), présenté par MM. CHAPAS et PARIS.

M. Joseph LEPERCO, directeur général des Usines de la Société Chimique de Gerland, 49, rue de la République, à Lyon;

M. Marcel FAIDUTTI, chef de laboratoire de la Manufacture Lyonnaise de Caoutchouc, 73, rue du 4-Août, Villeurbanne;

M. Antoine SAUNIER, chef de laboratoire de la Société Chimique de Gerland 163, rue de Gerland, Lyon,

Présentés par MM. CHAPAS et PARIS.

M^{lle} Marie-Sylvette MONTEIL, licencié ès sciences, aide technique à l'Institut de Chimie de Toulouse, 17, rue Sainte-Catherine, Toulouse (Haute-Garonne), présentée par MM. DELABY et CHAMPETIER.

Le pli cacheté n° 903 a été déposé le 7 juillet par M. Georges CHAUDRON.

Nous avons appris récemment la mort de M. A. TRILLAT, Membre de la Société depuis 1908. Le Secrétaire Général en informe l'assemblée dans les termes suivants :

Notre confrère, Auguste TRILLAT, décédé subitement à Carthage, le 2 avril dernier, naquit le 14 février 1861, à Pont-de-Beauvoisin (Isère). Après un séjour au laboratoire de VON BAYER, alors professeur à l'Université de Munich (1885), il fut chargé de conférences à l'École de Physique et de Chimie (1897), puis d'un cours d'analyse à l'Institut Pasteur (1901-1904); il fut alors nommé chef du Service des Recherches appliquées à l'Hygiène dans cet établissement où se déroulera désormais toute sa carrière scientifique.

Le nom d'Auguste TRILLAT est inséparable de l'étude du formol et tous ses travaux qui pourraient sembler disparates sont au contraire le développement harmonieux d'une même idée directrice. Leur point de départ a été la préparation industrielle du soluté d'aldéhyde formique dont il eut à s'occuper, dès 1884, alors qu'il n'était encore qu'aide chimiste aux Usines de Matières colorantes de la Plaine (Suisse) et qu'il appliquait à la préparation du violet hexaméthylé. C'est en 1888, au laboratoire de Schutzenberger au Collège de France, qu'il découvrit le perfectionnement important dans la fabrication industrielle du formol; et dès lors, abondamment pourvu d'une matière première aussi réactive et jusque là si peu répandue, il s'attacha à en étudier les multiples applications dont il entrevoyait l'intérêt considérable en chimie aussi bien qu'en hygiène. « Le point de soudure de ces deux grands groupes (de travaux), a-t-il écrit, est l'étude des propriétés anti-septiques du formol qui me conduisirent dans le domaine de l'hygiène et de l'épidémiologie, d'après un programme qui fut soumis à M. DUCLAUX et agréé par lui en 1901, époque à laquelle je rentrai à l'Institut Pasteur. » Ce faisant, il suivait l'exemple du génial fondateur de cet illustre établissement, PASTEUR, qui observa patiemment les cristaux pendant plus de dix ans « avec son œil de myope » et dont l'œuvre biologique se développa logiquement sans qu'il se départit jamais de la rigueur expérimentale du cristallographe originel.

Nous ne pouvons même esquisser les questions si diverses soumises à l'examen d'Auguste TRILLAT dans cette trop brève évocation à sa mémoire : elles feront l'objet d'une notice détaillée à paraître dans notre Bulletin, dès que les circonstances le permettront.

Signalons cependant à cette place, qu'il découvrit la caséine formolée ou galalithe en 1893, et les premières résines synthétiques formaldéhyde-phénol du type bakélite l'année suivante.

Rappelons de plus que notre regretté confrère présida aux destinées du Conseil d'Hygiène de la Seine, de l'Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie, que les divers ministères s'assurèrent son concours : le Comité d'Hygiène industrielle du ministère du Travail, le Conseil technique de la Marine, le Commerce extérieur dont il fut conseiller dès 1900; et qu'il fut chargé de maintes missions tant en France qu'à l'étranger par l'Agriculture, le Commerce ou la Guerre. Dans ce département ministériel, il fut chargé en 1915 de la direction d'un laboratoire d'études chimiques.

Sa carrière fut marquée à tous les échelons par de flatteuses distinctions : lauréat du prix Leblanc de notre Société, il fut aussi distingué par l'Académie des Sciences, par l'Académie de Médecine (il en devint Membre en 1937), par la Société d'Encouragement. Dans l'ordre de la Légion d'honneur, il fut nommé chevalier en 1901, puis promu officier en 1911 et commandeur en 1923.

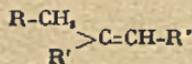
La SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE prie M. J.-J. TRILLAT, Membre également de notre Compagnie et fils de notre éminent confrère disparu, ainsi que sa famille, d'agréer l'expression de ses sentiments attristés jointe à celle de sa douloureuse sympathie.

A la demande de MM. POLONOVSKI et LECOQ, il est procédé à l'ouverture du pli cacheté n° 791, déposé le 5 juillet 1939. Le mémoire contenu portant le titre : *Sur la structure de la cytilisine*, paraîtra dans un prochain Bulletin.

Sur l'autoxydation des carbures éthyléniques;
par M. C. PAQUOT.
(9.6.1944)

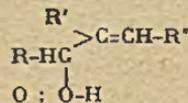
L'étude précise des produits obtenus au cours des phénomènes d'autoxydation des carbures éthyléniques, difficile à mener à bien par suite des très faibles rendements, a fait l'objet de travaux fragmentaires qui sont d'abord rappelés.

En s'appuyant sur ces travaux et sur l'étude d'ensemble des phénomènes d'autoxydation catalysée par les phthalocyanines faite par l'auteur, on peut montrer que tous les produits obtenus dans l'autoxydation dérivent de deux types de peroxydes organiques; pour un carbure de formule :

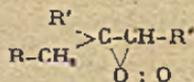


ces peroxydes sont :

Peroxyde type P₁ :



Peroxyde type P₂ :



L'étude des phénomènes d'oxydation par l'oxygène catalysée par les phthalocyanines fera l'objet d'une communication ultérieure.

Une méthode rapide pour l'analyse qualitative des alliages légers;
par MM. H. MOUREU, P. CHOVIN et L. TRUFFERT.
(9.6.1944).

La méthode préconisée permet de déceler très rapidement des traces infimes de tous les métaux présents dans les alliages légers à base d'aluminium ou de zinc.

Elle s'inspire de la méthode de G. CHARLOT et D. BEZIERS et elle consiste à utiliser pour chaque métal une réaction spécifique de ce métal, ou rendue telle, en ajustant convenablement le pH ou en complexant les ions gênants. Les réactions sont effectuées soit en micro-tubes à essai, soit à la goutte sur papier filtre, selon les cas.

L'alliage est attaqué par de la soude diluée et dans la liqueur sodique on recherche directement le glucinium et l'aluminium par l'aurine-tricarboxylate d'ammonium puis, si la réaction est positive, on recherche séparément chacun de ces deux métaux,

le glucinium par la quinalizarine et l'aluminium par le noir bleu au chrome NR qui donne en lumière ultra-violette une fluorescence caractéristique de ce métal; on recherche également le zinc par la réaction au mercurisulfocyanure d'ammonium. Le résidu de l'attaque sodique est repris par l'acide chlorhydrique et, après séparation éventuelle de la silice, on recherche dans la solution le manganèse par la réaction au persulfate de sodium, le chrome, après sa transformation en chromate par la diphénylcarbazine, le cuivre par l'acide rubéanique en milieu citraté, le cobalt par le β -nitroso- α -naphthol, le nickel par la diméthylglyoxime, le fer par le sulfocyanure d'ammonium et l'alcool benzylique, et le magnésium, après séparation de tous les autres métaux par le diéthylthiocarbamate de sodium, par le *p*-nitrobenzène-azo- α -naphthol.

*Dispositif pour l'étude de réactions d'équilibre entre gaz et solides.
Essais d'oxydation de OCu, par la vapeur d'eau:*
par Louis DOMANGÉ.
(10.6.1944).

L'appareil utilisé comprend un tube cylindrique de silice, chauffé électriquement et ayant son axe vertical. Ce tube fait partie d'un circuit dans lequel est intercalé un saturateur de vapeur maintenu à température constante. Dans un tel appareil les gaz montent dans le tube de silice. Ils circulent automatiquement, passant successivement sur des plateaux en chicane, garnis des substances solides et placés au centre du tube de silice, et dans le saturateur de vapeur.

L'équilibre est atteint rapidement. La mesure de la pression totale et celle de la température du saturateur permettent de déterminer les pressions partielles des constituants gazeux (au nombre de deux).

L'intérêt d'un tel appareil réside dans le fait que la circulation se fait seule, en particulier en l'absence du mercure. Cela permettra d'étudier des réactions dans lesquelles interviennent des substances telles que le chlore ou le brome.

Des expériences conduites dans cet appareil avec l'oxyde cuivreux et la vapeur d'eau montrent que, jusqu'à 950° C. l'action oxydante de la vapeur d'eau est pratiquement nulle. Il n'est donc pas possible de préparer OCu, en envoyant un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène sur l'oxyde OCu.

Contribution à la synthèse d'hydrocarbures lubrifiants;
par MM. P. CAGNIANT et A. DELUZARCHE.
(28.5.1944).

Les auteurs étudient les méthodes de préparation d'hydrocarbures lubrifiants et de leurs dérivés par alcoylation des hydrocarbures polycycliques aromatiques et hydroaromatiques, ainsi que les possibilités d'utilisation de telles substances comme dopes et parafloes dans l'industrie des lubrifiants de remplacement.

Contribution au problème de la mésomérie dans les combinaisons aromatiques,
par BUU-HOI et PACAULT.
(15.6.1944).

Les auteurs montrent à la fois par des arguments chimiques et des arguments physiques la nécessité de réviser les formules de certains hydrocarbures aromatiques et de leurs dérivés.

Application des spectres de rayons X en rayonnement rigoureusement monochromatique à quelques problèmes de chimie minérale;
par MM. René FAIVRE et Georges CHAUDRON.

Des cristallographes ont déjà appliqué à des problèmes de chimie colloïdale et de métallurgie une technique de spectrographie X en rayonnement rigoureusement monochromatique. Nous avons pensé que l'utilisation de cette technique en chimie minérale pourrait être très féconde. Grâce aux qualités de clarté des spectres (absence de fonds continu) et de finesse (focalisation du rayonnement) nous avons résolu quelques problèmes relatifs à la déshydratation de SO_3Ca , $1/2 \text{H}_2\text{O}$, à l'allotropie du soufre et à l'isodimorphisme de CO_3Ca et CO_3Sr , impossibles à étudier par la technique habituelle.

Société chimique de France. Section de Lyon.

SÉANCE DU 29 JANVIER 1944.

Présidence de M. LICHTENBERGER, Président.

Sur la préparation des polyalcoylcyclobutanones;
par J. COLONGE et D. JOLY.

L'un des auteurs a antérieurement constaté (J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 13) qu'en condensant la diéthylcétone par l'acide bromhydrique anhydre, il se fait une cétone β -bromée (C₆H₁₁)₂CB_r-CH(CH₃).CO.C₂H₅, que la potasse alcoolique transforme en un mélange de cétone éthylénique, la méthyl-4, éthyl-5 heptène-4 one-3 et de cétone cyclanique, la diméthyl-1.3 diéthyl-2.2 cyclobutanone-4.

En vue d'obtenir d'autres cyclobutanones, les auteurs ont préparé, par action de l'acide bromhydrique sur des cétones α - et β -éthyléniques, toute une série de cétones β -bromées, qui ont été soumises à l'action de la potasse alcoolique; les cétones cyclobutaniques, mélangées de cétones éthyléniques initiales, ont été isolées à l'aide de leurs semicarbazones.

Ont été préparées :

Diméthyl-1.3 dipropyl-2.2 cyclobutanone-4. $E_{11} = 109^\circ$; $d_4^{22} = 0,875$;
semicarbazone F = 143°.

Méthyl-1 triéthyl-2.3.3 cyclobutanone-4. $E_{11} = 94^\circ$; $d_4^{15} = 0,882$;
semicarbazone F = 129°.

Triméthyl-1.3.3 diéthyl-2.2 cyclobutanone-4. $E_{11} = 93^\circ$; $d_4^{15} = 0,899$;
semicarbazone F = 187°.

Triéthyl-1.2.2 cyclobutanone-4. $E_{11} = 95^\circ$; $d_4^{10} = 0,885$;
semicarbazone F = 179°.

Diméthyl-1.1 diéthyl-2.2 cyclobutanone-4. $E_{11} = 85^\circ$; $d_4^{15} = 0,895$;
semicarbazone F = 226°.

De leurs essais, les auteurs tirent quelques règles relatives à l'influence des substitutions autour du groupement carbonyle sur la facilité de cyclisation des cétones β -bromées.

La constitution de ces cyclobutanones a été établie par oxydation permanganique qui conduit à des acides succiniques tri- et tétra substitués, dont certains n'étaient pas décrits, et qu'il a fallu synthétiser.

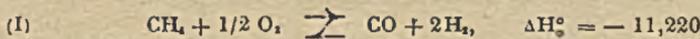
Acide α -méthyl α' . α' -diéthylsuccinique. F = 103° phénylimide F = 194°.

Acide triéthylsuccinique. F = 118°.

Acide α . α -diméthyl α' . α' diéthylsuccinique. F = 145°.

Sur l'obtention de gaz de synthèse par combustion ménagée du méthane;
par Charles EICHNER, Marcel PERRIN et Marcel PRETTE.

Des trois procédés de transformation du méthane en hydrogène ou en gaz de synthèse : dissociation, conversion par la vapeur d'eau ou le gaz carbonique, et combustion ménagée, ce dernier a été le moins étudié. Il consiste à mettre en présence, à température assez élevée, deux volumes de méthane et un volume d'oxygène. Il est admis que la transformation peut être schématisée par l'équation :

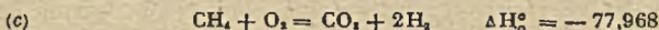
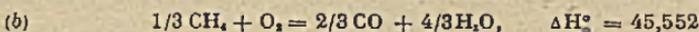
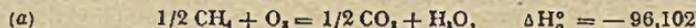


Mais une étude sommaire révèle que cette combustion est loin d'obéir à la réaction (1). En phase homogène, c'est-à-dire dans la flamme, comme au contact d'un catalyseur solide, le système final contient toujours, à côté de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, une certaine dose de gaz carbonique et de vapeur d'eau. On trouve également du méthane non transformé, si l'opération a lieu à une température assez modérée. Quand les réactifs sont envoyés sur une masse de contact initialement maintenue à une température uniforme, le catalyseur s'échauffe fortement aux environs du point d'arrivée des gaz frais, et se refroidit au delà. La transformation globale comporte donc d'abord une réaction de combustion

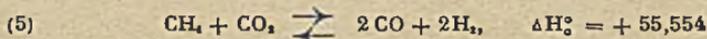
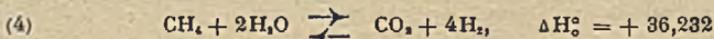
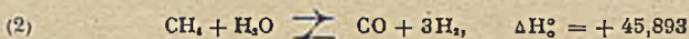
qui est plus exothermique que (1), et qui consomme tout l'oxygène, et une partie seulement du méthane.

Le reste de ce combustible est ensuite converti par les produits finaux d'oxydation obtenus au préalable.

D'après le principe de l'état initial et de l'état final, la combustion peut être représentée indifféremment par l'une des équations :



Puis la conversion est correctement définie par deux des équilibres :



Sur la base de cette conception, la composition du mélange gazeux en fin d'équilibres de conversion, a été calculée en fonction de la température et de la composition du mélange initial $\text{CH}_4 + a \text{O}_2$ ($a \geq 0,50$), en appliquant simultanément la loi d'action des masses aux deux équilibres (2) et (3). Le mélange à convertir est défini par la composition du mélange initial partiellement transformé par une des réactions (a) à (c), qui a consommé tout l'oxygène. Les valeurs des constantes en équilibres (2) et (3), sont calculées *a priori* en utilisant les chaleurs de réactions et les énergies libres des molécules récemment publiées par PITZER (*Chem. Rev.*, 1940, 27, 39).

Le système de deux équations obtenu est résolu par approximations successives. La même méthode est également appliquée aux mélanges $\text{CH}_4 + a \text{O}_2 + b \text{H}_2\text{O}$, qu'il est parfois préférable d'employer pour éviter des réactions secondaires gênantes, ou une température trop élevée dans la zone de combustion.

La confrontation des résultats expérimentaux et des valeurs ainsi calculées, montre qu'avec de nombreuses masses de contact, l'équilibre est aisément atteint entre 700° et 900° C, et n'est jamais dépassé, ce qui serait le cas si la réaction (1) était susceptible de se produire.

L'intérêt principal de cette confrontation réside dans l'examen des données expérimentales obtenues quand le catalyseur ne peut réaliser l'équilibre prévu. Les écarts entre les concentrations calculées et celles trouvées, apportent des indications importantes sur le mécanisme de la combustion, et même sur celle de la conversion. C'est ainsi que lorsque l'équilibre n'est pas atteint, on obtient toujours des gaz plus riches en vapeur d'eau, que ne le prévoit l'équilibre. Ceci condamne le mécanisme (c) de combustion, car s'il se produisait, toute l'eau trouvée devrait être formée par l'équilibre non atteint du gaz à l'eau. Il y a de même, presque toujours excès de gaz carbonique, ce qui prouve que sur presque toutes les masses de contact utilisées, la combustion ne peut se produire que selon la réaction (a) de combustion totale très exothermique. Les écarts observés quand on s'éloigne de l'équilibre, varient différemment pour le gaz carbonique et pour la vapeur d'eau, ce qui révèle que, selon le catalyseur, c'est l'un de ces deux gaz qui est l'agent de conversion le plus efficace.

Société Chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 11 DÉCEMBRE 1943.

Présidence de M. BÉNÉZECH.

Président	M. DOLIQUE.
Premier Vice-Président.....	M. RÉMY.
Deuxième Vice-Président	M. CRISTOL.
Secrétaire	M. GUITER.

Sur quelques réactions de déshalogénéation en série alicyclique,
par M. MOUSSERON et F. WINTERITZ.

Dans un précédent travail (1); nous avons déjà rapporté quelques cas de déshalogénéation malonique de certains dérivés dibromés-1.2 du cyclohexane et étudié l'influence de substitutions sur la mobilité des halogènes. Nous avons voulu étendre ces réactions à des agents de débromuration autres que le malonate d'éthyle.

Action de l'éthylate de sodium sur le cyano-1 dibromo-1.2 cyclohexane (2). Après chauffage au bain-marie pendant 6 heures et hydrolyse, on isole des produits acides, qui après identification se sont révélés comme étant de l'acide cyclohexène-1 carbonique-1 :

$E_b = 137^\circ$; $d_{20} = 1,101$; $n_D = 1,49781$; amide F = $127^\circ-128^\circ$;

ester méthylique :

$E_b = 190^\circ-192^\circ$; $d_{20} = 1,028$; $n_D = 1,47687$.

Le chlorure de cet acide copulé avec la méthyl-3 cyclohexylamine active (3) fournit la N (méthyl-3'-cyclohexyl)-cyclohexène-1 carbonamide :

F = $111^\circ-111^\circ,5$, $[\alpha]_{D,20} = -26^\circ$; $[\alpha]_{D,25} = -22^\circ,60$,

identique en tous points à celle obtenue en partant d'un acide cyclohexène-1 carbonique de constitution bien déterminée.

Action du cyanacétate d'éthyle sodé sur les dibromo-dihydronaphtalènes. — Le dibromo-2.3 dihydronaphtalène-1.4 sous l'action du cyanacétate d'éthyle régénère entièrement le naphthalène; son isomère par contre, le dibromo-1.2 dihydronaphtalène-3.4 à côté d'un peu de produit acide fournit principalement le carbure de départ qui est le dihydro-3.4 naphthalène.

Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par le malonate d'éthyle (4) ce qui d'ailleurs pouvait se prévoir.

Action du malonate d'éthyle sodé sur les dibromo et dichloro-5.6 cholestérol. — La réaction est conduite de la même façon que plus haut. En fin de réaction, dans les deux cas on ne peut isoler que du cholestérol. Ce résultat est à rapprocher de celui de DECOMBE et RABINOVITSCH (5) obtenu par hydrogénation au platine de ces dérivés dihalogénés, quoique le départ des deux chlores sous l'influence de l'hydrogène se fait en passant d'abord par le dérivé monohalogéné.

Dibromo-1.2 cyclohexane et acétylacétone sodée. — La réaction est effectuée par chauffage en tube scellé à 180° pendant 12 heures, mais aucun produit de substitution n'a pu être isolé. Par contre, en faisant agir l'acétylacétone sodée sur le chloro-1 cyclohexène-2 en milieu alcoolique et au bain-marie nous avons pu atteindre la (propylone-3)-3-cyclohexène-1 cherché, isomère cyclénique de celui obtenu par SCHARWIN (6), et dont les constantes sont :

$E_b = 195^\circ$; $d_{20} = 0,940$ $n_D = 1,4695$; semicarbazone F = 164° .

Dibromo-1.2 cyclohexane et α -picoline sodée. — La technique suivie est celle de FISCHIBABINE (7) à propos du chlorocyclohexane. Dans ces conditions la réaction est négative.

Action du phthalimide potassique et du phthalimidomalonate d'éthyle sodé sur le dibromo-1.2 cyclohexane. — Nous avons opéré en présence d'un grand excès de dérivé halogéné et à 180° au bain d'huile, en suivant la technique de SØRENSEN (8), mais aucun produit de substitution n'a pu être isolé.

Il est à noter que SOBECKI (9) en faisant agir le phthalimide de potassium sur le dibromo-1.4 cyclohexane est arrivé aux mêmes constatations.

Dibromo-1.2 cyclohexane et cyclohexylpropyne sodée. — Le carbure acétylénique obtenu selon RESSEGUIER (10) est sodé par l'amidure de sodium, le dibromo-1.2 cyclohexane est ajouté par petites portions et le mélange chauffé à 160° au bain d'huile. Après reprise par l'eau, extraction à l'éther et évaporation des solvants on isole un résidu de haut point d'ébullition, mais dont la quantité réduite ne nous a pas permis l'identification complète. La couche aqueuse présente une forte teneur en bromure de sodium.

Le chloro-1, cyclohexène-2 nous a cependant rendu possible l'obtention de quelques dérivés acétyléniques :

(cyclohexène-2)-yl cyclohexylpropyne	$E_b = 150^\circ$	$d_{20}^{25} = 0,962$	$n_D^{25} = 1,5048$
(cyclohexène-2)-yl phénylacétylène	= 160°	= 0,997	= 1,5516
(cyclohexène-2)-yl cyclohexylacétylène	= 130°	= 0,976	= 1,4809

En résumé, il ressort de ces réactions que le dibromo-1.2 cyclohexane ne possède pas toujours la même réactivité vis-à-vis de divers agents de déshalogénéation.

Action de l'aldéhyde formique sur les magnésiens de quelques dérivés chlorométhylés,
par M. MOUSSERON et Nguyen Phuoc Du.

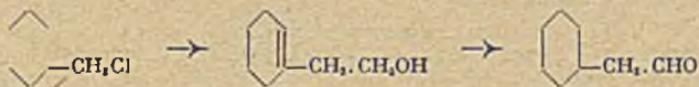
A la suite du travail de GRIGNARD (*C. R.*, 1902, 134, 106) sur l'action du trioxyméthylène sur le chlorure de benzylmagnésium, suivie d'un chauffage prolongé, TIFFENEAU et DELANGE (*C. R.*, 1903, 137, 573) reconnurent que l'alcool obtenu était l'alcool orthotoluylrique et non pas l'alcool phényléthylrique.

REICHSSTEIN en répétant plusieurs fois cette réaction obtint les alcools diméthyl-2.3 et triméthyl-2.3.4 benzylriques (*Helv. Chim. Act.*, 1936, 19, 412).

Diverses hypothèses ont été formulées par SCHMIDLIN (*Ber.*, 1912, 45, 3193), par KIRBY et GILLMAN (*J. Amer. chem. Soc.*, 1932, 349), mais aucune ne permet de prévoir l'ensemble des résultats expérimentaux.

Dans divers essais nous avons utilisé le formol gazeux par barbotage dans la solution étherée du magnésien; la température de la réaction était soit limitée à celle de l'ébullition de l'éther, soit élevée progressivement par le remplacement de l'éther évaporé par du toluène. Dans ce cas nous avons toujours obtenu l'alcool phényléthylrique qui, oxydé par le permanganate de potassium conduit à l'acide benzoïque. Nous avons pensé que cette différence d'action provenait de la lenteur de la réaction (deux jours dans le cas du trioxyméthylène), aussi nous nous sommes mis dans les mêmes conditions en ajoutant pendant deux jours une solution étherée de formol gazeux; mais la réaction fournit encore de l'alcool phényléthylrique.

Il est intéressant de constater que le chlorométhyl-1 cyclohexène-1 conduit avec le trioxyméthylène au cyclohexényl-1 éthylol-1. Le chlorure obtenu par action du pentachlorure du phosphore sur le cyclohexényl-1 méthylol-1 donne un magnésien qui réagit sur le trioxyméthylène pour fournir un alcool $E_{b.} = 98^{\circ}$. Après hydrogénation catalytique au platine en milieu acétique suivie d'une oxydation chromique on obtient un aldéhyde dont la semicarbazone fond à 152° comme celle de l'éthylal cyclohexane préparé par SKITA (*Ber.*, 1915, 48, 1694).



Cette réaction rappelle celle du bromométhyl cyclohexylmagnésium qui donne le cyclohexyléthanol.

I. — Pour étudier l'influence des substitutions dans le noyau nous avons fait réagir de même le formol gazeux et le trioxyméthylène sur le *m*-méthylbromométhylbenzène magnésium. La réaction a été normale dans les deux cas. Ceci confirmé les résultats de CARRÉ pour l'action du trioxyméthylène (*C. R.*, 1909, 148, 1109; *ibid.*, 1910, 151, 149).

II. — L'*o*-méthylbromométhylbenzène magnésium donne lieu à une transposition avec le trioxyméthylène, réaction en accord avec les résultats obtenus par SMITH (*J. Amer. chem. Soc.*, 1940, 2639). Cependant le formol gazeux fournit avec un bon rendement, par une réaction normale, le méthyl-1 éthylol-2 benzène, donnant par oxydation permanganique alcaline l'acide *o*-phthalique. Cette différence d'action des deux formes de l'aldéhyde formique s'est produite d'une façon analogue dans le cas du chlorure de benzyle.

III. — Le *p*-méthylbromométhylbenzène magnésium donne principalement avec le formol gazeux une réaction de transposition, l'alcool oxydé par le permanganate en milieu alcalin conduisant à l'acide benzénetricarboxique-1.2.4 $F = 217^{\circ}$ - 218° , tandis que le trioxyméthylène fournit une réaction normale, le produit d'oxydation étant l'acide *p*-phthalique $F = 300^{\circ}$ (sublimation) accompagné d'une petite quantité de l'acide précédent $F = 217^{\circ}$; ces résultats ne sont pas superposables à ceux trouvés pour le dérivé de l'*o*-xylène.

IV. — Le chlorométhyl-1 naphthalène est obtenu pur suivant la technique de DARZENS (*C. R.*, 1936, 198, 625). Son magnésien réagit sur le formol gazeux et sur le trioxyméthylène pour donner un alcool $E_{b.} = 186^{\circ}$ $F = 61^{\circ}$ (Rendement 50 0/0). Par oxydation permanganique il conduit principalement à l'acide naphthoïque-1, fondant à 160° . Il s'agit donc du naphthyl-éthylol-1, déjà préparé par GRIGNARD (*C. R.*, 1905, 141, 45). Une très petite fraction de la cristallisation contient un acide fondant à 173° . Par recristallisation dans le tétrachlorure de carbone le point de fusion remonte à 176° . Il s'agit probablement de l'acide méthyl-1 naphthoïque-2 provenant du méthyl-1 naphthyl-méthylol-2 qui s'est formé en petite quantité dans la réaction avec transposition. GILLMAN (*J. Amer. chem. Soc.*, 1929, 3475) a obtenu avec le formol gazeux (rendement relativement faible) un alcool $E_{b.} = 167^{\circ}$ - 170° $F = 121^{\circ}$ qu'il n'a pas pu oxyder et il a conclu à une réaction avec transposition.

V. — Le chlorométhyl-2 tétraline est préparé avec la méthode de chlorométhylation de BLANC (*Bull.*, 1923, 33, 319). Son magnésien réagit sur le trioxyméthylène

et sur le formol pour conduire à un alcool qui, oxydé par le permanganate de potassium, donne l'acide tétrahydronaphtalique-2. $F = 153^\circ$, montrant que seule la réaction normale avait pris naissance.

En conclusion, le formol gazeux et le trioxyméthylène n'agissent pas toujours d'une manière identique et d'autre part le noyau du naphthalène empêche la réaction de transposition.

Quelques nouveaux amino-alcools cyclaniques,
par M. MOUSSERON.

I. — L'action de l'éthylène diamine sur le méthyl-4 époxy-1.2 cyclohexane conduit au méthyl-4 (amino-2 éthyl)-N-amino-2 cyclohexanol, $Eb_{11} = 170^\circ$ et à deux isomères bis-(hydroxy-1.1'-méthyl-4.4'-cyclohexyl)-éthylène diamine : $F = 190^\circ-191^\circ$ (peu soluble dans l'alcool) et $Eb_{11} = 260^\circ$ (chlorhydrate $F = 250^\circ$) donnant tous deux un complexe cuivrique.

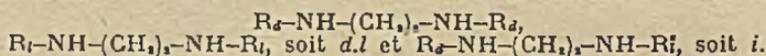
En utilisant l'époxyde actif, on sépare l'amine primaire $Eb_{11} = 170^\circ$ ($\alpha_{111} = -0,70$, alcool) et deux amines secondaires $F = 188^\circ-189^\circ$ et $Eb_{11} = 260^\circ$ (chlorhydrate, $F = 255^\circ$).

II. — La triméthylènediamine fournit avec l'époxy cyclohexane l'(amino-propyl) N-amino-1 cyclohexanol-2. $Eb_{11} = 175^\circ$ et la bis-(hydroxy-2.2' cyclohexyl)-propylènediamine $Eb_{11} = 260^\circ$ donnant des complexes avec le cuivre.

III. — Le bromure de méthylène donne avec l'amino-2 cyclohexanol a. bis-(hydroxy-2.2' cyclohexyl)-méthylènediamine $Eb_{11} = 240^\circ$.

IV. — Nous avons montré (*Comm. Soc. Chim.*, Montpellier, juin 1943), que l'action de l'éthylènediamine sur l'époxy cyclohexane conduisait à deux bis-(hydroxy-2.2' cyclohexyl)-éthylènediamines stéréoisomères : $F = 203^\circ-204^\circ$, $F = 87^\circ-88^\circ$. l'un d'entre eux devant correspondre à la forme i.

Le dibromoéthane réagit également à chaud sur l'amino-2 cyclohexanol d. l. en donnant ces deux composés :



En opérant avec l'amino-2 cyclohexanol l. (GODCHOT et MOUSSERON, *C. R.*, 1932, 194, 981) on sépare un composé $F = 89^\circ-90^\circ$, $[\alpha]_{17} = -30^\circ$, $[\alpha]_{111} = -33,5$ (alcool).

L'isomère $F = 203^\circ-204^\circ$ est donc l'isomère inactif.

V. — Par chauffage de l' α -aminopyridine en excès avec l'époxy cyclohexane à 130° , on sépare l' α -aminopyridyl-2 cyclohexanol $Eb_{11} = 220^\circ$. Cet amino-alcool a été éthylé avec l'iodure d'éthyle : $Eb_{11} = 235^\circ$.

VI. — L'épichlorhydrine du glycérol (1 mol.) chauffé à 150° avec l'amino-2 cyclohexanol (2 mol.) fournit après reprise à la soude une substance n'ayant pu être cristallisée et paraissant être le bis-(hydroxy-2.2' cyclohexyl)-propanol-1.2.

Bouillie anticryptogamique cuivreuse et aluminique,
par MM. Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.
(Communiqué le 11 décembre 1943).

Nous avons fait connaître dans une précédente communication (*), la préparation particulièrement facile et économique de l'hydroxyde cuivreux. La bouillie à l'hydroxyde cuivreux, obtenue par simple agitation, à une teneur inférieure à 0,5 0/0 s'est montrée très efficace pour la défense de la vigne, des arbres fruitiers, des plantes potagères au cours d'essais pratiqués par divers expérimentateurs, auxquels nous avons procuré l'hydroxyde cuivreux, ou qui l'avaient préparé eux-mêmes, selon notre procédé. La végétation se trouve favorisée et les feuilles des arbres fruitiers sont même restées un peu plus longtemps attachées aux branches des feuilles des mêmes arbres traités à la bouillie bordelaise. La toxicité de l'hydroxyde cuivreux est au minimum le double de celle de la bouillie bordelaise de même teneur en cuivre. Cette supériorité tient à ce que l'hydroxyde cuivreux est très colloïdal et qu'il adhère parfaitement à la feuille. Dans le cas de la bouillie bordelaise une notable partie de l'hydroxyde cuivrique est adsorbé par la chaux non colloïdale et non adhérente. L'influence défavorable de la chaux dans une bouillie, ressort notamment d'essais pratiqués par M. HADORN et relatés par lui dans le *Bulletin de l'Office International du Vin*, de juillet-août 1943, pages 76 à 84.

L'hydroxyde cuivreux étant lourd, offre l'inconvénient de se déposer rapidement et les pulvérisations ne peuvent être pratiquées de façon homogène, qu'avec des pulvérisateurs à levier, l'hydroxyde étant maintenu en suspension par agitation

(*) Communication du 10 avril 1943.

constante due aux pulsations de l'appareil. Ce défaut de suspension est supprimé en associant l'hydroxyde cuivreux au gel d'alumine.

Le gel d'alumine qui maintient en suspension l'hydroxyde cuivreux, possède par surcroît le précieux avantage de présenter une toxicité qui est comparable à celle de l'hydroxyde cuivreux.

L'addition du gel d'alumine permet donc de réduire la teneur en cuivre à 100 g par hectolitre, sans nuire au pouvoir anticryptogamique de la bouillie.

La préparation de la bouillie cuivreuse et aluminique est la suivante :

650 g de pâte d'hydroxyde cuivreux à 80 0/0 d'eau, renfermant environ 100 g de cuivre sont délayés dans 10 litres d'eau. On dissout d'autre part 800 g de sulfate d'aluminium dans 60 l d'eau et 400 g de carbonate de sodium anhydre dans 30 l d'eau. On ajoute la suspension de l'hydroxyde cuivreux à la solution de sulfate d'aluminium puis on verse la solution de carbonate de sodium dans la solution de sulfate d'aluminium pour engendrer le gel d'alumine et par suite la bouillie, à la fois cuivreuse et aluminique.

Rôle des phénomènes osmotiques dans les équilibres globulo-plasmiques,
par MM. P. CRISTOL et C. BÉNÉZECH.

La construction des courbes cryoscopiques de quelques électrolytes (citrate trisodique, tartrate acide de potassium, tartrate de sodium, oxalate et bioxalate de sodium, fluorure et bifluorure de sodium, oxalate et fluorure de potassium, acétate, nitrate et bicarbonate de sodium) permet de déterminer graphiquement les concentrations correspondant à un même effet osmotique lui-même apprécié par l'abaissement cryoscopique en vertu de la relation $p = 12 \Delta$. Nous avons ainsi pu étudier les effets d'électrolytes équivalents du point de vue osmotique sur la répartition globulo-plasmique des éléments minéraux du sang et en particulier du ClNa. Une telle étude nous a montré que ces électrolytes sont bien loin d'avoir des effets comparables sur le rapport chloré, c'est-à-dire à la fois sur les chlorémies globulaire et plasmique et sur le volume globulaire. Les seules considérations osmotiques, quelle que soit d'ailleurs leur importance, ne permettent pas d'interpréter les faits puisque des électrolytes équivalents à ce point de vue peuvent provoquer non seulement une intensité différente du phénomène, mais encore un renversement du sens dans lequel il se produit.

L'étude du comportement du fluorure de sodium et du fluorure de potassium est à ce point de vue particulièrement suggestive. En effet, si c désigne la concentration du sel dans le sang, ΔV , l'abaissement constaté du volume globulaire l'expression $\Delta V/c$, sensiblement constante pour un même anticoagulant mesure le pouvoir diluant effectif de l'électrolyte considéré.

Or, l'expression $\Delta V/c$ vaut 1,7 pour FK et 5,3 pour FNa, le rapport des pouvoirs diluants des deux sels est donc $5,3/1,7 = 3,1$.

D'autre part, si on se rapporte aux courbes cryoscopiques, le rapport des pentes à l'origine FNa/FK a une valeur moyenne de 2,3. Enfin le rapport inverse des poids moléculaires des deux sels est $42/58 = 0,72$ ($42 = P.M.$ de FK; $58 = P.M.$ de FNa).

On remarque que : $2,3 + 0,72 = 3,02$.

C'est-à-dire que si, au rapport des effets osmotiques représentés par les pentes à l'origine des droites cryoscopiques, on ajoute le rapport inverse des poids moléculaires, on obtient un chiffre qui, aux erreurs d'expérience près, représente le rapport des perturbations effectives des anticoagulants, exprimé par le rapport de leurs pouvoirs diluants.

Ce résultat expérimental, particulièrement net avec les fluorures nous paraît digne d'intérêt car il objective l'hypothèse que les phénomènes d'équilibre de membrane sont sous la dépendance d'une double influence :

1° *Phénomène osmotique* mis en évidence par l'étude de l'abaissement cryoscopique, *insuffisant à lui seul à tout expliquer.*

2° *Phénomène biologique* de perméabilité sélective, infiniment plus complexe et objectivé par le pouvoir de diffusion des sels qui, tous autres facteurs étant égaux par ailleurs, est inversement proportionnel aux masses moléculaires conformément à la loi de GRAHAM.

Sur la perméabilité des globules rouges à quelques électrolytes,
par MM. P. CRISTOL et C. BÉNÉZECH.

Nous avons indiqué antérieurement (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1939, 21, 1279-1307) un procédé permettant de mettre en évidence la perméabilité des globules rouges au ClNa en calculant l'augmentation du chlore globulaire après séjour prolongé des globules dans une solution hypertonique de chlorure de sodium. Une telle méthode

n'est applicable que si l'ion considéré se trouve dans les globules en quantité suffisante et s'il est possible de l'y doser par une méthode suffisamment précise.

Au cours de travaux sur le mécanisme d'action des anticoagulants minéraux nous avons été amenés à considérer la diffusion à travers la paroi globulo-plasmatique des électrolytes suivants : oxalates et fluorures de sodium et de potassium, bioxalate et bifluorure de sodium, citrate trisodique, tartrate de sodium, bitartrate de potassium, acétate, bicarbonate et nitrate de sodium. A l'exception du bicarbonate, il ne peut être question d'évaluer directement pour ces électrolytes l'augmentation de leur concentration dans les globules, leur perméabilité ne peut donc être mise en évidence par ce procédé.

Or, si l'on ajoute au sang total une quantité de ces électrolytes telle que leur concentration finale dans le sang varie entre 1 et 20 0/00, on constate qu'après un temps de contact suffisant (en général 17 à 24 heures) :

1° La concentration moléculaire totale du plasma évaluée par son abaissement cryoscopique, brutalement augmentée au début de l'expérience, tend progressivement à redevenir normale.

2° Le volume globulaire, primitivement abaissé, remonte sans reprendre sa valeur initiale.

3° Le chlore globulaire et le rapport chloré globulo-plasmatique sont :

a) *Abaisés* avec les oxalates, les fluorures alcalins, le bicarbonate, le nitrate et l'acétate de sodium;

b) *Élevés* avec le bioxalate et le bifluorure de sodium, le citrate trisodique, le tartrate de sodium et le bitartrate de potassium.

La forte hyperchlorémie plasmatique constatée dans ce premier cas coïncidant avec le rétablissement de l'isotonie globulo-plasmatique implique que d'autres éléments que le chlorure de sodium concourent au rétablissement de l'isotonie, c'est-à-dire qu'il faut admettre le passage dans les globules d'un ion qui se substitue à ClNa. Or, seul, l'électrolyte ajouté au sang se trouve en quantité suffisante pour correspondre à une action quelque peu efficace. D'autre part, cette pénétration dans les globules a pu être mise directement en évidence dans le cas des oxalates.

Il en résulte que, toutes autres conditions étant égales (nous envisageons cette question par ailleurs), l'abaissement du chlore globulaire traduit la diffusibilité de l'ion considéré *en l'absence d'autres facteurs susceptibles d'intervenir*.

*Influence de quelques facteurs physiques
sur la perméabilité de la membrane globulaire,
par MM. P. CRISTOL et C. BÉNÉZECH.*

Nous avons indiqué par ailleurs comment l'étude des variations du rapport chloré globulo-plasmatique nous permet d'apprécier la perméabilité de la paroi globulaire à quelques électrolytes en l'absence d'autres facteurs susceptibles d'intervenir. Nous prenons ci-dessous en considération quelques conditions physiques qui exercent une influence particulièrement nette.

1° *Influence de la concentration de l'électrolyte ajouté.* — La concentration ne peut, on le conçoit, que faciliter et accélérer la pénétration d'un ion; il n'y a pourtant pas là un effet absolu mais plutôt une plus grande netteté du phénomène, le pourcentage d'électrolyte ajouté passé dans les globules restant pratiquement le même quelle que soit la quantité ajoutée.

2° *Influence du temps de contact.* — Le temps de contact intervient dans le sens du rétablissement progressif de l'isotonie du moins après les premières heures, c'est-à-dire lorsqu'a pris fin le déséquilibre brutal créé par l'addition d'électrolyte au sang. Le phénomène progresse jusqu'à l'obtention d'un équilibre osmotiquement équivalent à l'équilibre initial mais iniquement différent.

3° *Influence de l'état physique de l'électrolyte.* — Les électrolytes ajoutés au sang sous forme de solution iso ou hypertonique produisent sur les éléments du rapport chloré des perturbations plus importantes que s'ils sont introduits à l'état solide. Ce phénomène pourrait *a priori* sembler paradoxal puisque, du fait de leur introduction en solution, ces électrolytes augmentent moins la concentration moléculaire plasmatique; mais un électrolyte en solution est nécessairement plus diffusible puisque son pouvoir de pénétration est augmenté de l'énergie nécessaire à la dissolution.

4° *Influence de l'acidité du milieu et de l'anticoagulant.* — Après l'addition au sang total d'un sel neutre, l'alcalinité du sérum augmente légèrement dès le début de l'expérience plus ou moins régulièrement et sans relation nette avec la concentration de l'électrolyte. L'augmentation du pH correspond en général à une diminution du rapport G/P c'est-à-dire pratiquement à une diminution du chlore globulaire et à une augmentation du chlore plasmatique. D'autre part, le pH du sérum est toujours déplacé vers l'acidité avec les sels acides ce qui est normal; le rapport chloré est toujours très augmenté en particulier avec les bifluorures et les bioxalates alors qu'il est abaissé avec les sels neutres.

5° Il résulte des considérations précédentes que plusieurs facteurs sont susceptibles d'intervenir avec une inégale importance dans le mécanisme des échanges ioniques à travers la membrane globulaire mais que toutes autres considérations étant égales par ailleurs, ces échanges obéissent à la loi simple et générale de Graham qui relie la vitesse de diffusion d'un ion à sa masse moléculaire.

Les effets ci-dessus signalés peuvent naturellement interférer sur le résultat final, c'est ainsi que le tartrate neutre de sodium produit sensiblement les mêmes effets que les fluorures et oxalates acides de poids moléculaires sensiblement plus faible.

SÉANCE DU 18 DÉCEMBRE 1943.

Présidence de M. DOLIQUE.

Les communications suivantes sont présentées :

Préparations de molybdates de calcium par voie humide en milieu de pH variable,
par MM. CARRIÈRE, GUITER et FRUCHIER.

Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Préparation de molybdates de lithium par voie humide en milieu de pH variable,
par M. GUITER.

Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Sur la pyrolyse du séléniate d'ammonium,
par MM. Roger DOLIQUE et Raymond MARQUILLY.

Poursuivant une étude comparative des radicaux $(SO_4)^{--}$ et $(SeO_4)^{--}$, les auteurs examinent ici le comportement du séléniate d'ammonium à la chaleur.

A cet effet, une prise d'essai de séléniate est chauffée à 225° C dans une enceinte vide de tout gaz. L'ammoniac libéré, ainsi que l'eau formée, sont retenus, hors de la zone chaude, sur une longue nacelle de P_2O_5 ; les gaz non captés sont extraits à la trompe et recueillis sur la cuve à mercure (l'analyse révèle qu'ils sont uniquement constitués par de l'azote).

Le bilan de la pyrolyse, pour 100 mol./g de séléniate d'ammonium — soit 200 mol./g NH_3 — s'établit ainsi :

14 mol./g NH_3 se retrouvent sous forme de sélénite dans l'enceinte à 225°
(le séléniate ayant complètement disparu).

29,2 mol./g NH_3 sont combinées à l'anhydride phosphorique.

156,4 mol./g NH_3 sont transformées en azote libre.

NH_3 transformé en N_2 .

Le rapport $\frac{NH_3 \text{ libre} + NH_3 \text{ transformé en } N_2}{NH_3}$ s'élève donc à 0,84.

Si l'on rapproche ces résultats de ceux qu'il est possible de trouver dans les traités relativement au sulfate d'ammonium, on peut conclure que :

1° Le séléniate d'ammonium, à l'image des séléniates étudiés jusqu'alors, est plus sensible à l'action de la chaleur que les sulfates correspondants (PASCAL, *Traité de Chim. min.*, donne 357° pour température de décomposition du sulfate avec passage au pyrosulfate).

2° 84 0/0 de l'ammoniac libéré par le séléniate sont oxydés en azote, alors que dans le cas du sulfate, ce phénomène n'existe pas. On rencontre là un nouvel exemple d'oxydation intra-moléculaire par suite de l'instabilité de l'anhydride sélénié SeO_3 et de sa transformation immédiate en anhydride sélénié SeO_2 et oxygène.

Ce comportement du séléniate d'ammonium rappelle la pyrolyse du chromate : $CrO_4(NH_4)_2 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2 + OH_2$.

Des essais de pyrolyse à d'autres températures sont en cours.

Sur la réduction de quelques séléniates (Ni, Co, Mn, Cu) par l'hydrogène,
par MM. Roger DOLIQUE et Jean GENOIS.

Cette étude fait suite à la pyrolyse des séléniates des métaux de la série magnésienne. Elle précise certains travaux antérieurs de FONZES-DIACON en vue de l'obtention des séléniures métalliques :

1° Quant à la spécification exacte des températures;

2° Quant au bilan exact de l'opération. L'ensemble de ces recherches fera ultérieurement l'objet d'un mémoire au *Bulletin* de la Société et prochainement le

sujet d'une thèse de doctorat en pharmacie (Jean GENOIS, *Sur la pyrolyse et la réduction par l'hydrogène des sélénates des métaux dits magnésiens*, Montpellier, 1944).

Séléniate de nickel.

En atmosphère d'hydrogène, il n'existe plus à 400°, de même que le sélénite, comme dans le cas de la pyrolyse pure et simple.

Le séléniure apparaît vers 500°; il n'en reste presque plus à 600° (FONZES-DIACON ne l'avait pas vu).

L'oxyde ONi est en plus grande quantité à 500°; au delà, il est transformé en nickel.

A aucun moment de la réduction, il n'est possible de rencontrer un composé unique. L'oxyséléniure ONi, SeNi signalé par FONZES-DIACON n'a pu être retrouvé.

Séléniate de cobalt.

A 400°, il ne reste plus que 8,6 0/0 de séléniate (en pyrolyse simple, on en retrouve 68 0/0).

A 500°, plus du tout de séléniate, un peu au-dessus de 500°, plus de sélénite.

Le séléniure n'apparaît qu'à 500° (on en trouve alors 6,5 0/0 du séléniate) et de 500° à 600°, ce rapport tombe à 6,2.

A 500°, on observe 90,4 0/0 de l'oxyde de cobalt correspondant à la dissociation théoriquement totale du séléniate, mais à 600°, cette valeur s'abaisse à 86 0/0 (à côté de 7,2 0/0 de métal).

La réduction hydrogénée de SeO_4Co s'avère donc un peu plus difficile que celle de SeO_4Ni .

Séléniate de manganèse.

A 300°, 20 0/0 du séléniate sont déjà réduits, et à 400°, 70 0/0.

Le sélénite ne se retrouve qu'en faible proportion : 5,2 0/0 à 300°; 2,2 0/0 à 400°; 0,9 0/0 à 500°.

Le séléniure n'a pas été vu.

Séléniate de cuivre.

Dans l'ensemble, les résultats de FONZES-DIACON sont confirmés : à 300° et à 400°, observation de sélénite, SeO_3 et OCu ; de 500° à 900°, SeO_2 et OCu , mais pas de sélénite.

Mais un fait intéressant doit être signalé : l'oxyde OCu provenant de ces opérations ne paraît pas réduit, même à 900°, alors qu'il n'y a pratiquement plus, dans la nacelle, ni séléniate, ni sélénite, ni SeO_3 , ni même de sélénium libre. Il semble donc ici que des traces de sélénium (ou de composés séléniés) fonctionnent comme un catalyseur négatif, c'est-à-dire comme un inhibiteur de désoxygénation; c'est évidemment un caractère à rapprocher de l'action pro-oxygène beaucoup mieux connue du sélénium dans un grand nombre de réactions d'oxygénation.

Sur le vieillissement du réactif au sulfate de diphenylamine et son comportement vis-à-vis de l'ion séléniqne, par MM. Roger DOLIQUE et André ALTEIRAC.

A l'occasion d'une note publiée par l'un d'entre nous en collaboration avec M^{lle} Simone ROCA sur l'action comparée des acides nitrique et séléniqne sur le réactif à la diphenylamine (Section de Montpellier, séance du 31 mars 1939), notre collègue, M. SANFOURCHE, nous avait posé la question suivante : « L'intensité de la coloration varie-t-elle, pour une même quantité d'azote, avec son degré d'oxydation (NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5) et dans quel sens? »

La suite de nos recherches sur le réactif en question a mis en évidence un phénomène de vieillissement qui rend particulièrement délicate la réponse attendue. La sensibilité de ce réactif diminue en effet très nettement lorsque l'on passe de solutions très récentes (âgées de quelques heures) à des solutions assez récentes (quelques jours) ou anciennes (7 à 8 mois) et ce défaut, inconnu jusqu'à présent, semble devoir peser lourdement et *a priori* sur toutes les tentatives d'application du réactif considéré à la recherche des divers états possibles d'oxydation de l'azote dans un milieu donné.

Quoi qu'il en soit, l'allure des courbes représentant la variation de la coloration

bleue (c) en fonction du temps de contact (t) du réactif avec l'ion oxydant revêt bien, dans son ensemble, un faciès exponentiel, mais pour une même valeur de t , on note que c diminue :

1° Lorsque l'âge du réactif augmente;

2° Lorsque le rapport diphénylamine/acide sulfurique augmente, ce qui revient à dire que les réactifs les moins concentrés en diphénylamine sont les plus sensibles.

Un examen plus serré du phénomène nous a montré en outre que les courbes $\log c = f(t)$ croissant en réalité beaucoup plus vite en fonction de t que ne l'indique l'équation linéaire $\log c = kt + k'$. Cette observation renforce nos premières conclusions touchant la progression auto-catalytique de la réaction. Le rôle oxydant de l'anion sélénié au cours de ces expériences est d'ailleurs parfaitement corroboré par le dépôt très net d'une quantité variable de sélénium rouge au fond des cuves.

L'examen du phénomène se poursuit avec d'autres ions oxydants.

Volatilité de l'ammoniaque et pH.

MM. JAULMES et TEXIER ont étudié la distillation de l'ammoniaque en solutions diluées additionnées de substances tampon maintenant le pH à des valeurs fixes comprises entre 4 et 10, entre lesquelles l'ammoniaque n'est que partiellement libre.

Comme la partie libre seule est volatile et participe seule à l'équilibre avec la phase vapeur suivant la constante de volatilité 13,6 (cf. *Bull.*, 1942, 9, 603), il est possible de mesurer l'état de l'ammoniaque dans le liquide d'après la valeur de la constante de volatilité observée K' .

La théorie ionique appliquée à ce problème conduit à la formule.

$$\log \frac{K'}{13,6 - K'} = \text{pH} - 7,36 \quad (\text{à } 100^\circ \text{ C})$$

Cette relation entre pH et K' est bien vérifiée par l'expérience, tant que la concentration saline des mélanges tampon est faible.

Dès que cette concentration augmente, la constante K' devient beaucoup plus faible que ne l'indiquerait la formule ci-dessus. De même, l'addition de sels neutres tels que ClNa à la solution diminue fortement K' , alors que d'une façon générale, ces sels augmentent la volatilité de l'ammoniac, par diminution de la solubilité de ce gaz dans l'eau. Cet effet peut s'expliquer d'une façon satisfaisante en admettant que par une réaction d'équilibre, une partie de l'ammoniaque est combinée en donnant un sel d'ammonium non ionisé.

Cette remarque a d'utiles applications en analyse.

Sur les di-(éthyl-thio)-1.1-cyclohexane,

par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. André CASADEVALL.

Par condensation de l'éthylmercaptan avec la cyclohexanone en présence de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique gazeux à 0°, et après traitement approprié M^{lle} G. CAUQUIL (1) avait préparé le di-(éthyl-thio)-1.1 cyclohexane.

En suivant la même technique les auteurs ont obtenu une plus grande quantité du composé précédent, et :

le di-(éthyl-thio)-1.1 méthyl-4-cyclohexane,

le di-(éthyl-thio)-1.1 méthyl-3-cyclohexane,

le di-(éthyl-thio)-1.1 méthyl-2-cyclohexane.

Pour ce dernier cependant le rendement est assez mauvais bien que la méthode ait été légèrement modifiée et le refroidissement beaucoup plus énergique.

Ce sont tous des liquides très légèrement colorés en jaune, très visqueux, à odeur forte dont la transformation en dérivés sulfonés est en cours. Leurs constantes physiques sont les suivantes :

Di-(éthyl-thio)-1.1 cyclohexane

$E_{b,10} = 151^\circ$; $D_{20}^{20} = 1,005$; $n_{D,20}^{20} = 1,50913$; R. M. calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_2 = 61,50$; trouvée = 60,62; $\gamma_{20} = 0,138$ poises; $\gamma_{20} = 38,7$ dyne-cm.

Di-(éthyl-thio)-1.1 méthyl-cyclohexane :

$E_{b,10} = 163^\circ$; $D_{20}^{20} = 0,9675$; $n_{D,20}^{20} = 1,49665$; R. M. calculée pour $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{S}_2 = 66,18$; trouvée = 65,89; $\gamma_{20} = 32,7$ dynes-cm; $\gamma_{20} = 0,204$ poises.

(1) M^{lle} G. CAUQUIL, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1943 10, 434.

Di-(éthyl-thio)-1.1 méthyl-3 cyclohexane :

$E_{b_{16}} = 165^{\circ}$; $D_{4}^{20} = 0,964$; $n_{D}^{20} = 1,49674$; R. M. calculée pour $C_{11}H_{22}S_2 = 66,18$; trouvée = $66,14$; $\gamma_{16} = 0,180$ poises; $\gamma_{16} = 37,15$ dynes-cm.

Sur deux trans decalyl-2 méthylcarbinols stéréoisomères dérivés de l'acétyl-2 décaline-trans semicarbazone F = 242°, par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M^{me} CASADEVALL.

La chloro-2 décaline *trans*, ester chlorhydrique du décalol-2 *trans*, F = 75°, donne un dérivé organo-magnésien qui après réaction avec l'aldéhyde éthylique conduit à un mélange d'alcools, dont les esters sont assez difficilement séparables par cristallisation fractionnée (1).

L'oxydation chromique permet d'isoler une acétyl-2 décaline-*trans*, liquide à odeur agréable, semicarbazone F = 242°.

$E_{b_{16}} = 141^{\circ}$; $D_{4}^{22} = 0,9618$; $n_{D}^{22} = 1,48461$; R. M. trouvée: 53,58; calculée: 52,22.

L'hydrogénation catalytique de cette cétone en présence de platine d'Adams en milieu acide acétique fournit un alcool qui a été purifié par passage à l'état de paranitrobenzoate F = 185°. C'est le composé érythro.

L'hydrogénation par l'alcool absolu et le sodium donne l'autre isomère le thréo lequel est aussi purifié par passage à l'état de paranitrobenzoate F = 171°.

Les constantes physico-chimiques de ces deux stéréoisomères sont les suivantes :

Transdecyl-2 méthylcarbinol érythio (cis) :

$E_{b_{16}} = 155^{\circ}-156^{\circ}$; $D_{4}^{21} = 0,9604$; $n_{D}^{21} = 1,4897$; R. M. trouvée: 54,76; calculée: 54,74; $\gamma_{11} = 36,5$ dynes-cm. Parachor trouvé et calculé: 466; $\gamma_{16} = 309,8$ centipoises.

Paranitrobenzoate F = 185°; Phényluréthane F = 160°.

Transdecyl-2 méthylcarbinol threo (trans) :

$E_{b_{16}} = 158^{\circ}-160^{\circ}$; $D_{4}^{21} = 0,9820$; $n_{D}^{21} = 1,4904$; R. M. trouvée: 53,62; $\gamma_{11} = 37$ dynes-cm;

Parachor trouvé: 457,5; $\gamma_{11} = 425,6$ centipoises.

Paranitrobenzoate F = 172°; Phényluréthane F = 105°.

Transposition moléculaire dans la série du décahydronaphtalène cis, par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Georges TSATSAS.

Poursuivant les recherches précédemment communiquées (2) les auteurs ont obtenu le chloro-3 décalone-2 dérivée du décahydronaphtalène *cis*. La préparation de ce composé par chloruration directe en présence de carbonate de calcium et d'une trace d'iode (méthode FAVORSKI) a donné avec un rendement de 60 0/0 un produit $E_b = 151^{\circ}-152^{\circ}$ dont le dosage de chlore confirme la formule adoptée.

La condensation de la chloro-3 décalone-2 *cis* avec l'iodure de méthylmagnésium peut donner deux méthylcétones dérivées du décahydronaphtalène *cis* et deux produits de transposition avec regression de cycle; deux acétyl-2 hexahydrohydrindène alors que dans le cas du composé *trans* un seul stéréoisomère est prévu par la théorie.

Le produit brut de la réaction après distillation est entièrement transformé en semicarbazone, d'où on sépare par cristallisation fractionnée, dans l'alcool absolu bouillant, l'alcool à 95° et l'acétone, quatre semicarbazones :

- 1° Une semicarbazone F = 237°-238° (proportion 1).
- 2° Une semicarbazone F = 210° (proportion 2).
- 3° Une semicarbazone F = 195° (proportion 7).
- 4° Une semicarbazone F = 166° (proportion 14).

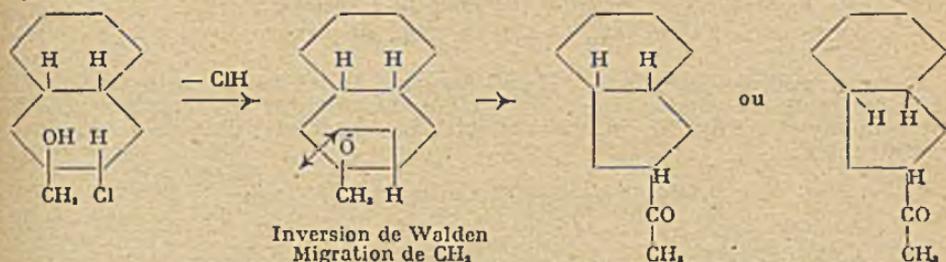
Un essai de méthylation par la méthode de HALLÉN de la décalone-2 *cis* a donné deux cétones, dont les semicarbazones fondent respectivement à 210° et 166°. Ce sont donc les méthyl-3 décalone-2 stéréoisomères dérivées du décahydronaphtalène *cis*. Les cétones donnant les semicarbazones F = 238° et 195° correspondent aux dérivés de l'hexahydrohydrindène.

Les travaux de TIFFENEAU et M^{lle} TCHOUBAR d'une part, ont démontré qu'au cours de ces réactions il y a toujours formation initiale de chlorhydrine, puis arrachement de ClH. Les travaux de BARLETT d'autre part, ont prouvé

(1) M^{lle} G. CAUQUIL, C. R., t. 209, p. 441.

(2) M^{lle} G. CAUQUIL et M. G. TSATSAS, Bull. Soc. Chim., 1943 (5), 10, 47.

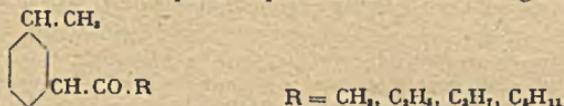
que dans ces cas toute élimination est précédée d'une inversion de WALDEN. Il est par conséquent permis de penser qu'il y a deux fois plus de chlorhydrine *cis-cis* formée au cours de la réaction, que de la chlorhydrine *cis-trans*. cette dernière étant seule susceptible de se transposer suivant le mécanisme indiqué pour le cycle du cyclohexane.



Enfin la prépondérance d'un isomère dans des proportions identiques 7/1 pour chacun des deux cas montre que la position du reste de la molécule du décahydro-naphtalène *cis* suffit pour entraîner la dissymétrie de la réaction magnésienne; mais cette influence reste la même pour le stéréoisomère *cis-cis* comme pour le stéréoisomère *cis-trans*. Dans le cas précédemment étudié sur la décaline *trans* il y avait en quantités égales des cétones *trans-cis* et *trans-trans* et du produit transposé. La position *trans* sur le noyau de la décaline n'entraîne donc aucune dissymétrie de la réaction magnésienne sur les fonctions portées par les carbones 2 et 3.

Sur quelques cétones méthylcyclohexaniques actives,
par M. MOUSSERON, R. GRANGER et J. CLARET.

Cette étude intéresse les composés répondant à la formule générale :



Les méthyl-3 éthylone-1 cyclohexanes actifs sont obtenus par oxydation chromique des méthyl-3 (éthylol-1₁)-1 cyclohexanes résultant de l'action de l'éthanal sur les magnésiens du méthyl-3 chloro-1 cyclohexanes.

Le méthyl-3 chloro-1 cyclohexane, provenant de l'action de ClH sur le méthyl-3 cyclohexanol, est constitué par un mélange à parties égales des isomères A : $[\alpha]_{D}^{20} = -0,77$ et B : $[\alpha]_{D}^{20} = -0,45$, tandis que le composé chloré formé dans l'action de PCl₅ sur le même alcool contient surtout l'isomère B (MOUSSERON et GRANGER, *C. R., Ac. Sc.*, 1938, 206, 1486).

Le méthyl-3 chloro-1 cyclohexane, préparé à l'aide de PCl₅, conduit à une cétone dont le fractionnement des semicarbazones dans l'alcool à 95° donne presque exclusivement l'isomère B : F = 195°-196°; $[\alpha]_{D}^{20} = -6,9$ (éthanol: c = 0,4 0/0), tandis que le dérivé halogéné résultant de l'action de ClH sur l'alcool permet d'isoler, à la fois, la semicarbazone précédente F = 195°-196° et son isomère plus soluble F = 160°; $[\alpha]_{D}^{20} = -20,5$ (éthanol: c = 0,4 0/0).

De ces semicarbazones, les méthyl-3 éthylone-1 cyclohexanes ont été régénérés.

	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D}^{20}$	$[\alpha]_{D}^{17,5}$	$[\alpha]_{D}^{20}/[\alpha]_{D}^{17,5}$
Méthyl-3 éthylone-1 cyclohexane A	0,906	1,4455	+ 8°,01	+ 6°,74	1,188
Méthyl-3 éthylone-1 cyclohexane B	0,902	1,4469	+ 7°,41	+ 6°,27	1,181

De même, en remplaçant l'éthanal par le propanal, on obtient les méthyl-3 (propylone-1₁)-1 cyclohexanes, séparés par cristallisation fractionnée de leurs semicarbazones dans l'alcool à 95°. La moins soluble a été obtenue à l'état pur, à partir des composés chlorés formés par action de PCl₅ (20 0/0) ou de ClH (50 0/0) et semble présenter la structure A : F = 136°; $[\alpha]_{D}^{20} = -18,5$ (éthanol: c = 0,4 0/0). L'autre B, plus soluble, est moins active: F. 114°; $[\alpha]_{D}^{20} = -12,0$ (éthanol: c = 0,4 0/0). Les méthyl-3 (propylone-1₁)-1 cyclohexanes présentent les constantes suivantes :

	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D}^{20}$	$[\alpha]_{D}^{17,5}$	$[\alpha]_{D}^{20}/[\alpha]_{D}^{17,5}$
Méthyl-3 (propylone-1 ₁)-1 cyclohexane A	0,895	1,4459	+ 9°,39	+ 7°,89	1,190
Méthyl-3 (propylone-1 ₁)-1 cyclohexane B	0,901	1,4454	+ 4°,95	+ 4°,16	1,189

L'action du butanal sur le dérivé magnésien du méthyl-3 chloro-1 cyclohexane (préparé par action de PCl_5) conduit au méthyl-3 (butylol-1₁)-1 cyclohexane :

$$\text{Eb}_{100} = 145^\circ; d_{20} = 0,905; n_D^{25} = 1,4678; [\alpha]_{D_{100}} = -5^\circ,55; [\alpha]_{D_{170}} = -4^\circ,79$$

puis, après oxydation, au méthyl-3 (butylone-1₁)-1 cyclohexane :

$$d_{20} = 0,878; n_D^{25} = 1,4538; [\alpha]_{D_{100}} = +2^\circ,19; [\alpha]_{D_{170}} = +1^\circ,86$$

Enfin, le méthyl-3 (pentylone-1₁)-1 cyclohexane a été obtenu à partir de l'alcool correspondant, lui-même préparé par action du chlorure de pentylmagnésium sur le méthyl-3 méthylol-1 cyclohexane actif. Les constantes de cette cétone sont les suivantes :

$$\text{Eb}_{100} = 124^\circ; d_{20} = 0,890; n_D^{25} = 1,4496; [\alpha]_{D_{100}} = -0^\circ,54; [\alpha]_{D_{170}} = -0^\circ,47.$$

*Sur la formation des méthyl-3 éthylone-1 cyclohexanes actifs
par transposition moléculaire,*

par M. MOUSSERON, R. GRANGER et J. CLARET.

Poursuivant nos recherches sur l'isomérisation des composés oxydiques (*C. R.*, 1939, 208, 1500; 1942, 215, 161; *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, 10, 4) nous avons examiné les transpositions thermiques des méthyl-3 (époxy-1.1, éthyl)-1 cyclohexanes et des méthyl-3 (époxy-1.1, méthyl-1 éthyloïque)-1 cyclohexanes conduisant aux méthyl-3 éthylone-1 cyclohexanes. Cette étude a été réalisée grâce à l'isolement préalable des cétones isomères, sous une forme pure, par un procédé précisant, en outre, leur structure spatiale.

I. — *Isomérisation des méthyl-3 (époxy-1.1, éthyl)-1 cyclohexanes actifs.*

L'action du bromo-2 propanoate d'éthyle sur la méthyl-3 cyclohexanone active en milieu benzénique et en présence de zinc a pour résultat la formation du méthyl-3 hydroxy-1 (méthyl-1, éthylolate d'éthyle)-1 cyclohexane. L'acide, simultanément deshydraté et décarboxylé sous l'influence de la chaleur conduit au méthyl-3 éthylidène-1 cyclohexane :

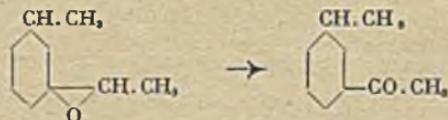
$$\text{Eb}_{100} = 152^\circ; d_{20} = 0,820; n_D^{25} = 1,4572; [\alpha]_{D_{100}} = -58^\circ,52; [\alpha]_{D_{170}} = -51^\circ,17$$

déjà obtenu par HAWORTH, PERKIN et WALLACH (*Ann.*, 1911, 379, 144). Le pouvoir rotatoire de ce carbure varie en fonction du temps ($[\alpha]_{D_{100}} = -50^\circ,25$ après 2 ans) prouvant une isomérisation lente par déplacement de la liaison éthyénique devenant intracyclique.

De l'oxydation perbenzoïque de ce carbure résulte le méthyl-3 (époxy-1.1 éthyl)-1 cyclohexane :

$$\text{Eb}_{100} = 175^\circ; \text{Eb}_{30} = 96^\circ; d_{20} = 0,903; n_D^{25} = 1,4505; [\alpha]_{D_{100}} = -23^\circ,65; [\alpha]_{D_{170}} = -20^\circ,82$$

Le chauffage de l'oxyde en présence de chlorure de zinc permet d'isoler les méthyl-3 éthylone-1 cyclohexanes avec prédominance de l'isomère B (85 0/0).

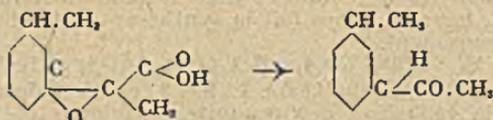


II. — *Isomérisation des méthyl-3 (époxy-1.1, méthyl-1, éthyloïque)-1 cyclohexanes actifs.*

La décomposition thermique de ces acides, issus de la saponification de leurs esters éthyliques, selon la méthode de DARZENS et LEFÉBURE (*C. R.*, 1906 142, 915) (action du bromo-2 propanoate d'éthyle sur la méthyl-3 cyclohexanone-1 sodée) s'accompagne d'une réaction de transposition et conduit avec un rendement de 70 0/0 à un mélange de cétones d'où l'on peut isoler, par distillation, une fraction :

$$\text{Eb}_{100} = 192^\circ; d_{20} = 0,898; n_D^{25} = 1,4472; [\alpha]_{D_{100}} = +5^\circ,43; [\alpha]_{D_{170}} = +4^\circ,52$$

possédant des constantes assez voisines de celles du méthyl-3 éthylone-1 cyclohexane B.



Le fractionnement des semicarbazones prouve d'ailleurs que, lors de la transposition, se forment 80 0/0 de l'isomère B et 20 0/0 du composé A.

La dissociation des méthyl-3 (époxy-1.1, éthyl-1 éthyloïque)-1 cyclohexanes actifs, réalisée dans les mêmes conditions, donne naissance avec un rendement de 50 0/0, aux méthyl-3 (propylone-1.1)-1 cyclohexanes dont l'isomère B a été mis en évidence par isolement de sa semicarbazone: $F = 136^\circ$.

Ces réactions de transposition, rigoureusement superposables, montrent la prédominance vraisemblable de l'isomère B dans les formes époxydiques comme dans les méthyl-3 (époxy-1.1, méthyl)-1 cyclohexanes (M. MOUSSERON, R. GRANGER et J. JANSSENS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 1286) tandis que les méthyl-3 (époxy-1.1, éthyl-1 éthyloïque)-1 cyclohexanes A et B existeraient en proportions sensiblement égales (M. MOUSSERON et R. GRANGER, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, 10, 430).

(1) M. MOUSSERON, R. GRANGER et F. WINTERNITZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, 10, 430. — (2) M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ, *Comm. Soc. Chim.* (Montpellier), 1943. — (3) M. MOUSSERON et R. GRANGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 58. — (4) M. MOUSSERON et NGUYEN PHUOC DU, *Comm. Soc. Chim.* (Montpellier), 1943 p. 391. — (5) J. DÉCOMBE et J. RABINOWITZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 1519. — (6) SCHARWIN, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 20, p. 253. — (7) TSCHITCHIBABINE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, p. 1611 et 1938, p. 434. — (8) SØRENSEN, *Compte rendu tr. lab. Carlsberg*, 1902, 6, 13. — (9) SOBCKI, *Ber.*, 1910, 43, 1038. — (10) RESSEQUIER, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1910, 7, 433.

Société chimique de France. Section de Lille.

SÉANCE DU 17 DÉCEMBRE 1943.

Nouveau procédé de dosage du bismuth;
par MM. A. LESPAGNOL, R. MERVILLE et M^{lle} CROUWY.

Les auteurs présentent une adaptation volumétrique de la méthode de VANINO et TREUBERT. Après réduction à l'état métallique des dérivés bismuthiques par le formol en milieu alcalin et isolement du métal par centrifugation, ce dernier est traité par l'iode en milieu chlorhydrique concentré. On dose l'excès d'iode au moyen de l'hyposulfite de sodium. Ce procédé a été appliqué au dosage du bismuth dans les médicaments. Il est susceptible d'applications microanalytiques (Dosage dans le sang).

Réduction condensatrice : Structure des produits de réduction de l'acroléine;
par C. GLACET.

La réduction de l'acroléine par le magnésium et l'acide acétique (1) donne comme produit principal (si l'on excepte des produits gazeux indistillables) les deux α -vinyl α' -oxytétrahydrofuranes stéréoisomères. Par hydrogénation à froid, en présence de nickel Raney, on obtient les deux α -éthyl α' -oxytétrahydrofuranes correspondants, dont l'un est connu (2) (E_{11} : $76^\circ, 5-77^\circ$, $n_D^{15,5}$ 1,4390, $d_4^{15,5}$ 0,9976, R. M. Calc. 30,86. R. M. Tr. 30,7. Helfrich indique: E_{11} : $77^\circ 08'0''$, n_D^{18} 1,4398, d_4^{18} 1,004).

Une hydrogénation plus poussée, par le nickel de Raney à 60° , transforme les deux isomères en hexandiol-1.4 qui a été identifié: par son point d'ébullition (3), sa déshydratation en α -éthyltétrahydrofurane (3), son diéther acétique [point d'ébullition (3 et 4), indice et densité (4)], son dibromure (5) et l'obtention à partir du dibromure et de paratoluène sulfamide de la N-paratoluènesulfonyl α -éthyl pyrrolidine F. $76^\circ, 8$ (5). Par contre, nous observons la fusion de sa diphenyl uréthane à 71° alors que Wolguemuth indique 82° .

(1) C. GLACET et J. WIEMANN, C. R., 1939, 208, 1233. — (2) HELFRICH, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, t. 52, p. 1811. — (3) WOLGEMUTH, C. R., t. 159, p. 82 et *Ann. Chim.*, 1914, 2, 428. — (4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1170. — (5) A. MULLER et WACHS, *Monatsh.*, t. 53, p. 122.

Pour être certain qu'il ne s'agissait pas de l'hexane diol-1.3, seul hexandiol primaire secondaire non encore connu et dont le point d'ébullition est voisin de celui de l'isomère-1.4, nous en avons fait la synthèse; les détails de cette synthèse seront publiés ultérieurement.

L'hexane diol-1.3 (E_{11} : 123°-123°,4, n_D^{20} 1,4461, d_4^{20} 0,9668, R. M. Tr. 32,85, R. M. Calc. 32,90) donne une diphenyluréthane F. 99°,3; ce n'est donc pas ce glycol qui a été obtenu dans la réduction des produits furaniques ci-dessus mentionnés, mais bien l'hexandiol-1.4. Ce résultat justifie la structure proposée.

Étude comparative de l'activité de quelques catalyseurs au nickel.

M. André DURAMEL communique ce qui suit :

En attaquant un alliage NiZn par une solution ammoniacale de chlorure d'ammonium, on peut obtenir un excellent catalyseur d'hydrogénation.

Quelques essais préliminaires nous ayant montré [*Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 701] que ce catalyseur pouvait fixer l'hydrogène plus vite encore qu'un Ni Raney doué des propriétés normales, nous avons recherché la cause de ce surcroît d'activité.

A cet effet nous avons préparé 2 catalyseurs A et B, le premier à partir d'un alliage NiZn à 10,6 0/0 de Ni, le second d'un alliage NiAl à 38,5 0/0 de Ni (Raney de teneur légèrement inférieure à celle des alliages courants), tous deux passant au tamis 100. Nous les avons utilisés dans les mêmes conditions pour hydrogéner à fond 2 alcools acétyléniques, le triméthyl-2.2.3 pentyne-4 ol-3 et l'éthynyl-1 cyclohexanol-1 en présence de 1 g de Ni actif. Nous avons constaté que l'hydrogénation est beaucoup plus rapide avec A qu'avec B; nous avons pensé que cela résulte peut-être simplement d'un plus grand développement de la surface active du nickel en A qu'en B, chose assez vraisemblable, sans être cependant certaine puisque la porosité de A est beaucoup plus grande que celle de B.

En effet, si l'on tient compte de la différence de titre des deux alliages et de la différence de densité de l'élément allié au Ni (Zn ou Al) on calcule facilement que le volume apparent du catalyseur est, pour un même poids de nickel, près de 2 fois plus grand pour A que pour B.

Quelques auteurs ont étudié l'influence de la composition des alliages Raney sur l'activité du catalyseur correspondant (REASENBERG, LIEBER et SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 384-387). Ils n'ont pas trouvé de différence entre des Ni Raney préparés avec des alliages à 30 0/0 et à 5 0/0 Ni. Nous avons refait quelques essais en ce sens dans le cas de la benzylidène acétone que nous avions déjà étudié (*loc. cit.*). Nous avons comparé aux deux catalyseurs A et B un catalyseur Raney provenant d'un alliage à 10,3 0/0 Ni. Ce dernier s'est montré très voisin de notre catalyseur A tout au moins en ce qui concerne l'hydrogénation de la liaison éthylénique. Par contre, il s'est montré nettement plus actif que notre catalyseur B. Dans ce sac particulier, nous sommes donc en contradiction avec les auteurs précédents.

Remarquons d'ailleurs qu'une comparaison rigoureuse n'est guère possible; les grains de Ni actif provenant d'alliages pauvres en Ni n'ayant aucune cohésion et se fragmentant au cours même de la préparation du catalyseur bien plus facilement que si l'on part d'alliages plus riches.

Ajoutons enfin que la comparaison de l'ensemble des courbes dans le cas de la benzylidène acétone, révèle d'autres anomalies dont nous recherchons l'explication.

Remarque sur les spectres Raman des composés tri-halogénés du méthane et considération sur la structure du bromoforme;

par M^{lle} M. L. DELWAULLE.

La comparaison des spectres des composés trihalogénés du méthane met en évidence l'existence dans ces molécules, du groupement $C \begin{matrix} H \\ < \\ X \end{matrix}$ X étant l'halogène le plus léger.

L'existence d'un tel groupement qui n'étonne pas dans une molécule $\begin{matrix} Y \\ > \\ C \\ < \\ X \end{matrix}$ surprend dans le bromoforme parce qu'il fait jouer un rôle spécial à l'un des trois halogènes.

Des anomalies dans le spectre du bromoforme semblent cependant militer aussi en faveur de l'existence d'un tel groupement :

1° Dans le bromoforme la raie 655 cm^{-1} a comme degré de dépolarisation $\sigma = 0,53$ et devrait cependant être complètement dépolarisée pour une molécule AX^2Y de symétrie C_{2v} , au contraire cette raie doit être polarisée si on la considère comme

appartenant à $C \begin{smallmatrix} H \\ Br \end{smallmatrix}$. La même anomalie s'observe dans $CHCl^3$ et n'a pas lieu pour CBr^3F ni $C Cl^3F$;

2° On peut parmi les 6 raies d'une molécule AX^3Y de symétrie C_{3v} en considérer 4 qui correspondraient au groupement AX^3 . Si on considère CBr^3F on trouve 4 raies qui correspondent parfaitement aux 4 raies de PCl^3 . Dans le cas du bromoforme, outre le fait que sur les 4 raies, les deux qui devraient être dépolarisées ne le sont pas rigoureusement, on observe une inversion dans l'ordre des 4 fréquences.

Enfin si X est beaucoup plus lourd que Y on peut à partir des 4 fréquences de AX^3 calculer l'angle que fait AX avec la perpendiculaire au plan des trois X.

Dans le tétraèdre régulier on a $\alpha = 71^\circ$.

On trouve pour CBr^3F $\alpha = 69^\circ,5$, ce qui est une assez bonne approximation. Tandis qu'on trouve pour CBr^3H $\alpha = 59^\circ$, ce qui est certainement à rejeter.

Sur l'oxydation permanganique de l'acide phtalique;
MM. A. LEMAN et M. DELANNOY communiquent:

L'acide phtalique étant un stade intermédiaire important de l'oxydation du β -naphtol, nous avons été amenés à étudier systématiquement son oxydation.

En ajoutant MnO_4K peu à peu nous avons constaté que l'acide phtalique s'oxyde en milieu faiblement acide (0 à 2 mol. de SO_3H , par mol. d'acide phtalique) mais ne s'oxyde pratiquement pas pour des acidités plus fortes. — Si, au contraire, on met d'emblée une quantité de MnO_4K assez importante, — correspondant à une concentration totale de la liqueur d'essai égale à 0,25 N/, — l'oxydation se fait et en proportions notables, pour des acidités très fortes (par ex. 25 mol. de SO_3H) mais avec une vitesse plus grande pour une acidité de 1,5 mol. environ; en milieu légèrement alcalin il y a encore une faible oxydation.

Parmi les nombreux facteurs que nous avons étudié nous avons constaté que :

— l'augmentation de la concentration de MnO_4K provoque une oxydation de plus en plus poussée, et les variations sont très sensibles en milieu d'acidité forte;

— la dilution de l'acide sulfurique augmente nettement la vitesse et le taux d'oxydation;

— l'influence du pH est manifeste. En se plaçant, par exemple, dans les conditions qui mènent, après des temps variables, à un taux d'oxydation élevé, 70 à 80 0/0, nous avons constaté que pour une acidité faible correspondant à un pH initial de 1,6 (2 mol. de SO_3H , par mol. d'acide phtalique) l'oxydation commence déjà vers 45° , est rapide à 60° et très rapide à l'ébullition; tandis que pour une acidité forte correspondant à un pH initial de 0,8 (20 mol. de SO_3H) l'oxydation est pratiquement nulle à 60° , assez rapide à 80° et, à l'ébullition, le palier n'est atteint qu'après 10 minutes.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 62. — L'huile de Néou; par M^{lre} N. IVANOFF (15.7.43).

1° L'huile de Néou contient bien des glycérides, de l'acide élaéostéarique et non pas de son stéréoisomère comme l'ont pensé A. Steger et J. V. Loon;

2° Les acides gras constituants de l'huile de Néou sont: l'acide linoléique, 34,5 0/0; l'acide oléique, 20,1 0/0; l'acide élaéostéarique, 28,2 0/0; des acides saturés, 11,4 0/0;

3° La méthode analytique de Kaufmann et Baltes, basée sur la détermination des indices d'iode, de sulfocyanogène et de diène, ne donne, dans le cas de l'huile de Néou que des résultats très approximatifs.

L'huile de Néou (*Parinarium macrophilum*) a été étudiée pour la première fois par Heckel (1). Cet auteur ne donne qu'un aperçu succinct des caractères de la graine, des tourteaux et de l'huile. La première analyse complète fut faite par A. Steger et J. v. Loon (2). A côté des acides palmitique, stéarique, oléique, linoléique, ils indiquèrent un autre acide hautement insaturé, qu'ils identifiaient à l'acide élaéostéarique ou à l'acide coupeique — on les croyait alors isomères — les analogies de l'huile de Néou avec l'huile d'Oiticica les faisant pencher en faveur de cette seconde hypothèse.

Ultérieurement W. B. Brown et E. H. Farmer (3) constatèrent que l'acide coupeique, d'une part, n'était pas un isomère de l'acide élaéostéarique, mais un acide cété-élaéostéarique. D'autre part, reprenant les travaux de A. Steger et J. v. Loon ils établirent que l'acide hautement insaturé en question était bien l'acide élaéostéarique ($F = 45^{\circ},5-46^{\circ},5$).

Nous avons entrepris ce travail, nous proposant un double but: 1° Vérifier la composition de l'huile de Néou et en particulier la formule de l'acide hautement insaturé qu'elle contient; 2° tenter d'appliquer à l'étude de cette huile la méthode proposée par Kaufmann et Baltes (4) en 1936 pour l'analyse des huiles de bois de Chine par la seule détermination des trois indices d'iode, de sulfocyanogène et de diène.

Nous ne reviendrons pas sur l'étude botanique du fruit qui a été faite par Heckel et reprise dans les travaux ultérieurs.

Nous avons opéré l'extraction de l'huile par l'éther de pétrole ($Eb = 60^{\circ}-80^{\circ}$) à chaud et obtenu 5,5 0/0 d'huile. L'analyse des tourteaux nous a fourni 35-36 0/0 d'endocarpe et 58-59 0/0 de sarcocarpe, dont la composition est la suivante:

	Endocarpe-amandes dégraissées	Sarcocarpe
Humidité.....	3,1 0/0	4,5 0/0
Cendres.....	1,5 0/0	3,16 0/0
Mat. azotées.....	8,2 0/0	5,6 0/0
Mat. cellul.....	47-48 0/0	17 0/0
P ₂ O ₅	0,17 0/0	0,16 0/0
K ₂ O.....	0,53 0/0	0,66 0/0

Étude de l'huile.

Caractères. — L'huile fraîchement extraite est jaune clair et légèrement trouble.

Indice de réfraction	$n_D^{20} = 1,4901$
Pouvoir dispersif à 20°	$\sigma = 0,029$
Densité à 20° 0,910 (huile fraîchement extraite)	
— 0,932 (huile extraite depuis deux ou trois mois)	
Indice d'iode	$iJ = 140-144$ (Hanus)
—	$= 130-140$ (Wijs)
— de sulfocyanogène	$iJRh = 78-79$
— de diène	$iJD = 25,5$
— de saponification	$iS = 184$
— de Hehner	$iH = 94$
Acidité: 6 0/0 (en acide oléique)	
Essai d'hexabromures-négatif	
— d'acétylation-négatif	
Insaponifiable: 1 0/0 (environ)	

La détermination de l'indice de diène était faite en tube scellé, l'excès d'anhydride maléique était dosé iodométriquement.

Séparation de l'acide élaeostéarique. — L'acide élaeostéarique a été isolé par la méthode devenue classique pour les acides de ce type : cristallisation dans l'éther de pétrole léger (Eb = 60°).

On procède de la façon suivante : l'huile est saponifiée ; les acides gras libérés sont extraits à l'éther de pétrole chaud ; on y ajoute une trace d'iode pour transformer l'acide élaeostéarique en acide β plus stable et moins soluble ; on laisse refroidir et l'acide β élaeostéarique cristallise. On le purifie par cristallisation répétées dans l'éther oxyde d'éthyle.

Nous avons également utilisé la méthode de séparation de E. Rossmann (5) : saponification par la potasse alcoolique et cristallisation du sel de potassium de l'acide élaeostéarique dans l'alcool au-dessous de 0°. Ce sel est beaucoup plus stable que l'acide, il ne souffre aucunement des manipulations de purification et fournit au moment voulu un acide aussi pur que l'autre méthode. Nous lui donnons la préférence.

Parallèlement nous avons isolé l'acide β élaeostéarique de l'huile de bois de Chine par la même méthode.

Les deux acides isolés de l'huile de Néou et de l'huile de bois de Chine fondaient respectivement à 71°,5. Le mélange des deux acides à quantité égale avait aussi pour point de fusion 71°,5.

Nous avons préparé les sels d'ammonium des deux acides par dissolution des acides dans l'alcool à 95° et saturation par l'ammoniac jusqu'à virage de la phénolphtaléine. Le sel d'ammonium cristallise rapidement sous forme de paillettes nacrées.

Les points de fusion des deux sels étaient respectivement 108°-110° (avec décomposition) et leur mélange à quantités égales fondait à la même température.

Ces constatations nous permettent, à la suite de Brown et Farmer, d'identifier l'acide hautement insaturé de l'huile de Néou à l'acide élaeostéarique de l'huile de bois de Chine.

Remarque. — Nous avons voulu comparer les acides élaeostéariques extraits de l'huile de bois de Chine et de l'huile de Néou par la méthode de Rossmann déjà décrite. Le sel de potassium de l'acide élaeostéarique de l'huile de bois de Chine fournissait sans difficultés l'acide α (F = 47°) mais le sel de l'acide élaeostéarique de l'huile de Néou donnait directement l'acide β (F = 71°,5) même en absence de traces d'iode. Nous avons répété à plusieurs reprises cette expérience toujours avec les mêmes résultats. Nous avons attribué ce phénomène à une transformation de l'acide α en acide β dans les glycérides mêmes de l'échantillon d'huile que nous avions à notre disposition sous l'effet du vieillissement.

Etude des autres acides gras. — Nous avons tout d'abord éliminé entièrement du mélange des acides gras libres l'acide élaeostéarique en dissolvant le tout dans l'éther de pétrole léger (Eb = 60°), en ajoutant une trace d'iode et en refroidissant. On sépare la partie de l'acide élaeostéarique cristallisé et on répète l'opération trois ou quatre fois en diminuant chaque fois le volume de filtrat. La proportion de l'acide élaeostéarique que l'on arrive ainsi à isoler du mélange total des acides gras se chiffre aux environs de 30 0/0. L'indice de diène pris sur l'huile (25,5) corrobore ces résultats.

L'indice d'iode du résidu des acides gras après l'élimination de l'acide élaeostéarique est 122 et l'indice de sulfocyanogène 74,7.

Ce résidu, d'après A. Steger et J. v. Loon, est constitué par un mélange d'acide oléique, d'acide linoléique et d'acides saturés. Nous n'avons pas repris l'identification de l'acide oléique nous contentant des résultats tout à fait satisfaisants à notre avis de A. Steger et J. v. Loon. Nous avons voulu, par contre, identifier l'acide linoléique et voir s'il n'existait pas à l'état isomérisé. Dans ce but nous avons préparé le tétrabromure de l'acide linoléique par dissolution des acides gras exempts d'acide élaeostéarique dans l'éther sulfurique et saturation par le brome en refroidissant ; on laisse reposer 24 heures au-dessous de 0°, on élimine l'excès de brome par le thiosulfate, on évapore l'éther sulfurique dans le vide et on fait cristalliser le tétrabromure dans l'éther de pétrole au-dessous de 0°. On obtient ainsi, après deux cristallisations dans l'éther de pétrole, un produit cristallisé blanc, fondant à 113°-114°. C'est bien le point de fusion du tétrabromure de l'acide linoléique. L'indice d'iode de ce produit était nul. Il s'agissait donc bien de l'acide linoléique normal.

Les résultats donnés plus haut, joints aux valeurs trouvées pour les indices d'iode et de sulfocyanogène, permettent de calculer les proportions des différents acides gras qui entrent dans la composition de l'huile de Néou :

	Résultats obtenus dans le présent travail	Résultats obtenus par Steger et v. Loon
Acide linoléique en 0/0....	34,3	32
— oléique —	20,1	21 E
— élaeostéari —	28,2	30
— saturés —	11,4	10,3

Nos résultats sont, on le voit, assez en accord avec ceux de A. Steger et J. v. Loon, les différences proviennent à notre avis des difficultés pratiques de l'analyse de ce type d'huiles autant que de variations naturelles des échantillons entre eux.

Nous avons tenté d'appliquer à l'étude de l'huile de Néou la méthode de Kaufmann et Baltes. Cette méthode est fondée sur la détermination des trois indices : d'iode, de sulfocyanogène et de diène.

Les chiffres que nous avons obtenus pour l'indice d'iode variaient constamment en fonction de la durée de contact de l'huile avec le réactif, de sorte que le choix de l'indice d'iode qui correspondrait exactement à la saturation de deux doubles liaisons de l'acide élacostéarique (indice d'iode partiel) nous semble tout à fait arbitraire. Il serait peut-être préférable de se servir dans les calculs de l'indice d'iode vrai déterminé par la méthode de J. v. Loon.

Les valeurs de l'indice de sulfocyanogène, assez constantes, n'en présentent pas moins des variations de quelques unités (1-3) susceptibles elles aussi de fausser les calculs, mais à un degré moindre. Ajoutons que l'indice de diène était constant.

C'est pourquoi, à notre avis, la méthode de Kaufmann et Baltes, dans ce cas, ne fournit que des résultats approximatifs. Elle n'en présente pas moins d'incontestables avantages par la rapidité et la facilité de manipulation.

(1) HECKEL, *Ann. Inst. Colon. de Marseille*, 1898, 131. — (2) A. STEGER et J. v. LOON, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1934, 53, 197. — (3) W. B. BROWN et E. H. FARMER, *Chem. Soc. (London)*, 1935, p. 761. — (4) KAUFMANN et BALTES, *Ber.*, 1936, 69, 2676. — (5) E. ROSSMANN, *Chem. Umsch.*, 1932, 39, 220.

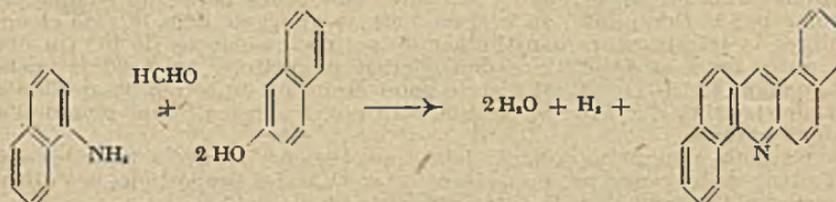
(Laboratoire National des Matières grasses,
Faculté des Sciences de Marseille.)

N° 63. — Sur la condensation des diamines aromatiques avec les naphthols en présence de trioxyméthylène; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (26.11.43).

Dans le présent mémoire, les auteurs montrent que les diamines aromatiques sont susceptibles, dans certaines conditions, de se combiner avec 2 molécules de naphtol (α ou β) et 2 molécules de formol pour engendrer de nouveaux hétérocycles azotés à noyaux fortement condensés.

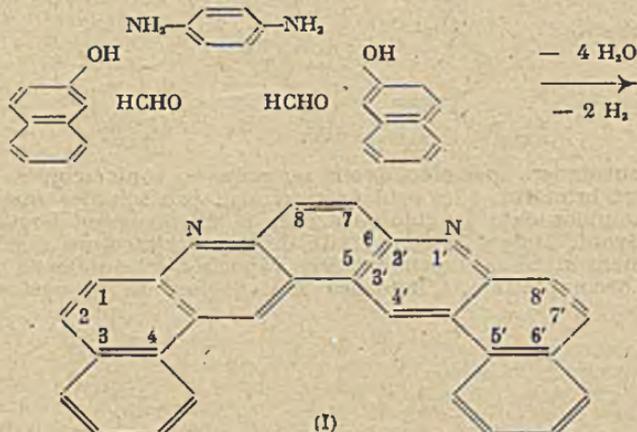
Les raisons qui nous ont incité à entreprendre systématiquement l'étude des combinaisons polycycliques azotées, catégorie de corps très peu connus jusqu'ici appartiennent à plusieurs ordres différents d'idées. Tout d'abord, c'est le fait que les travaux de Haddow et de ses collaborateurs (2) ont démontré l'efficacité considérable de certains composés polycycliques contenant un atome d'azote (comme le dibenzo-1.2.5.6-carbazole et la dibenzo-1.2.5.6-acridine) en tant que facteurs d'inhibition du développement des tumeurs expérimentales. D'autre part, c'est le désir d'observer les variations de certaines propriétés physiques (couleur, forces de cohésion intermoléculaires) de pareils composés en fonction de leur structure et de leur degré de condensation — on sait que le réseau du graphite est constitué par une infinité de cellules hexagonales benzénoïdes, et l'on doit s'attendre en conséquence à ce que la ressemblance des corps précédemment invoqués avec le graphite augmente avec leur indice de condensation.

Les hétérocycles azotés fortement condensés connus jusqu'ici (3) sont surtout des polybenzoacridines. Leur meilleure méthode de préparation est sans aucun doute celle d'Ullmann et Fettvadjian (4), qui consiste à condenser des naphtyl-amines avec le naphtol- β en présence de trioxyméthylène; avec la naphtylamine- α et le naphtol- β , par exemple, on aura la réaction :

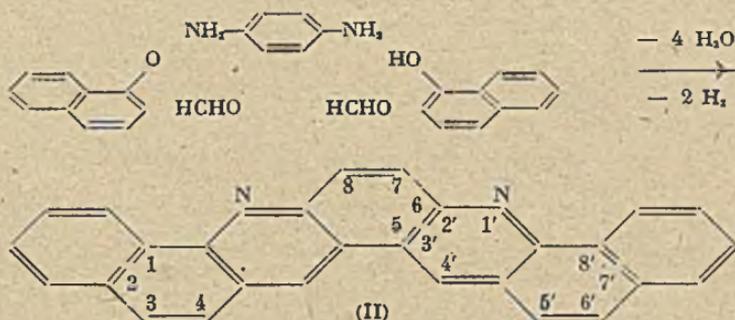


Nous nous sommes demandés si, dans cette réaction intéressante, on ne pourrait pas remplacer les naphtylamines par des amines aromatiques de constitution plus complexe, et surtout des polyamines, ce qui permettrait d'accéder d'un seul coup à des corps très fortement condensés. L'expérience nous a montré que cette généralisation de la réaction d'Ullmann et Fettvadjian aux diamines aromatiques est, de fait, très possible. En chauffant ensemble à température suffisamment élevée

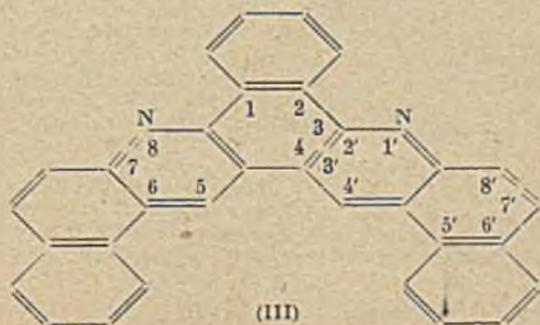
une molécule de paraphénylène-diamine avec 2 molécules de naphтол- β en présence d'un excès de trioxyméthylène, nous avons obtenu en effet la benzoquinoléino-5'.6'[5.6 : 3'.2']-benzoacridine-3.4 (I) :

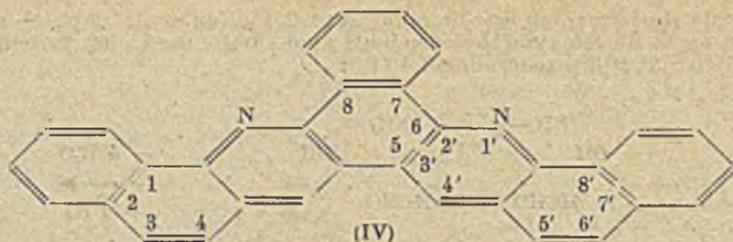


En remplaçant dans cette réaction le naphтол- β par son isomère- α (à notre connaissance, on n'avait pas encore utilisé jusqu'ici le naphтол- α dans les réactions d'Ullmann et de Fettvadjan), on obtient de la même manière la benzoquinoléino-7'.8'[5.6 : 3'.2']-benzoacridine-1.2 (II) :

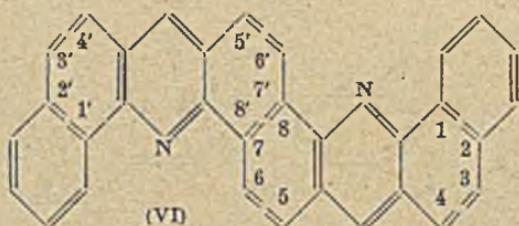
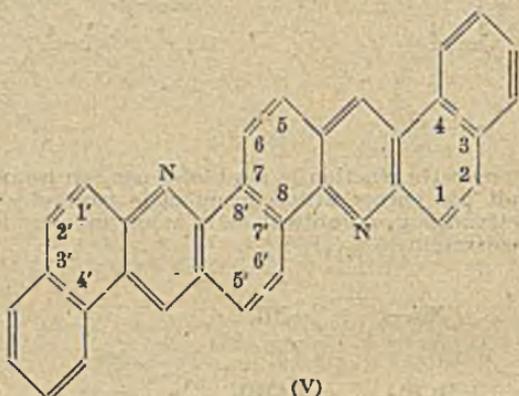


Cette nouvelle réaction ne s'applique pas seulement aux diamines de la série benzénique: certaines naphtylène-diamines fournissent également ces condensations, et même plus facilement qu'avec les précédentes. Ainsi, la naphtylamine-1.4 donne avec le naphтол- β et le trioxyméthylène, naissance à la benzoquinoléino-5'.6'[3.4 : 2'.3']-dibenzoacridine-1.2.5.6 (III); en utilisant le naphтол- α , on aura un isomère du corps précédent, la benzoquinoléino-7'.8'[5.6 : 3'.2']-dibenzoacridine-1.2.7.8 (IV). La naphtylène-diamine-1.5 fournit dans les mêmes conditions, avec le naphтол- β , la benzoacridino-3.4[7.8 : 8'.7']-benzoacridine-3.4 (V), et avec le naphтол- α , la benzoacridino-1.2[7.8 : 8'.7']-benzoacridine-1'.2' (VI).

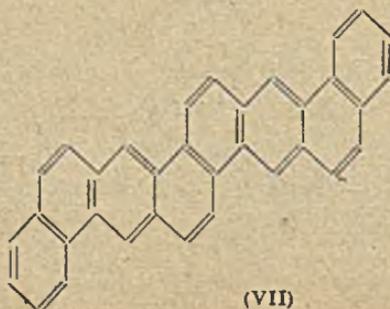




Toutes les substances que nous avons pu préparer sont colorées, du jaune au brun et au vert brunâtre; elles sont extrêmement peu solubles dans les solvants usuels, plus solubles dans le chlorobenzène; le nitrobenzène bouillant est leur meilleur dissolvant. Malgré la complexité de leur architecture moléculaire, elles sont extrêmement stables, et peuvent être vaporisées et sublimées sous un vide suffisant sans décomposition. L'influence de la disposition des cycles benzéniques



sur les propriétés physiques est très grande car, par exemple, le corps de formule (III) fond vers 346° (5), alors que tous les autres fondent au-dessus de 360°. Remarquons que tous ces composés sans exception sont détruits par l'acide sulfurique bouillant en présence de catalyseurs, ce qui permet les dosages d'azote selon Kjeldahl. Par contre, ils brûlent très difficilement de façon complète. En raison de leur extraordinaire insolubilité dans les divers solvants organiques, ils ne fournissent que très difficilement des combinaisons d'addition avec l'acide picrique. Signalons pour terminer que, dans la série purement aromatique, on ne connaît pas jusqu'ici de carbures d'hydrogène possédant des architectures moléculaires équivalentes, sauf le dinaphto-1'.2'-chryssène-2.3.8.9 (VII), qui est l'équi-



valent non azoté du composé (V), et qui avait été obtenu il y a quelque temps déjà par Fieser et Dietz (6) par pyrolyse de la dicétone obtenue en traitant le diméthyl-naphtalène-2.6 par le chlorure de naphthoyle- β en présence de Cl₂Al.

En ce qui concerne les propriétés physiologiques de pareils composés, nous n'avons trouvé jusqu'ici rien d'intéressant à signaler, en raison de l'insolubilité de ces produits dans tous les milieux biologiques.

Caractères principaux des composés ci-dessus :

1° (I) : C₂₂H₁₄N₂ : fines aiguilles jaune brun, ne fondant pas encore à 300°, insolubles dans l'alcool, solubles à chaud dans le nitrobenzène; les solutions sulfuriques sont jaune vif et manifestent une intense fluorescence verte.

Analyse : Trouvé N 7,22 Calculé N 7,36.

2° (II) : C₂₂H₁₄N₂ : poudre microcristalline verdâtre, ne fondant pas au-dessous de 400° environ, soluble à chaud dans le nitrobenzène, insoluble dans les autres solvants usuels; les solutions sulfuriques sont douées d'une vive fluorescence verte comparable en nuance et en intensité à celle de la fluoescéine elle-même.

Analyse : Trouvé N 7,12 Calculé N 7,36.

3° (III) : C₂₂H₁₄N₂ : fines aiguilles jaunes, fondant vers 346° environ, plus solubles que les corps précédemment décrits; le picrate se présente sous forme d'une poudre microcristalline rouge, insoluble dans le benzène ou l'alcool; les solutions sulfuriques sont jaunes, avec vive fluorescence vert jade.

Analyse : Trouvé N 6,86 Calculé N 6,51.

4° (IV) : C₂₂H₁₄N₂ : poudre microcristalline brun clair, ne fondant pas encore vers 360°, et très peu soluble dans les solvants usuels, sauf le nitrobenzène; les solutions sulfuriques jaune verdâtre sont douées d'une vive fluorescence verte.

Analyse : Trouvé N 6,72 Calculé N 6,51.

5° (V) : C₂₂H₁₄N₂ : cristallise du nitrobenzène bouillant sous forme d'une poudre verte, sublimable, se dissolvant dans l'acide sulfurique en jaune vif avec une intense fluorescence verte; les solutions dans l'acide acétique glacial bouillant sont colorées en brun rouge; le chlorhydrate, insoluble dans l'eau, est de couleur brun foncé. Le produit ne fond pas encore à 425°, ce qui est bien en accord avec le fait que le carbure équivalent (VII) de Fieser et Dietz ne fond qu'à 500°.

Analyse : Trouvé N 6,70 Calculé N 6,51.

6° (VI) : C₂₂H₁₄N₂ : poudre microcristalline vert clair, soluble dans l'acide sulfurique en jaune avec vive fluorescence verte; sublimable, mais ne fond pas encore à 420°.

Analyse : Trouvé N 6,62 Calculé N 6,51.

Remarque sur la technique de synthèse de ces corps. — La préparation de ces corps se fait en général de la façon suivante : dans un ballon sec, on fait fondre ensemble un mélange en proportions convenables de l'amine à étudier et du naphthol envisagé; au liquide fondu, on ajoute par petites portions du trioxyméthylène, ce qui provoque en général un dégagement violent de vapeur d'eau; le produit de la réaction est porté quelque temps à haute température. Après refroidissement, la masse noirâtre obtenue est épuisée à fond par la potasse aqueuse, puis par divers solvants chauds, et le résidu est soumis ensuite à la recristallisation.

(1) XIV^e mémoire sur ce sujet : *Revue scientifique*, 1943 (sous presse). — (2) *Proceedings of the Roy. Soc. (Londres)* [B], 1937, 122, 472-et 499. — (3) Voir, par exemple, *Beilstein* (tome XX), IV^e édition. — (4) *Ber deutsch. chem. Ges.*, 1903, 36, 1029. — (5) Les températures indiquées dans ce travail ne sont pas corrigées. — (6) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1929, 62, 1827.

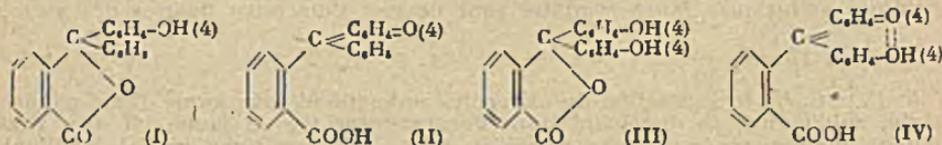
N° 64. — Sur la polarisation des dérivés du triphénylméthane par adsorption par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (II^e mémoire sur les phtaléines (1) (28.10.43).

Les auteurs étudient dans ce travail les phénomènes de polarisation que subissent certains dérivés du triphénylméthane lorsqu'ils sont retenus par adsorption sur les parois de certaines substances, et qui sont décelés par des changements de couleur intéressants. Les résultats obtenus permettent peut-être d'expliquer certains phénomènes d'isomérisie restés obscurs jusqu'ici. Une étude chimique de certaines phtaléines est esquissée.

PARTIE THÉORIQUE.

Les remarquables travaux de Weitz et de ses collaborateurs (2) ont montré l'existence d'un phénomène très curieux qui, jusqu'à ces derniers temps, a échappé à l'attention des chimistes qui s'occupent des relations entre la couleur et la constitution chimique. Il s'agit des colorations qu'on obtient lorsqu'on fait passer une solution d'un composé organique (appartenant à certaines familles bien déterminées) dans un solvant non ionisé (du genre du benzène) sur un adsorbant du type de l'alumine ou de la silice. Dans ces conditions, on obtient un enduit coloré à la surface de l'adsorbant, qui disparaît si l'on ajoute une certaine quantité d'un solvant donateur d'électrons tel que l'eau, l'alcool, etc... Parmi les nombreuses familles de corps colorés ou non (dans le cas des substances déjà colorées, il y a changement de couleur) que Weitz a étudiées de ce point de vue, une des plus intéressantes, à notre avis, est celle des dérivés du triphénylméthane; les observations de Weitz nous semblent être de nature à éclaircir de façon notable le problème des colorants de ce groupe.

Lorsqu'on fait passer une solution benzénique de parahydroxy-diphénylphtalide (I) sur de l'alumine pour chromatographie par exemple, on obtient une coloration jaune. Weitz explique ce fait par une polarisation de la molécule de (I); pour notre part, nous préférons employer le langage classique des organiciens, en disant que l'adsorption de la molécule de parahydroxy-diphénylphtalide entraîne une transposition quinonique, représentée par le schéma (II). Remarquons que les



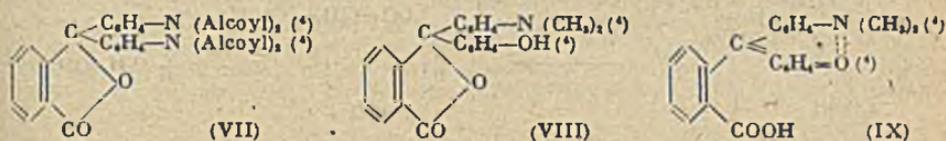
deux interprétations sont équivalentes du point de vue électronique; le langage que nous employons présente l'avantage de visualiser le phénomène en le rattachant aux théories classiques de la transposition quinonique. Le fait qu'on peut rattacher l'apparition de la couleur jaune à celle des molécules (II) est confirmé par les anciennes observations sur la couleur jaunâtre que prend le parahydroxy-diphénylphtalide en solution alcaline. Que la « polarisation » par adsorption et la « polarisation » par salification soient de même nature, on ne peut guère en douter lorsque l'on considère le cas de la phénolphtaléine (III). Une solution benzénique de ce corps colore l'alumine ou la silice en poudre en rouge, tout comme si on l'avait traité par un alcali aqueux. Il y a dans ce cas, non seulement « polarisation », mais également intervention du phénomène de mériquinoidie; ce fait nous semble évident à la suite de l'expérience suivante que nous avons faite: en faisant passer une solution benzénique de benzène-pyrocatéchine-phtaléine (V) sur de l'alumine, nous n'avons obtenu qu'une coloration jaune saumon, bien que l'on obtenu ainsi



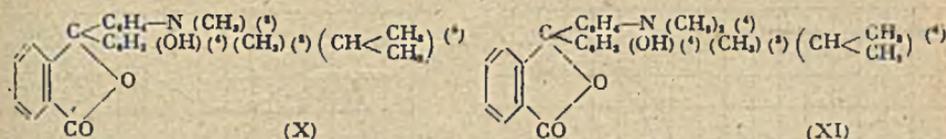
(VI) soit isomère de l'ion (IV) de la phénolphtaléine. C'est que dans le cas de (VI), il y a eu une simple « polarisation » sans intervention du facteur de mériquinoidie (il n'y a pas de métaquinones (3)). Nous représenterons donc la phénolphtaléine adsorbée par le schéma (IV), où la mériquinoidie est représentée par deux traits pointillés reliant l'oxygène quinonique à l'oxyhydre phénolique. Ainsi donc, le phénomène que nous proposons d'appeler « phénomène de Weitz » permet de se faire une idée claire des parts respectives de l'ionisation et de la mériquinoidie dans

les phénomènes de coloration des dérivés du triphénylméthane. Ces parts respectives ne pouvaient être déterminées par des expériences en milieu alcalin, car dans ces expériences, on doit également tenir compte des phénomènes de salification qui compliquent tout.

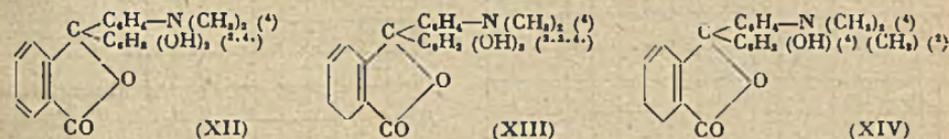
Nous avons alors appliqué le phénomène de Weitz à l'étude de la constitution des dialcoylaniline-phénolphtaléines, composés découverts par Otto Fischer et Römer (4) depuis très longtemps, et qui ont été étudiés seulement depuis par nous-mêmes (5), il y a quelque temps. Ces corps présentent un grand intérêt, car ils sont intermédiaires entre les dialcoylanilinephtaléines (VII) et les phtaléines



ordinaires que Weitz a étudiées du point de vue de l'adsorption. La diméthylaniline-phtaléine est adsorbée très facilement en vert intense; un composé tel que la diméthylaniline-phénolphtaléine (VIII), par exemple, devrait fournir une coloration d'absorption intermédiaire entre celle de la phénolphtaléine (rouge) et celle du composé (VII) (vert foncé). En fait, on a une coloration violette, correspondant à l'ion mériquinoidé (IX). De même, la diméthylaniline-thymolphtaléine (X) est



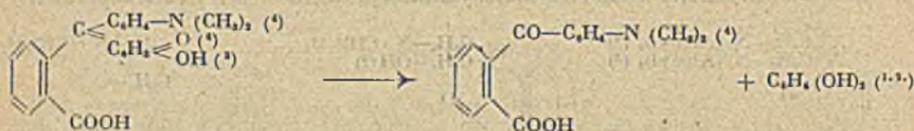
adsorbée en violet sur l'alumine. Son isomère, la diméthylaniline-carvacrolphtaléine (XI) se colore dans les mêmes conditions également en violet. Lorsque l'on multiplie le nombre des hydroxyles, il y a naturellement approfondissement de la couleur: la diméthylaniline-résorcinephtaléine (XII) donne une coloration franchement violette, et la diméthylaniline-pyrogallophtaléine (XIII), une coloration



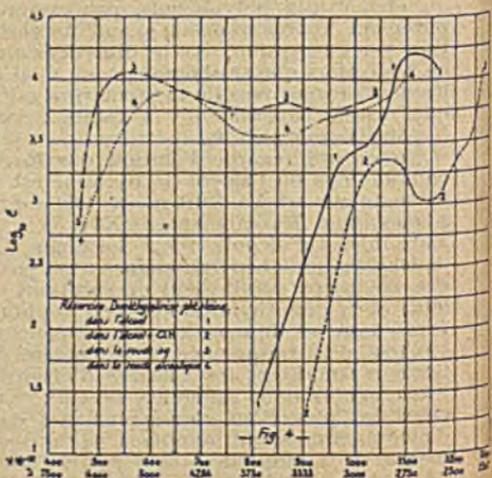
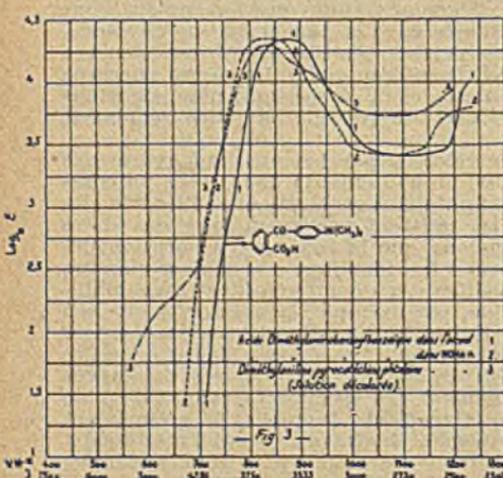
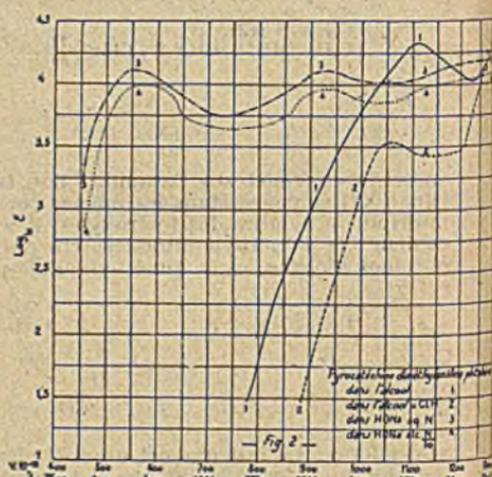
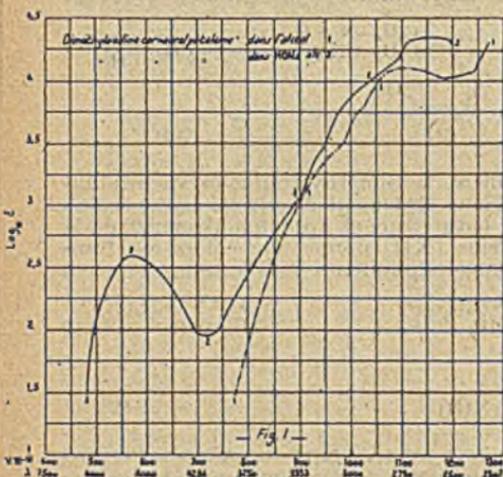
violet foncé. Le fait que cet approfondissement est très faible toutefois en regard de celui qui marque le passage de la combinaison (I) à la combinaison (III), montre qu'une fois les conditions de mériquinoidie requises réalisées, l'introduction d'oxyhydroyles supplémentaires joue un rôle bathochrome normal tel que dans le passage du phénol aux polyphénols, par exemple. Signalons enfin que les substitutions purement hydrocarbonées jouent un certain rôle dans le phénomène de la coloration par adsorption, car la diméthylaniline-*m*-crésolphtaléine (XIV) est adsorbée en bleu, alors que ses homologues (X) et (XI) le sont en violet. En ce qui concerne les parts respectives de la « polarisation » simple et de la mériquinoidie, signalons que le diméthyléther de la combinaison (XII) est adsorbé en jaune seulement (« polarisation pure »).

En ce qui regarde l'éluion des formes colorées par les solvants hydroxylés comme l'eau ou l'alcool (la pyridine est aussi un bon éluant), nous avons pu constater qu'elle est d'autant moins facile que la phtaléine renferme plus d'hydroxyles phénoliques (les substances (XII) et (XIII) résistent par exemple à des doses assez fortes d'alcool). Pour terminer, signalons que la couleur d'adsorption des dialcoylaniline-phénolphtaléines n'est pas tout à fait identique à la couleur maximale que ces corps manifestent en solutions alcalines: la diméthylaniline-thymolphtaléine et la diméthylaniline-carvacrolphtaléine, par exemple, sont colorées en bleu foncé dans les liqueurs alcalines aqueuses. En milieu alcoolique, on a une couleur violacée plus rapprochée de la couleur d'adsorption. Les figures incluses dans ce texte reproduisent les spectres d'absorption de quelques-unes de ces substances intéressantes dans différents milieux. En général, ces spectres se rapprochent de ceux des phtaléines correspondantes dans la molécule desquelles le groupement dialcoylaminé serait remplacé par un groupement hydroxyle. Dans l'état fondamental de la molécule (« sans polarisation »), ces corps absorbent la lumière comme des diarylphtaléines banaux. Conformément à ce que l'on savait déjà sur les diffé-

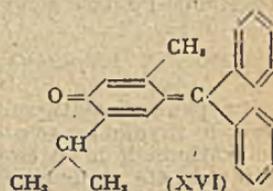
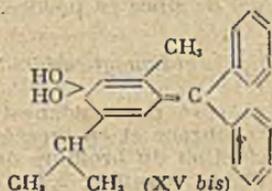
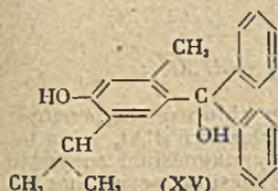
rences d'absorption entre des amines aromatiques et leurs sels, nos dialcylaniline-phénolphthaléines fournissent également un déplacement hypsochrome par salification (à l'aide de l'acide chlorhydrique, par exemple, comme le montrent les courbes 2 de la figure 2 et de la figure 4). Une particularité intéressante de la diméthylaniline-pyrocatechinephthaléine (couleur d'adsorption : violet) est son instabilité en milieu alcalin : comme le montre les courbes de la figure 3, cette phthaléine, laissée quelque temps en contact avec la soude normale, se transforme en sel de sodium de l'acide 4-diméthylamino-orthobenzoylbenzoïque :



Cette particularité rapproche une fois de plus les phthaléines aminées de leurs congénères purement hydroxylées, qui subissent également cette sorte de scission alcaline (comme l'ont montré les travaux de Lin-Che-Kin) (6). On aperçoit de nouveau ici l'analogie chimique entre un groupement phénolique et un radical dialcylaminé, déjà si souvent observée à propos de bien d'autres réactions.



Après avoir étudié du point de vue du phénomène de Weitz les phtaléines, nous nous sommes demandés si la même méthode ne permettrait pas de jeter quelque lumière sur les phénomènes de desmotropie encore assez peu connus qui règnent dans le domaine des triphénylcarbinols hydroxylés. On sait que ces corps existent souvent sous deux formes isomères différant l'une de l'autre par la couleur : en général, on a une forme jaune, et une forme incolore. On n'a pas donné encore d'explication suffisamment satisfaisante de cette desmotropie jusqu'ici. Il nous semble que ce n'est là qu'une question de « polarisation » dans le sens de Weitz : la forme jaune ne serait pas autre chose que le produit de la « polarisation » (ou si l'on préfère, de la « quinoïdisation ») de la forme incolore. Les forces qui réalisent cette polarisation sont les forces de cohésion du système de cristaux donnés : il y aurait en somme « polarisation » par « adsorption » interne. Ceci est tout à fait d'accord avec le fait que ces hydroxytriphénylcarbinols fournissent des couleurs d'adsorption analogues à celles des formes colorées correspondantes. Nous avons étudié avec quelque détail le cas du diphenyl-thymyl-carbinol, dont la faculté



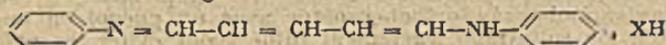
de cristallisation est très grande et permet ainsi d'affirmer avec certitude qu'on n'a pas affaire à des mélanges. Ce carbinol présente une forme incolore, qui est adsorbée en jaune clair par l'alumine : or, c'est la même couleur que présente la forme isomère quinoïdique (XV bis). Par déshydratation de l'une ou l'autre de ces 2 formes, on tombe sur la fuchsonne correspondante (XVI), qui est colorée d'une manière tout à fait différente (orange foncé). Le phénomène de Weitz est donc susceptible de rendre compte d'une manière satisfaisante de la desmotropie des hydroxytriphénylcarbinols. Ceci est à rapprocher des réactions de déshydratation provoquées par l'alumine (ou d'autres adsorbants analogues) et qui sont déjà décrites en grand nombre dans les traités de Chimie organique.

Il nous reste maintenant à répondre à une question qui a été bien souvent posée : quel rapport existe-t-il entre les couleurs d'adsorption et les phénomènes d'halochromie, c'est-à-dire de coloration provoquée par des acides forts (acides sulfurique, perchlorique, etc...) ou des chlorures métalliques (chlorure stannique, chlorure d'Al, etc...)? A première vue, on est enclin à croire que les 2 phénomènes sont de même nature. En réalité, il n'en est rien, car les chalcones, qui donnent des colorations magnifiques avec l'acide sulfurique par exemple, ne fournissent rien de comparable avec l'alumine ou le gel de silice en poudre. De même, voici un petit tableau des colorations d'halochromie obtenues en dissolvant différentes phtaléines dans SO_2H , pur :

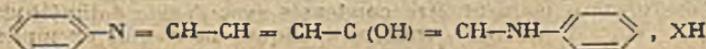
Phénolphtaléine : rouge orange ;
 Diméthylaniline-*m*-cresolphtaléine : jaune orange ;
 Diméthylaniline-thymolphtaléine : rouge orange ;
 Diméthylaniline-carvacrolphtaléine : rouge orange ;
 Diméthylaniline-résorcinephtaléine : jaune orange ;
 Diméthylaniline-pyrogallolphtaléine : jaune brun.

Une preuve concluante est fournie aussi par le fait que l'éther méthylique de la diméthylaniline-thymolphtaléine se dissout dans SO_2H , avec la même coloration que la phtaléine libre : dans les phénomènes d'halochromie, il n'intervient donc pas de facteur de mériquinoidie.

Les phénomènes de « polarisation » par adsorption sont loin d'être limités aux systèmes quinoïdiques ; les belles recherches de M. Paul Meunier (7) sur l'adsorption des caroténoïdes montrent de façon particulièrement nette qu'ils existent aussi pour des systèmes conjugués « pseudoquinoïdiques ». On peut rapporter à ce groupe les colorants polyméthiniques dérivés de la dialdéhyde glutaconique, par exemple ceux de formule générale :



obtenus en traitant la pyridine par un halogénure de cyanogène en présence d'une base aromatique primaire, selon König, ou encore ceux de formule générale :



obtenus en traitant le furfurole par une base aromatique et un sel d'une base aromatique, selon Schiff (2). Comme on le voit aisément, ces colorants constituent des systèmes pseudoquinoidiques types. Leurs sels sont intensément colorés, alors que les bases correspondantes ne le sont presque pas (état pseudobenzénoïde). Dans leur comportement, ils ne sont autre chose que des « phtaléines inversées », et manifesteront donc les mêmes phénomènes de coloration que les colorants du triphénylméthane. Cet exemple montre les limites qu'on doit assigner aux théories classiques de la transposition quinonique : le schéma de cette transposition est fort commode, mais pour plus de généralité, on doit désormais s'habituer à la représentation des états « mésomères », laquelle possède un caractère de bien plus grande universalité.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les expériences d'adsorption ont été faites avec l'alumine pour chromatographie de Rhône-Poulenc et avec du gel de silice en poudre.

Préparation du diphényl-thymyl-carbinol (XV) $C_{22}H_{20}O_2$:

Le parabenzoylthymol est préparé par condensation du chlorure de benzoyle avec le thymol au sein du nitrobenzène et en présence de chlorure d'Al, selon les indications de la littérature. L'action du bromure de phénylmagnésium sur cette cétone a été réalisée de la manière suivante : 2,4 g de magnésium activé par un petit cristal d'iode sont recouverts d'éther anhydre, et additionnés peu à peu de 16 g de bromobenzène dissous dans 50 cm³ d'éther; après la disparition du magnésium, on ajoute (en refroidissant par la glace) 12 g de cétone dissoute dans 20 cm³ d'éther (vive réaction). On chauffe une heure à l'ébullition, décompose avec précaution après refroidissement par la glace chlorhydrique, lave à l'eau et chasse l'éther : le carbinol se prend aussitôt en masse; on le rectifie 2 fois dans le benzène où il est assez soluble. La forme incolore se présente sous la forme de petits cristaux fondant instantanément vers 151° environ en un liquide jaune (c'est probablement là le passage de la forme incolore à la forme jaune) qui, soumis à l'action ultérieure de la chaleur, devient à son tour orangé (déshydratation de la forme jaune en fuchsone).

L'analyse des cristaux incolores indique la composition supposée; par cristallisations dans l'acide acétique aqueux à 60 0/0, on obtient de belles aiguilles prismatiques allongées, de couleur jaune citron, brillantes, dont l'aspect est absolument homogène. Cette forme colorée, dont la constitution a été également fixée par de très nombreuses analyses, se transforme par chauffage progressif en fuchsone correspondante avec altération visible du réseau cristalin. Le point de fusion instantané se trouve vers 151°-152° environ : le liquide de fusion est d'abord jaune, puis devient orangé par chauffage ultérieur. L'ensemble de ces phénomènes montre qu'on a affaire à une desmotropie très mobile.

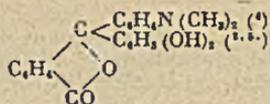
Préparation de la fuchsone (XVI) $C_{22}H_{20}O$:

Le carbinol incolore précédent est chauffé pendant une heure vers 150°; après refroidissement, on recristallise la fuchsone obtenue dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. On obtient ainsi une poudre microcristalline orangée, très soluble dans le benzène, l'alcool, etc... et fondant peu nettement vers 121°-122°, avec ramollissement préalable.

$C_{22}H_{20}O$ (314) :	Trouvé	C 87,72	H 7,11.
	Calculé	C 87,90	H 7,00.

Préparation des dialcoylaniline-phénolphtaléines :

Ces composés ont déjà été étudiés dans plusieurs notes antérieures. Nous signalons simplement ici les composés qui n'avaient pas encore été décrits dans ces travaux antérieurs. La préparation s'effectue très simplement en condensant un acide *p*-dialcoylaminobenzoyl-orthobenzolique avec un phénol ou un polyphénol en présence d'acide sulfurique légèrement dilué (pour éviter les phénomènes de sulfonation). Les dialcoylaniline-phénolphtaléines sont des corps très curieux, car elles sont très peu solubles dans les solvants organiques ordinaires sauf l'acétone. Elles retiennent énergiquement les solvants de cristallisation, ainsi que l'humidité. La plupart des phénols peuvent être condensés avec l'acide 4-diméthylaminobenzoylbenzoïque. Voici toutefois seulement quelques nouveaux exemples :

Diméthylaniline-hydroquinonephthaléine $C_{22}H_{19}O_4N$:

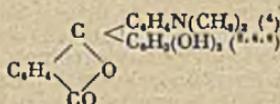
Cristallise d'un mélange de benzène et d'acétone sous forme d'une poudre incolore, se décomposant par la chaleur, se dissolvant en vert dans les alcalis en solutions alcooliques ou aqueuses. Cette couleur vire très rapidement au jaune par oxydation. En raison de son insolubilité dans le benzène, nous n'avons pu produire de coloration d'adsorption avec ce corps et l'alumine.

Diméthylaniline-pyrogallolphtaléine $C_{22}H_{17}O_5N$:

Cristallise d'un mélange d'acétone et de benzène sous forme d'une poudre incolore, se décomposant par la chaleur vers 190°-200°, se dissolvant en jaune bruni dans l'acide sulfurique, avec les alcalis alcooliques, la coloration est brun violacé, virant très rapidement au jaune par oxydation à l'air.

Diméthylaniline-o-chlorophénolphtaléine $C_{22}H_{17}O_4NCl$:

Poudre incolore, se ramollissant à la chaleur sans présenter de point de fusion net; donne avec les alcalis une coloration bleue violacé intense.

Diméthylaniline-phloroglucinephthaléine :

N'a pas pu être obtenue à l'état analytiquement pur. Donne avec les alcalis une coloration brun sépia intense.

Diméthylaniline-pyrocatechinephthaléine $C_{22}H_{17}O_4N$:

Poudre incolore donnant avec les alcalis une coloration violette foncée.

Diéthylaniline-résorcinephthaléine $D_{22}H_{21}O_4N$:

Possède à peu près les mêmes propriétés que son homologue inférieur, la diméthylaniline-résorcinephthaléine déjà décrite en son temps. Se dissout dans la potasse alcoolique en rouge sang, dans la potasse aqueuse en rouge vineux et dans l'acide sulfurique en rouge.

Oximation des dialcoylaniline-phénolphtaléines :

Cette question a déjà été traitée en détail par l'un de nous dans un mémoire antérieur. Signalons simplement, en ce qui nous concerne ici, que les oximes obtenues, même celles qui sont quinoniques, ne donnent pas lieu à des phénomènes de mériquinoidie. Par contre, l'halochromie est très intense. A titre de comparaison, nous avons préparé les oximes de quelques phénolphtaléines compliquées afin d'étudier leurs propriétés.

Phénol-thymolphtaléine-oxime $C_{22}H_{21}O_4N$:

Poudre jaune clair, cristalline (c'est probablement la forme oxyphthalimidine), fondant avec décomposition vers 185°-190°, soluble dans l'acide sulfurique en rouge sang. L'hydrolyse par l'acide sulfurique dilué à 15 0/0 conduit quantitativement à l'acide 4-hydroxybenzoyl-o-benzoïque, F. 210°, et à l'aminothymol déjà connu.

Phénol-résorcinephthaléine-oxime C₂₀H₁₄O₄N :

C'est une poudre jaune orangé, se décomposant au-dessus de 200°. L'hydrolyse sulfurique conduit à l'acide 4-hydroxybenzoyl-*b*-benzoïque et à la 4-aminorésorcine NH₂(⁴)-C₆H₃(OH)₂(^{1,2}), instable à l'état de liberté.

Règle de coupure des phthaléine-oximes :

Les exemples précités ainsi que ceux déjà étudiés jusqu'ici nous permettent maintenant d'énoncer la loi suivante, concernant la coupure de la molécule des phthaléine-oximes :

« La coupure se fait de telle manière que le radical phénolique le plus compliqué soit éliminé à l'état d'aminophénol correspondant. Cette règle qui semble être tout à fait générale, permet de se faire une idée des solidités relatives des substituants. Une étude plus complète de ces phénomènes sera faite sous peu.

Conclusions générales. Il ressort de l'étude que nous venons de faire que :

1° Le phénomène de Weitz équivaut à une transposition quinonique, et par conséquent, permet l'étude de cette dernière en l'absence de réactifs parasites; l'étude détaillée de ce phénomène permettra sûrement d'acquiescer des idées plus nettes sur les colorants organiques que celles qu'on a eues jusqu'ici dans ce domaine;

2° Quand il y a possibilité de méridionisme, l'adsorption est susceptible de la provoquer;

3° La coloration par adsorption est un phénomène indépendant de l'halochromie, tout au moins en ce qui concerne les dérivés du triphényl-méthane;

4° Les dialcylaniline-phénolphthaléines se comportent comme des substances intermédiaires entre les phénolphthaléines et les dialcylanilinephthaléines;

5° Les formes desmotropes des *p*-hydroxytriphénylcarbinols diffèrent entre elles par l'état électrique interne, la forme jaune étant la forme « polarisée » au sens de Weitz, ou « quinoidique » au sens de la théorie classique des colorants. Comme dans bien d'autres cas, la « polarisation » précède ici encore la réaction: en effet, la déshydratation des *p*-hydroxytriphénylcarbinols en les fuchsones correspondantes passe par l'intermédiaire d'un échelon « polarisé »: la représentation quinoidique est ici particulièrement heureuse, car elle rapproche dans l'espace les 2 groupements hydroxyyles entre lesquels s'effectuera la déshydratation;

6° Que ce soit dans la série des phthaléines ordinaires ou que ce soit dans la série des dialcylaniline-phénolphthaléines, l'étude de l'hydrolyse des oximes conduit à une évaluation de la stabilité relative des différents noyaux phénoliques existant dans ces produits.

(1) 1^{er} mémoire: BUU-HOI, *Bull. Soc. Chim.* [5], 8, 1941, 165. — (2) E. WEITZ, *Zeitschr. für Elektrochem.*, 1941, 47, 65; *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1939, 72, 1740 et 2099. — (3) Voir l'exposé de cette question dans l'article cité en (1). — (4) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1909, 42, 2937. — (5) *C. R. Acad. Sc.*, 1940, 210, 701; 1940, 211, 209; 1941, 212, 351. — (6) *Thèse Sciences physiques*, Paris, 1940. — (7) *C. R. Acad. Sc.* — (8) Voir, par exemple, BUU-HOI, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, 216, 580.

(Laboratoire de Chimie organique,
École Polytechnique, Paris.)

N° 65. — Sur les γ glycols acétyléniques (1).

Préparation d'acyloïnes éthyléniques; par N. LOZAC'H (13.11.43).

Dans ce mémoire est étudiée une nouvelle méthode d'hydratation de la triple liaison des γ glycols acétyléniques. On a ainsi préparé et décrit trois acétates d'acyloïnes éthyléniques.

La structure de ces composés a été établie par voie physique à l'aide du spectre Raman, et par voie chimique de plusieurs façons, en particulier par ozonolyse et par scission oxydante à l'aide du tétracétate de plomb.

La triple liaison des γ glycols acétyléniques, comme les triples liaisons en général peut être hydratée sous l'action de catalyseurs. Cependant, la présence de fonctions alcool en α de la liaison acétylénique peut faire que l'hydratation s'accompagne de réactions secondaires. Étant donné la variété des possibilités qui se présentent et les indications quelquefois contradictoires contenues dans la littérature, il nous a semblé utile de reprendre l'étude de cette hydratation.

Les réactions secondaires que l'on peut rencontrer sont de trois types principaux :

Dans le premier cas, la disparition d'une, ou même des deux fonctions alcool, s'accompagne de la formation d'une, ou de deux liaisons éthyléniques. Ceci peut se produire même si la triple liaison est restée intacte, et l'on peut ainsi obtenir des diénines. C'est ainsi que le tétrapropylbutinediol, traité par une solution

aqueuse de sulfate mercurique, donne, entre autres produits, le dipropyl-4.7-décadiène-3.7-ine-5. Cette réaction est attribuable à l'hydrolyse du sulfate métallique qui libère de l'acide sulfurique, ce dernier catalysant la déshydratation du glycol.

On sait, d'autre part, que les alcools α -acétyléniques s'isomérisent en cétones éthyléniques sous l'action de l'acide formique. On pouvait s'attendre, par une réaction analogue, à pouvoir préparer des dérivés de la butène-1 ol-4 one-3 :



En fait, dans le cas du tétraméthylbutinediol, Kreslinsky a obtenu, entre autres composés, l'alcool cétone éthylénique en question (1). Le tétraéthylbutinediol, par contre, dans les mêmes conditions, a fourni le diéthyl-3.6 octadiène-2.6 ine-4 qui provient de la déshydratation pure et simple du glycol (2).

Un type tout différent de déshydratation secondaire a été mis en lumière par Dupont (3). Cet auteur a montré qu'en milieu aqueux, en présence de sulfate ou d'acétate mercurique, l'hydratation de la triple liaison des γ glycols s'accompagne de l'élimination d'une molécule d'eau entre les deux fonctions alcool. On obtient finalement un cétohydrofurane.

Pour protéger les fonctions alcool contre les déshydratations, et en particulier pour éviter l'apparition de dérivés furaniques, nous avons songé à traiter les glycols acétyléniques par l'acétate mercurique dans l'anhydride acétique.

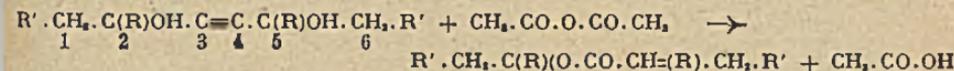
Dans ce premier mémoire, nous étudierons trois glycols :

(I) Le diméthylbutinediol, ou hexine-3 diol-2.5.

(II) Le tétraméthylbutinediol, ou diméthyl-2.5 hexine-3 diol-2.5.

(III) Le diméthyl-diéthylbutinediol, ou diméthyl-3.6 octine-4 diol-3.6.

Pour ces trois composés, nous avons vérifié que la réaction principale se formule globalement :



Remarquons que le glycol (I) bisecondaire se comporte comme les glycols (II) et (III), tous deux bitertiaires. Surtout pour le glycol (III), l'examen des spectres Raman des produits obtenus nous laisse penser que l'on a également, pour une faible part, déshydratation sur les radicaux éthyle, avec apparition de doubles liaisons en 1-2 ou 5-6, en utilisant la numérotation indiquée dans l'équation ci-dessus.

Ceci peut s'expliquer par le fait que dans ces glycols les radicaux éthyle se prêtent beaucoup mieux aux déshydratations que les méthyles. C'est ainsi que le glycol (III) est incomparablement plus aisé à déshydrater en diénine que (II).

Cette méthode ne permet donc pas de protéger les fonctions alcool contre toute déshydratation. Elle présente cependant un intérêt indéniable, car elle permet, d'une manière beaucoup plus régulière que l'acide formique, de passer aux acyloïnes éthyléniques. Les acétates d'acyloïnes que nous obtenons directement sont en effet relativement stables et aisés à manipuler.

Ces corps, dont nous proposons ici une préparation nouvelle et simple, étaient jusqu'ici peu accessibles. Ils ont un certain intérêt pour la synthèse. On peut espérer, en particulier, obtenir des érythroses substitués par hydroxylation de la double liaison.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

(I) Étude de l'hexine-3 diol-2.5.

a) *Acétate d'hexène-4 ol-2 one-3.* — On chauffe sous bon réfrigérant à reflux pendant 1 heure un mélange de 114 g (1 mol-g) d'hexinediol, 204 g (2 mol-g) d'anhydride acétique et 10 g d'acétate mercurique. La réaction se déclenche en général au bout de quelques minutes de chauffe et est décelée par une vive ébullition.

Le mélange réactionnel chauffé au bain d'huile est distillé à la pression ordinaire pour éliminer l'acide acétique formé et la majeure partie de l'anhydride acétique résiduel. Quand la température de distillation atteint 135°, on laisse refroidir, puis le résidu est distillé sous pression réduite. La fraction qui passe entre 90° et 110° sous 16 mm est isolée. Après filtration du mercure qui est toujours un peu entraîné, cette fraction est rectifiée sous pression réduite.

On obtient ainsi, avec un rendement de 25 à 30 0/0, l'acétate d'hexène-4 ol-2 one-3. bouillant à 96°-97° sous 14 mm.

$$n_D^{20} = 1,4530 \quad d_4^{20} = 1,025$$

*Analyse*Calculé (C₇H₁₄O₂): H 7,69; C 61,53 Trouvé H 7,67; C 60,96.

Spectre Raman

325	d 0	873	an 1	1377	n 5
392	d 1	951	d 1	1445	an 6
409	d 1	1049	an 3	1633	an 10
694	d 0	1125	d 2	1690	n 2
819	d 1	1213	d 2	1738	d 0
850	an 1	1288-1319	b 3		

La raie 1633 correspond à la double liaison éthylénique et la raie 1690 au carbonyle cétonique: toutes deux sont abaissées par le fait que ces doubles liaisons sont conjuguées. Au carbonyle de la fonction ester acétique correspond la raie 1738.

Indice d'ester. — La saponification est effectuée en solution environ 0,2 normale par de la potasse alcoolique en excès. Le temps de demi-réaction, à la température ordinaire, est de 3 minutes environ. La potasse en excès est titrée au bout de 3 heures.

Nombre de mol-g de potasse neutralisées par 1.000 g d'ester:

Calculé 6,41 Trouvé 6,47.

b) *Acétate d'hexanol-2 one-3.* — Ce corps a été obtenu par hydrogénation catalytique de l'acétate d'hexénolone. On a utilisé le platine d'Adams comme catalyseur et comme solvant de l'acide acétique. On obtient un produit bouillant à 85°-86° sous 14 mm.

 $n_D^{20} = 1,4190$ $d_4^{20} = 0,9780$

Spectre Raman :

302	an 1	943	d 1	1406	an 2
378	an 2	1041	d 2	1451	an 5
643	d 1	1126	d 0	1724	d 4
866	an 2	1153	d 0	1737	d 2
893	an 2	1378	d 1		

Les raies 1724 et 1737, la première relative à la fonction cétone, la seconde à la fonction ester sont presque confondues.

Oxydation par le tétracétate de plomb. — Après saponification par la potasse alcoolique, l'oxydation de l'hexanol-2 one-3 par la tétracétate de plomb en milieu benzénique a donné de l'acétaldéhyde qui fut identifiée par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone (fondant à 167°). Ceci démontre d'une part la position de la fonction alcool et confirme, d'autre part, que l'on a bien affaire à un alcool α -cétonique.

(II) *Étude du diméthyl-2,5 hexène-3 diol-2,5.*

a) *Acétate de diméthyl-2,5 hexène-4 ol-2 one-3.* — On opère comme dans le cas de l'hexinediol en employant pour une molécule de glycol deux molécules d'anhydride acétique et 10 g d'acétate mercurique. Dans la première distillation, la fraction bouillant entre 90° et 110° sous 14 mm est isolée et filtrée. Par une nouvelle rectification sous pression réduite on obtient avec un rendement de 45 0/0 l'acétate brut passant entre 100° et 103° sous 14 mm.

L'acétate brut, après cristallisation à 0°, est essoré, puis recristallisé dans l'éther de pétrole. On peut obtenir ainsi de belles aiguilles prismatiques atteignant 2 cm de long et fondant à 31°.

*Analyse :*Calculé (C₁₀H₁₈O₂) H = 8,70; C 65,21 Trouvé H = 8,74; 8,87; C = 65,08; 65,07.

Spectre Raman :

305	d 1	912	d 0	1356	d 2
338	d 1	941	d 0	1381	an 3
370	an 1	963	d 0	1446	d 4
391	an 1	1044	d 0	1625	d 6
470	an 2	1071	d 1	1696	an 2
578	n 2	1104	an 2	1737	an 1
727	d 1	1150	d 0		
833	an 2	1205	d 0		

La raie 1625 correspond à la double liaison éthylénique, la raie 1696, à la liaison C = O cétonique: toutes deux sont abaissées par conjugaison. La raie 1737 est due à la liaison C = O de la fonction ester.

Indice d'ester. — Le nombre de mol-g de potasse neutralisées par 1.000 g d'ester a été mesuré comme il a été indiqué précédemment dans le chapitre (I):

Calculé 5,44 Trouvé 5,47.

Indice de brome. — Le nombre de mol-g de brome fixées par 1.000 g de produit a été déterminé par action du mélange bromure-bromate à 0° en milieu acide :

Calculé 5,44 Trouvé 5,80; 5,72.

Ozonolyse. — Dans l'eau de destruction de l'ozonide nous avons caractérisé de l'acétone par sa semicarbazone (fondant à 179°) et par sa dinitro-2.4-phénylhydrazone (fondant à 126°). Ce résultat ne laisse aucun doute sur la position de la double liaison éthylénique.

b) *Diméthyl-2.5-hexène-4 ol-2 one-3.* — L'acétate précédent a été traité par la potasse alcoolique à la température ordinaire. Au bout de 12 heures l'excès d'alcali est neutralisé par un courant de gaz carbonique. L'alcool est évacué au bain-marie, puis l'acylole est extraite à l'éther.

Le produit obtenu correspond bien à celui décrit par Krestinsky (1).

$Eb_{18} = 81^{\circ}$ $n_D^{20} = 1,461$

Spectre Raman :

260 d 2	835 n 3	1198 d 1
327 d 1	928 d 1	1354 d 3
379 d 1	970 d 2	1382 an 5
474 d 2	1042 d 1	1445 an 6
604 an 1	1075 n 2	1600-1634 b 10
622 an 2	1104 an 3	1680 d 2
732 d 1	1166 d 2	

c) *Acétate de diméthyl-2.5 hexanol-2 one-3.* — L'acétate de diméthylhexénolone en solution dans l'alcool a été hydrogéné en présence de palladium d'Adams. On fixe deux H par molécule et l'on obtient l'acétate de diméthyl-2.5 hexanol-2 one-3, bouillant à 93° sous 16 mm.

Spectre Raman :

296 d 2	846 an 2	1294 an 2
335 n 2	940 d 1	1334 an 2
371 n 2	958 d 1	1406 d 0
627 an 0	972 d 0	1452 an 5
649 an 1	1097 d 1	1718 an 2
667 an 1	1171 an 2	1737 an 1
776 d 1	1202 an 2	
832 n 3	1230 d 2	

Nombre de mol-g de potasse neutralisées par 1.000 g d'ester (voir ch. I).

Calculé 5,38 Trouvé 5,40

d) *Diméthyl-2.5 hexanol-2 one-3.* — En hydrogénant l'acétate de diméthylhexénolone en milieu alcalin (potasse alcoolique) en présence de nickel de Raney, on obtient la diméthyl-2.5 hexanol-2 one-3, bouillant à 72°-73° sous 16 mm.

$n_D^{20} = 1,423$ $d_4^{20} = 0,908$

Ce produit s'identifie bien avec celui décrit par Favorsky (4) et par Krestinsky (1).

Spectre Raman :

241-264 b 1	849 n 2	1293 d 0
299-314 b 1	929 d 2	1333 n 2
355 d 1	950-973 b 3	1359 d 1
376 d 1	1093 d 1	1406 d 1
431 d 0	1135 d 2	1447 n 6
776 n 2	1171 an 3	1463 n 6
833 n 3	1223 d 2	1710 n 3

(III) Étude du diméthyl-3.6 octène-4 diol-3.6.

a) *Acétate de diméthyl-3.6 octène-5 ol-3 one-4.* — Ici encore le procédé est le même que celui employé dans le cas de l'hexinediol. L'acétate a été purifié par distillation fractionnée. On obtient, avec un rendement d'environ 30 0/0 l'acétate de diméthyl-3.6 octène-5 ol-3 one-4 bouillant à 122°-123° sous 16 mm.

$n_D^{20} = 1,4570$ $d_4^{20} = 0,974$

Analyse :

Calculé (C₁₂H₂₀O₂) : H 9,43; C 67,92 Trouvé : H 9,55; C 67,77.

Spectre Raman :

951	d 0	1248	d 1	1622	n 8
987-1016	b 1	1316	d 0	1692	an 2
1076	d 1	1373	an 1	1737	d-0
1111	d 1	1447	an 4		

Nombre de mol-g de potasse neutralisées par 1.000 g d'ester (mode opératoire : ch. I).

Calculé 4,72 : Trouvé 4,88.

Nombre de mol-g de brome fixées par 1.000 g de produit (mode opératoire : ch. II).

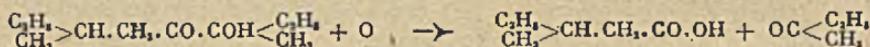
Calculé 4,72 : Trouvé 4,95.

b) *Acétate de diméthyl-3.6 octanol-3 one-4.* — L'acétate précédent a été hydrogéné en solution dans l'acide acétique en présence de platine d'Adams. On fixe aisément une molécule d'hydrogène par molécule d'acétate, et l'on obtient l'acétate de cétol saturé. L'acétate de diméthyl-3.6 octanol-3 one-4 bout à 116°-117° sous 16 mm. Son indice est : $n_D^{20} = 1,4362$.

Analyse :

Calculé (C₁₂H₂₂O₂) H 10,28; C 67,29 Trouvé H 10,29; C 66,92.

Oxydation par le tétracétate de plomb. — Pour caractériser la fonction alcool α-cétone, nous avons utilisé le tétracétate de plomb en solution benzénique. La molécule est coupée entre les deux fonctions selon l'équation :



On commence par saponifier à froid 6 g d'ester par la potasse alcoolique. On neutralise par de l'acide sulfurique. L'alcool est évacué sous vide à 50°, et le cétol repris par 25 cm³ de benzène. La solution benzénique est séchée sur chloruré de calcium.

Le tétracétate de plomb (15 g) est ajouté à 75 cm³ de benzène sec. On agite énergiquement, puis la solution de cétol est additionnée. On abandonne le mélange 2 jours, en l'agitant de temps en temps.

La solution benzénique est agitée avec du carbonate de sodium en solution dans l'eau. On filtre. La couche aqueuse est isolée, acidifiée, extraite à l'éther. Les acides ainsi isolés sont fractionnés. A côté de l'acide acétique provenant du tétracétate, nous avons caractérisé de l'acide méthylvalérianique. Cet acide a en effet été identifié avec un échantillon préparé selon *Organic Syntheses* (5). Nous avons préparé leurs esters de parabromobenzoylméthyle (ester de parabromophénacyle). Les deux esters se sont révélés identiques : ils fondent à 38°.

La solution benzénique, après lavage à la soude fut lavée au bisulfite. La décomposition de la solution bisulfite nous a fourni de la méthyléthylcétone que nous avons caractérisée par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone fondant à 110°.

Abréviations utilisées dans les spectres Raman :

- d raie diffuse;
- an raie assez nette;
- n raie nette;
- b bande (on donne les nombres d'ondes extrêmes).

Le nombre qui suit la ou les lettres indique approximativement l'intensité relative de la raie. Les raies faibles, d'un pointé incertain, sont marquées 0.

(1) KRISTINSKY, *Cent. B.*, 1933 (1), p. 1926. — (2) KRISTINSKY, *Cent. B.*, 1937 (I), p. 4628. — (3) DUPONT, *Ann. Chim.* (8), 1913, 30, 535. — (4) FAVORSKY, *Cent. B.*, 1913 (I), p. 1010. — (5) *Organic syntheses*, t. 11, p. 76.

N° 66. — Sur le dosage du camphène dans les mélanges avec le pinène ;
par M^{lle} Odette MARIE et MM. G. DUPONT et R. DULOU (17.11.43).

Les auteurs ont en vue l'étude précise des mélanges ne contenant que des pinènes et du camphène. Il est d'ailleurs généralement loisible d'obtenir ces mélanges par une bonne rectification à partir de mélanges plus complexes.

Les méthodes classiques de dosage du camphène dans de tels mélanges ne sont ni sûres ni fidèles. Les auteurs ont donc étudié des méthodes utilisant des réactifs des pinènes. Deux de celles-ci leur ont donné des résultats satisfaisants.

La première, la plus précise, utilise l'anhydride sélénieux qui réagit sur les pinènes et est sans action sur le camphène dans les conditions précisées par les auteurs. De la quantité d'anhydride sélénieux utilisé dans ces conditions il est donc possible de déduire la proportion de pinène du mélange.

La seconde méthode, un peu moins précise, est, en revanche, beaucoup plus rapide et peut-être avantageusement utilisée pour contrôler l'évolution d'une réaction au laboratoire ou dans l'industrie; elle consiste à déterminer l'échauffement du mélange, en solution acétique, sous l'action d'une faible proportion d'acide sulfurique. Cet échauffement est, dans des conditions données, une fonction linéaire de la proportion du pinène dans le mélange.

Les diverses méthodes de préparation du camphène conduisent à des mélanges souvent complexes dans lesquels le dosage du camphène présente d'assez grosses difficultés.

Par exemple la méthode qui consiste à isomériser le pinène à l'aide de terres activées et qui fait l'objet d'une précédente communication (1) fournit des mélanges contenant, à côté du camphène, des pinènes non transformés, du cymène, du limonène et d'autres terpènes monocycliques. Par une bonne rectification il est possible de séparer assez bien la masse obtenue en deux fractions, l'une comportant le mélange de pinènes et de camphène, l'autre le cymène et les terpènes monocycliques. La spectrographie Raman permet d'autre part de contrôler l'absence dans la première de ces fractions de tout autre constituant que les pinènes et le camphène. Mais ces carbures ont des points d'ébullition beaucoup trop voisins pour qu'il soit possible de les séparer, du moins dans un but analytique.

La présente note a en vue la recherche des moyens de doser le camphène dans un tel mélange.

On trouvera dans un travail de Brus et Vebra (2) une étude des méthodes signalées dans la littérature chimique et utilisant des réactifs du camphène. Aucune de ces méthodes n'est sûre dans le cas étudié ici. En effet, dans la plupart de ces procédés, le réactif employé ne réagit pas seulement sur le camphène mais attaque également, plus ou moins complètement, le pinène. C'est en particulier le cas des méthodes utilisant l'action de l'acétate mercurique en solution acétique (Balbiano (3), l'acide perbenzoïque (Prilesjaieff (4), le mélange d'acide formique et d'acide orthophosphorique (Brus et Vebra) (2), le mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique de Bertram et Walbaum (5) (1).

Au contraire, le camphène se montrant généralement beaucoup moins réactif que le pinène, nous avons été conduits à rechercher des méthodes utilisant des réactifs des pinènes n'agissant pas sur le camphène. Deux d'entre ces méthodes nous ont paru être d'un emploi particulièrement avantageux.

La première utilise l'action sur le pinène de l'oxyde de sélénium, la deuxième le dégagement de chaleur produit par la polymérisation du pinène en présence d'acide sulfurique. La première méthode, d'un emploi assez délicat, conduit à des résultats plus précis que la deuxième mais cette dernière permet un dosage extrêmement rapide qui rend aisé le contrôle en cours d'essai ou de fabrication.

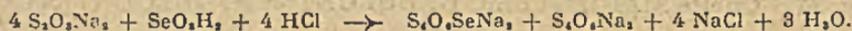
I. — Méthode par l'oxyde sélénieux.

On sait, d'une manière générale, que l'anhydride sélénieux en solution dans l'alcool absolu oxyde les atomes de carbone situés en α d'une double liaison, quand ceux-ci sont primaires ou secondaires (6). Le pinène conduit ainsi au myrténol et au myrténal (7). Par contre, si l'on se place dans des conditions convenables, le camphène, qui ne possède en α de la double liaison que des carbones tertiaires ou quaternaires, ne sera pas attaqué.

Une série d'essais a montré que l'on atteint le résultat cherché en utilisant l'anhydride sélénieux en solution dans l'alcool absolu, à la température d'ébullition de ce solvant.

Dans la pratique nous avons opéré comme suit : 5 g de carbure à essayer étaient dissous dans 200 cm³ d'alcool absolu contenant 4 g de SeO₂ (3 fois la quantité théorique). On porte le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux. En 6 h la réaction est pratiquement terminée.

Le dosage de SeO_2 restant a été fait par la méthode de Norris et Fay (8) modifiée par Coleman et Mac Crosky (9). On utilise la réaction :



10 cm³ de la solution à traiter sont additionnés de 5 cm³ d'acide chlorhydrique pur, de 50 cm³ d'eau et de quelques gouttes d'empois d'amidon. On ajoute un excès d'une solution N/10 d'hyposulfite et titre en retour l'excès par une solution d'iode N/10.

En comparant les masses de SeO_2 consommées, d'une part avec du pinène pur, d'autre part avec des mélanges connus de pinène et de camphène, on constate que les proportions de camphène calculées ainsi ne diffèrent pas des proportions réelles de plus de 3 0/0 environ. Les dosages sont particulièrement précis pour les faibles teneurs en camphène.

Cette méthode de dosage paraît généralisable dans tous les cas où le pinène est mélangé à un carbure résistant à l'action de SeO_2 . Les résultats seraient donc faussés, quant à la teneur en camphène, si un constituant de cette nature se trouvait présent à côté de lui dans le mélange.

L'application de cette méthode nécessite donc une très bonne séparation préalable par rectification du mélange à étudier, et un contrôle de sa pureté qui peut être fait, par exemple, à l'aide des spectres Raman.

II. — Méthode thermosulfurique.

La méthode précédente est précise mais longue. Pour l'étude rapide de la composition des mélanges et particulièrement pour le contrôle de fabrication, on peut avantageusement utiliser un procédé thermosulfurique dérivant de celui que l'on emploie dans l'étude des corps gras (essai Maument).

Ce procédé utilise, on le sait, le dégagement de chaleur provoqué par l'action de l'acide sulfurique sur un constituant d'un mélange. Les pinènes se polymérisent rapidement en présence d'acide sulfurique avec un gros dégagement de chaleur. Le procédé doit donc être applicable à leurs mélanges. Pour obtenir toutefois des résultats comparables, on a avantage à opérer en milieu homogène en utilisant un solvant convenable. C'est l'acide acétique qui nous a donné les meilleurs résultats.

On opère, par exemple, comme suit :

Dans un petit vase de Dewar, on mélange 10 cm³ d'acide acétique pur et 0,5 cm³ d'acide sulfurique à 66° Bé. Après avoir noté la température T_0 d'équilibre, on ajoute 10 cm³ de mélange à étudier. On suit l'élévation de température, et l'on note le maximum T. Pour un appareil donné, l'élévation de température $T - T_0$ varie à peu près linéairement avec la proportion de pinène dans le mélange.

L'appareil étant donc étalonné à l'aide de mélanges connus, il est possible de déterminer la composition d'un mélange très rapidement et avec une précision assez satisfaisante (écarts possibles d'environ 5 0/0).

- (1) G. DUPONT, R. DULOU et G. THUET, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 891. — (2) G. BRUS et VEBRA, *Bull. Inst. du Pin*, 1936, p. 69. — (3) BALDIANO, *Ber. D. Chem. Ges.*, 1915, 48, 394. — (4) PRILE-JAIEFF, *D. Chem. Ges.*, 1909, 42, 4811. — (5) BERTRAM et WALBAUM, *J. f. Prakt. Chem.*, 1894, 49, 1. — (6) A. GUILLEMONAT *Thèse*, Paris, 1938. — (7) G. DUPONT, W. ZACKAREWICZ et R. DULOU, *C. R.*, 1934, 198, 1699. — (8) NORRIS et FAY, *Am. Chem. Journ.*, 1896, 18, 705. — (9) COLEMAN et MAC CROSKY, *Ind. Eng. Chem. (An Ed.)*, 1937, 9, 431.

(Laboratoire de Chimie,
École Normale supérieure, Paris.)

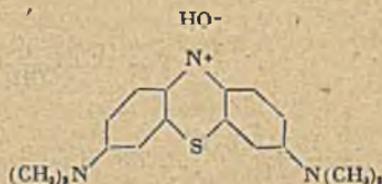
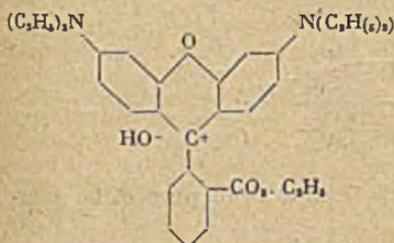
N° 67. — L'électrochimie des sels complexes de carbénium. III. A propos du chlorure de tri-biphényl-carbénium : remarques sur la dissociation électrolytique partielle et l'isomérisation de valence; par P. RUMPF (12.11.43).

Pour les carbinols halochromes très faiblement basiques, l'étude des équilibres qui déterminent la concentration des ions colorés doit tenir compte de la dissociation électrolytique incompète et de l'isomérisation de valence de certains sels de carbénium. Une expression générale et rigoureuse du rapport [Formes colorées]/[Formes incolores] met en relief les influences exercées par la constitution moléculaire et par le milieu physicochimique. Examen de quelques cas particuliers: pararosaniline, triphénylcarbinol non substitué, tri-biphényl-carbinol...

Salification, ionisation et couleur. — Dans la deuxième partie de cette suite de travaux (1), comme dans les recherches antérieures sur la réaction de Schiff (2),

J'ai montré que l'interprétation des faits observés conduit à admettre un parallélisme entre la couleur d'une part, la salification de la fonction carbinol et l'ionisation du sel de carbénium formé, d'autre part. Cependant, à maintes reprises (2, p. 411-412) (3) (4) (1), j'ai jugé utile d'insister sur le fait qu'indépendamment de toute hypothèse relative à la mésomérie des ions complexes, l'ensemble de nos connaissances actuelles prouve que ce n'est pas l'addition d'une molécule d'acide carbinol, ni même, à proprement parler, l'ionisation, mais le passage du carbone central à l'état ionogène tricoordiné qui détermine l'apparition de bandes dans le spectre visible.

Les divers points de vue coïncident en solution, si le sel de carbénium est entièrement dissocié et si la base se trouve exclusivement à l'état de carbinol incolore et non ionogène. On constate presque toujours qu'il en est bien ainsi, lorsqu'on étudie les équilibres où interviennent des colorants du groupe du triphénylméthane, polyaminés en *para* ou polyméthoxylés. Par contre, le cas des carbinols halochromes faiblement basiques ne satisfait pas à la première des deux conditions précédentes: les phénomènes se présentent alors sous un aspect plus complexe, ce qui explique certaines divergences entre les résultats des auteurs qui ont tenté de classer les alcools aromatiques tertiaires par ordre de basicité. Nous connaissons enfin quelques bases carbénium très fortes qui sont, même à l'état solide, ionogènes et colorées comme les sels correspondants: citons, par exemple, cet hydroxyde de carbénium, d'un rouge bleuté intense, que l'on obtient par action de l'oxyde d'argent, fraîchement précipité, sur la rhodamine 3B et qui est tout-à-fait comparable (5) à la base thiazénium du bleu de méthylène (6) (7, p. 315).



Il convenait donc de mettre au point une méthode simple, permettant de traiter, en toute rigueur, le problème de l'apparition des formes colorées. Tel est le but du présent travail.

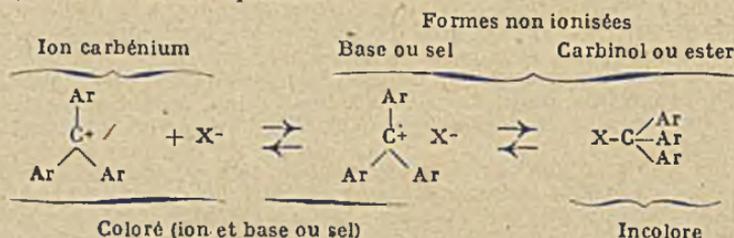
Action des alcalis sur les colorants polyaminés du groupe du triphénylméthane. — Hantzsch et Osswald ont observé, en 1900 (7), que l'addition d'un alcali à la solution aqueuse conductrice de fuchsine, de vert brillant ou de violet cristallisé n'entraîne pas une disparition immédiate de la couleur et de la conductibilité électrique. J'ai vérifié, par titrage électrométrique (2), que l'on a affaire tout d'abord à une base très forte, même dans le cas d'un colorant, tel que le vert malachite, qui ne peut fournir de « base imine », faute d'hydrogène libre à l'azote. Le spectre visible est alors identique à celui de la solution saline. Peu à peu, la conductibilité et le pH diminuent; le liquide se décolore et fournit, suivant la concentration, une solution homogène ou un précipité du carbinol dans son eau-mère.

La théorie électrochimique rend aisément compte de ce phénomène: la base primaire et le sel sont, tous deux, des électrolytes presque intégralement dissociés en solution aqueuse ou alcoolique; leur spectre commun est celui du cation carbénium. Mais l'hydroxyde de triarylcabénium est instable à la température ambiante, en l'absence de rayonnement ultraviolet: il est bientôt remplacé par le carbinol qui n'absorbe pas sélectivement dans le visible, tandis que le carbone central passe de la coordinence 3 à la coordinence 4. Cette hypothèse d'une *isomérisation de valence* suffit pour rendre compte de tous les faits expérimentaux. L'existence, en milieu aqueux ou alcoolique, de la base forte, à la fois colorée, beaucoup plus soluble que le carbinol et conductrice, constitue un argument crucial en faveur du parallélisme entre la couleur et l'état ionogène.

Ainsi, pour les dérivés polyaminés, la transformation base \rightarrow carbinol s'effectue lentement; c'est néanmoins la concentration de ce dernier qui l'emporte, une fois l'équilibre établi. Cependant, si on substitue, à l'hydroxyle de la rosaniline, un chlore plus électro-négatif, la forme saline prédomine de beaucoup, par rapport à la forme ester. Signalons dès maintenant qu'il en est tout autrement du triphényl-carbinol: contrairement aux cristaux de fuchsine, ceux de triphénylchlorométhane absorbent seulement dans l'ultraviolet et sont solubles dans les liquides non ionisants. Le triphénylchlorométhane n'est pas un électrolyte.

Expressions générales des rapports $Y \equiv$ [Formes colorées]/[Formes incolores] et

$I_{C^+} \equiv [Ion\ carbénium]/[Colorant\ non\ ionisé]$. — En désignant par X^- un anion quelconque, nous avons les équilibres :



Soient $[C^+]$, l'activité de l'ion coloré; $[C^+X^-]$, celle de la molécule ionogène colorée; $[CX]$, celle du carbinol ($X \equiv OH$) ou de l'ester ($X \equiv Cl$, par exemple); K_X , la constante de dissociation $\frac{[C^+].[X^-]}{[C^+X^-]}$; V_X , la constante d'isomérisation de valence $\frac{[C^+X^-]}{[CX]}$.

On a, par définition :

$$[C^+X^-] = \frac{[C^+].[X^-]}{K_X} \quad \text{et} \quad [CX] = \frac{[C^+].[X^-]}{K_X \cdot V_X}$$

Pour $X \equiv OH$,

$$Y = \frac{[C^+] + [C^+OH^-]}{[COH]} = \frac{1 + \frac{[HO^-]}{K_{OH}}}{\frac{[HO^-]}{K_{OH} \cdot V_{OH}}}$$

Or $[HO^-] = \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+]}$, à 25°, si on pose $[H_2O] = 1$ pour l'eau pure et les solutions aqueuses étendues. D'où :

$$Y = \frac{1 + \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH}}}{\frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH} \cdot V_{OH}}}$$

Mais l'hydroxyle n'est pas le seul anion qui puisse s'unir lentement au carbone central, par une covalence, et fournir un complexe tétracoordiné incolore. Hantzsch et Osswald (7) ont déjà mis en évidence l'analogie entre l'action d'un sulfite ou d'un cyanure alcalin et celle de la soude sur les colorants du groupe du triphénylméthane. L'étude de la réaction de Schiff (2) a fourni l'occasion de souligner que, lorsque la solution de fuchsine renferme divers ions X^- faiblement électronégatifs, tels que CH_3O^- , $C_2H_5O^-$, H_2N^- , CN^- , $(SO_3)^-$..., chacun d'entre eux peut jouer le même rôle que HO^- . A chacun de ces anions correspond donc une constante de dissociation « basique » K_X et un rapport d'isomérisation de valence V_X . Donc :

$$Y \equiv \frac{\text{Somme des activités des formes colorées}}{\text{Somme des activités des formes incolores}} = \frac{1 + \sum \frac{[X^-]}{K_X}}{\sum \frac{[X^-]}{K_X \cdot V_X}} \quad (I)$$

Si le colorant est étudié en solution très diluée, ce qui est presque toujours le cas, il est légitime d'admettre que les coefficients d'activité de ses diverses formes sont approximativement égaux à l'unité : Y représente alors le rapport de la somme des concentrations des formes colorées, à la somme des concentrations des formes incolores. L'ion libre C^+ et les divers ions liés C^+X^- ayant même spectre visible, on peut facilement, dans ces conditions, évaluer Y par une étude quantitative de l'absorption et identifier le résultat obtenu avec l'expression précédente.

Le milieu et l'anion sont très souvent caractérisés par une relation du type $[X^-].[H^+] = K_{XH} \cdot [XH]$, permettant, comme pour l'hydroxyle, d'introduire $[H^+]$ dans les termes correspondant à X (voir 2, p. 389 et 423).

De même,

$$I_{C^+} = \frac{\text{Activité des ions carbénium}}{\text{Somme des activités des formes non ionisées}} = \frac{1}{\sum \frac{[X^-]}{K_X} + \sum \frac{[X^-]}{K_X \cdot V_X}} \quad (II)$$

Cas particuliers.

a) Saturation d'une solution de pararosaniline par un acide fort (HCl).

$$Y = \frac{1 + \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH}} + \frac{[Cl^-]}{K_{Cl}}}{\frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH} \cdot V_{OH}} + \frac{[Cl^-]}{K_{Cl} \cdot V_{Cl}}}$$

En solution aqueuse diluée, la parafuchsine et l'acide chlorhydrique subissent une dissociation électrolytique pratiquement totale: $[Cl^-]$ ne varie pas avec $[H^+]$; K_{Cl} est très grand. Cette dernière condition permet de négliger $\frac{[Cl^-]}{K_{Cl}}$ et a fortiori

de ne pas tenir compte de $\frac{[Cl^-]}{K_{Cl} \cdot V_{Cl}}$, le colorant étant ionogène même à l'état solide. L'ion chlore n'intervient donc pas. Il reste les termes relatifs à l'hydroxyle et Y peut s'écrire :

$$\frac{K_{OH} \cdot V_{OH} \cdot [H^+]}{10^{-14} \cdot [H_2O]} + V_{OH}$$

Mais la pararosaniline est presque incolore et insoluble dans les solvants ionisants: elle est donc constituée par le carbinol ($H_2N-C_6H_4-C-OH$), en équilibre avec un pourcentage infime de forme ionogène. D'où la possibilité de négliger V_{OH} . A ce faible terme, constant près, on retrouve l'équation générale du titrage d'une base faible par un acide fort (I, mémoire II, relation II), la constante de dissociation étant exprimée par le produit $K_{OH} \cdot V_{OH}$.

Dans ce cas, $Y \neq 10^+$. Le point de demi-décoloration coïncide avec le milieu du titrage, ce qui justifie les approximations des travaux antérieurs (2) (1).

Si, au contraire, on traite rapidement la solution du colorant par de la soude, l'équilibre entre la base et le carbinol n'a pas le temps de s'établir en faveur de ce dernier. Tout se passe comme si l'on avait affaire à la rhodamine 3B pour laquelle V_{OH} est infini: la solution alcaline est initialement aussi absorbante que le sel.

La relation (I) permet d'aborder l'étude de l'influence des sels neutres M_nX_n qui font reculer l'ionisation des molécules salines, mais augmentent Y, si V_X est suffisamment grand pour que le terme du dénominateur correspondant à l'anion X^- soit négligeable. C'est ce qui paraît avoir lieu avec le vert malachite (8).

Un changement de température modifie à la fois K_X et V_X , dans une mesure variable avec les énergies de liaison des ions et d'isomérisation de valence, conformément à la relation classique $d(\log \kappa)/dT = -W/RT^2$. Ainsi, à la température de l'air liquide, les cristaux de fuchsine restent colorés, mais $K_{O_6H_4}$ atteint une valeur si faible qu'en solution alcoolique, l'intensité de la coloration subit une diminution très visible (9).

Notons enfin l'action particulièrement intéressante du rayonnement ultraviolet qui déplace l'équilibre en augmentant considérablement V et par suite la basicité apparente du carbinol (voir, par exemple, 8).

b) Triphénylcarbinol, α -naphtyl-phényl-p-tolylcarbinol et p-anisyl- α -naphtyl-phénylcarbinol. — Pour le triphénylcarbinol, non seulement V_{OH} est très petit, mais aussi V_{Cl} : j'ai déjà fait remarquer que le triphénylchlorométhane est incolore. La forme saline ne l'emporte sur la forme ester que si l'anion présente un caractère électro-négatif très accentué (comme HSO_4^- , ClO_4^- ou l'ion complexe que renferme la solution de triphénylchlorométhane dans l'anhydride sulfureux liquide).

L'influence de la température est illustrée par la transformation réversible de l' α -naphtyl-phényl-p-tolyl-chlorométhane dans le chlorobenzène (10): solution incolore à froid, violette au voisinage de l'ébullition.

Particulièrement manifeste est l'action du solvant. Dilthey (10) signale, par exemple, que le p-anisyl- α -naphtyl-phénylchlorométhane possède une masse moléculaire normale en solution incolore dans l'éther ($\epsilon \neq 4,3$) ou le benzène ($\epsilon \neq 2,3$), mais se présente sous l'aspect d'un électrolyte rouge foncé dans l'acide ou l'anhydride acétique ($\epsilon = 18$) ainsi que dans le tétrachloréthane. Un accroissement de la constante diélectrique du milieu ϵ provoque ici, comme dans beaucoup d'autres cas, l'apparition de la forme saline colorée, en favorisant la dissociation électrolytique: K augmente, conformément à la règle de J. J. Thomson et W. Nerst. P. Walden (11) a montré en effet que, pour un sel binaire typique, à des concentrations extrêmement faibles dans divers liquides ionisants (si on désigne par α le degré de dissociation et par V_m la dilution), la constante de

dissociation $K \equiv \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V_m} = (0,0054 \cdot \epsilon)^2$. Et par ailleurs, même s'ils n'entraî-

nent pas la formation d'ions complexes stables et fortement électronégatifs, les phénomènes de solvatation, d'association des ions avec les molécules polaires du milieu, peuvent encore accentuer l'effet purement électrostatique.

c) *Tri-biphényl-carbinol*. — Ces derniers exemples permettent d'interpréter l'ensemble des observations effectuées par Morton et Mc Kenney (12) sur les tri-biphényl- et triphényl-carbinol.

A l'état solide, le perchlorate et le sulfate de tri-biphényl-carbinol sont colorés et le chlorure, incolore. Dans l'acide acétique rigoureusement sec, ce dernier sel est partiellement dissocié dès la température ambiante, comme l'indique une coloration d'intensité moyenne, alors que le carbinol en solution acétique pure donne à froid l'ester incolore et, seulement à chaud, de l'acétate de tri-biphényl-carbénium rouge. L'anion nitrate, moins électropositif que l'anion perchlorate, paraît fournir un sel déjà hydrolysé par de petites traces d'eau. Comme dans bien des cas analogues, l'apparition de la couleur accompagne souvent ici la dissolution dans un liquide ionisant; elle est d'autant plus difficile que X est moins électronégatif et qu'on travaille à une température plus basse, en d'autres termes, que V_x et K_x sont plus petits.

Les résultats d'électrolyses s'expliquent par de simples déplacements d'équilibre, sans qu'il soit nécessaire d'admettre la formation de complexes colorés à partir du cation carbénium et de certaines molécules du milieu, hypothèse contredite par l'identité des spectres d'absorption, quelles que soient les conditions expérimentales (maximum d'absorption à 0,542 μ).

En solution très diluée dans le nitrobenzène humide, le perchlorate de carbénium subit une hydrolyse totale en carbinol incolore; l'électrolyse entraîne l'acide fort au voisinage de l'anode; l'augmentation d'acidité qui en résulte fait rétrograder la dissociation de l'eau et diminue par conséquent l'activité de l'hydroxyle, ce qui détermine la disparition du carbinol au profit du perchlorate coloré. En solution plus concentrée, dans le nitrométhane ou dans le nitrobenzène humides, l'hydrolyse est limitée, non seulement par la disparition des molécules d'eau qui prennent part à la réaction, mais aussi par la concentration de l'acide perchlorique, sulfurique, nitrique ou chlorhydrique, obtenu à partir du sel de carbénium lui-même; elle ne peut être totale qu'au voisinage de la cathode, lorsque la majeure partie de l'acide minéral a été éliminée par transport de l'ion fortement électronégatif vers l'anode. On conçoit que, si un excès d'acide est nécessaire pour maintenir un peu du colorant à l'état de sel, les ions carbénium, rassemblés près de l'électrode négative, puissent réagir sur les traces d'eau, avec formation intégrale de carbinol, avant que tous les ions identiques aient migré hors de l'autre compartiment électrolytique où la persistance de la forme saline est favorisée par un accroissement de la concentration en acide minéral. C'est ce que montre effectivement la possibilité d'isolement de quantités importantes de carbinol dans la région cathodique incolore.

Mêmes résultats à froid, en milieu acétique où une acétolyse peut s'ajouter à l'action de l'hydroxyle: elle détermine la formation d'ester et non d'acétate de tri-biphényl-carbénium, comme le prouve l'absence de coloration des solutions du carbinol pur dans l'acide organique rigoureusement sec.

On n'observe pas de réduction au cours de l'électrolyse, à cause de la grande stabilité des carbinols aromatiques. Ces derniers sont, en effet, beaucoup plus difficiles à transformer en triarylméthanés que les colorants correspondants porteurs d'auxochromes en *para*. C'est au contraire ce phénomène, accompagnant la décharge de l'ion transporté sur la cathode, qui détermine le comportement électrolytique du violet cristallisé: le sel diméthylaminé sur les trois noyaux fournit sans peine un leucodérivé et correspond à une base carbinol très forte.

L'expression de Y permettrait de traiter quantitativement les divers cas qui viennent d'être considérés. En milieu acétique:

$$Y = \frac{1 + \frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH}} + \frac{10^{-9} \cdot [CH_2 \cdot CO_2H]}{[H^+] \cdot K_{CH_2 \cdot CO_2}} + \frac{[X^-]}{K_X}}{\frac{10^{-14} \cdot [H_2O]}{[H^+] \cdot K_{OH} \cdot V_{OH}} + \frac{10^{-9} \cdot [CH_2 \cdot CO_2H]}{[H^+] \cdot K_{CH_2 \cdot CO_2} \cdot V_{CH_2 \cdot CO_2}} + \frac{[X^-]}{K_X \cdot V_X}}$$

Le dernier terme du dénominateur s'annule quand l'anion X^- ne peut s'unir par une covalence au carbone central: V_{ClO_4} est infini, pour le perchlorate intensément coloré même à l'état solide.

Il en est tout autrement du *chlorure* dont les cristaux purs constituent une poudre incolore à la température ambiante: V_{Cl} est extrêmement petit. Les propriétés sont analogues à celles du *p*-anisyl- α -naphtyl-phénylchlorométhane: dans un solvant polaire, tel que l'acide acétique anhydre, on obtient un liquide rougeâtre, preuve d'une dissociation électrolytique appréciable due à une valeur relativement forte de K_{Cl} . Si nous saturons d'acide chlorhydrique sec, l'activité de l'ion hydro-

gène devient si grande que, même en présence de 0,1 0/0 d'eau, l'hydrolyse ne peut intervenir pour donner du carbinol, et Y se réduit à

$$1 + \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{\text{Cl}}} = v_{\text{Cl}} \left(1 + \frac{K_{\text{Cl}}}{[\text{Cl}^-]} \right) \quad (\text{III})$$

Mais, loin de s'intensifier, la couleur s'atténue par rapport à celle de la solution acétique pure, ce qui ne peut avoir lieu qu'à la suite d'une rétrogradation de la dissociation du chlorure sous l'influence de l'excès d'anions chlore, conformément à la relation précédente.

Par ailleurs, Morton et Mc Kenney ont mis en évidence un très beau phénomène nettement réversible: l'addition d'eau à la solution acétochlorhydrique du carbinol s'accompagne de l'apparition d'une forte coloration rouge qui augmente, *sans modification du spectre*, jusqu'à ce que la concentration totale de l'eau soit environ 2,2 cm³ pour 30 de mélange. C'est seulement alors que l'hydrolyse devient assez rapide pour que l'intensité de coloration atteigne son maximum, et le carbinol précipite peu à peu. Le nitrométhane, l'acétonitrile, le formamide ont même action. Pour toute une série de composés organiques, l'effet observé est identique mais moins accentué.

En raison des faits signalés précédemment, la première explication qui se présente à l'esprit est celle d'une solvation de l'ion chlore favorisant la dissociation électrolytique du sel de carbenium. Un contrôle de cette hypothèse pourrait être fourni par des mesures directes de l'activité de l'ion dans les mélanges de solvants, plus précisément par une étude de la diminution probable de cette activité, en fonction de la concentration du produit ajouté à l'acide acétique. Mais il est certain que, dans la plupart des cas étudiés, intervient aussi et surtout le phénomène

Composés ajoutés à la solution acétique (par ordre d'efficacité décroissante). (D'après Morton et Mc Kenney.)	μ (en Debye) (*)	ϵ (vers 20° pour l'ac. à l'état liquide) (*)	Couleurs	Quantités nécessaires pour produire le maximum d'intensité de coloration (en ml. pour 1 cm ³ de solvant acide). D'après Morton et Mc Kenney (12)
Nitrométhane.....	3,18	39,4	Rouge. Très intense	0,037
Eau.....	1,9	81	Rouge. Intense.	0,005
Acétonitrile.....	3,5	38,8	" "	0,019
Formamide.....	3,2	94 env.	" "	0,025
Formanilide.....			Saumon. Forte.	0,0008
Acétanilide.....	4,01		" "	0,0011
Urée.....			Forte. Décoloration. en 5 minutes et précipité.	0,0017
Méthanol.....	1,69	31,2	Rouge. Forte.	0,013
Ether éthylique dichloré.....	2,58		" "	0,035
Amide propionique.....			Rouge. Moyenne.	0,0014
m-dinitrobenzène.....	3,8	20,6 (à 90°)	" "	0,0015
Benzamide.....	3,6		" "	0,0041
Acétamide.....	3,7	59,2 (à 77°)	" "	0,0042
Ester acétylacétique.....		15,7	" "	0,040
Diphénylamine.....			Rouge. Faible.	0,003
Ethanol.....	1,8	25,8	" "	0,017
Benzophénone.....	2,95	13,3	Saumon. Faible.	0,0014
Oxyde de mésityle.....		15	Saumon → brun. Faible	0,0022
Acétaldéhyde.....	2,72	21	" "	0,018
Iode (en solution acétique dil.).			Saumon. Faible	
Phénol.....	1,55	9,7 (à 48°)		
Iodure d'éthyle.....	1,66	7,4		
Trinitrobenzène <i>sym.</i>	0,6	7,2 (à 127°)		
Benzoate d'éthyle.....	1,8	6,0		
Bromobenzène.....	1,5	5,2		
Anisol.....	1,23	4,35		
Ether diphénylique.....	1,15	3,7		
Acétone.....	2,7	21,5		
Nitrobenzène.....	3,9	36,5		

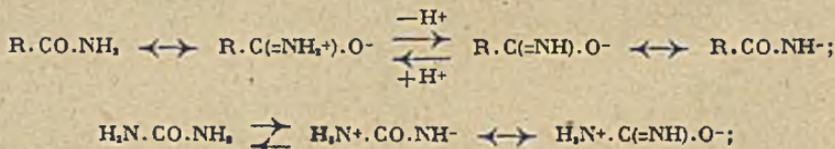
(*) Les valeurs indiquées pour μ et ϵ sont empruntées aux tables de Landolt et à l'ouvrage de Walden (11).

signalé à propos du *p*-anisyl- α -naphtyl-phénylchlorométhane : l'augmentation de K_{Cl} en fonction de l'accroissement de constante diélectrique du milieu.

A l'exception de l'acétone ($\epsilon = 21,5$) et du nitrobenzène ($\epsilon = 36,5$) dont la non influence mériterait d'être examinée de plus près, les produits ayant donné un résultat négatif présentent une constante diélectrique approximativement égale ou inférieure à celle de l'acide acétique ($\epsilon < 10$) : citons, par exemple, le tétrachloréthane et le phénol, l'iodeure, d'éthyle, l'iodobenzène, le bromobenzène, l'anisol, l'éther diphenylique, le benzoate d'éthyle, le trinitrobenzène symétrique. Par contre, tous les composés qui accentuent la coloration sont constitués par des molécules fortement polaires.

Comme le montre le tableau ci-joint, l'action la plus nette est celle des liquides ayant un pouvoir inducteur spécifique particulièrement élevé. Puis viennent des amides de très grands moments électriques, et dont on sait que les solutions renferment souvent des dipôles : même pour l'eau, l'addition d'urée augmente la constante diélectrique (13) ; dans le milieu saturé d'acide chlorhydrique, il est logique de supposer que les autres amides fournissent des ions amphotères complexes du type $R-CCl(O^-)-NH_3^+$.

L'étude expérimentale de chacun des exemples indiqués semble devoir être fort instructive. Il serait bon notamment d'effectuer des mesures directes du pouvoir inducteur des solvants mixtes, dans les nombreux cas où l'on ne peut envisager la possibilité d'une application simple de la loi des mélanges. Mais il est d'ores et déjà manifeste que, si le nitrométhane agit mieux que l'eau, c'est, pour une part, parce qu'il est possible d'introduire, sans risque d'hydrolyse, une quantité massive de ce composé à grand moment électrique. Malgré leur caractère polaire accentué, les amides augmentent un peu moins l'intensité de la coloration qui passe par un maximum pour des concentrations très faibles ; cette particularité est évidemment la conséquence d'une basicité appréciable et de réactions secondaires, comme l'indiquent en particulier la décoloration et la précipitation rapides observées avec l'urée. Indépendamment de l'intervention des acides acétique et chlorhydrique, on peut avoir, par exemple, les équilibres suivants :



et des réactions telles que :



En définitive, toutes les expériences de Morton et Mc Kenney confirment que la formation de complexes, à partir d'un ion carbénium tricoordiné, n'entraîne pas une augmentation de l'intensité d'absorption des radiations visibles, mais une décoloration, conformément aux idées qui sont à la base de la théorie électrochimique coordinative des colorants organiques.

(1) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1944, 11, 293-299. — (2) P. RUMPF, *Ann. Chim.* (11), 1935, 3, 327-442. — (3) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 882-894. — (4) P. RUMPF, *Revue scientifique*, 1939, 12-20. — (5) R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe*. Berlin et Bonn, 1933. — (6) A. BERNTHSEN, *Ann. Chem.*, 1885, 230, 144-145. — (7) A. HANTZSCH et G. OSSWALD, *Ber.*, 1900, 33, 278-317. — (8) P. COHEN-HENRIQUEZ, *Rec. Trav. Chim.*, P.-B., 1933, 52, 995-1000. — (9) J. SCHMIDLIN, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1906, 7, 255-256. — (10) W. DILTHEY, *J. pr. Ch.* (2), 1925, 109, 273-323. — (11) P. WALDEN, *Das Leitvermögen der Lösungen*. Leipzig, 1924. T. III, p. 59-76. — (12) A. A. MORTON et L. F. MAC KENNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2905-2908. — (13) G. DEVOTO, *Gazz. chim. ital.*, 1930, 60, 520-530.

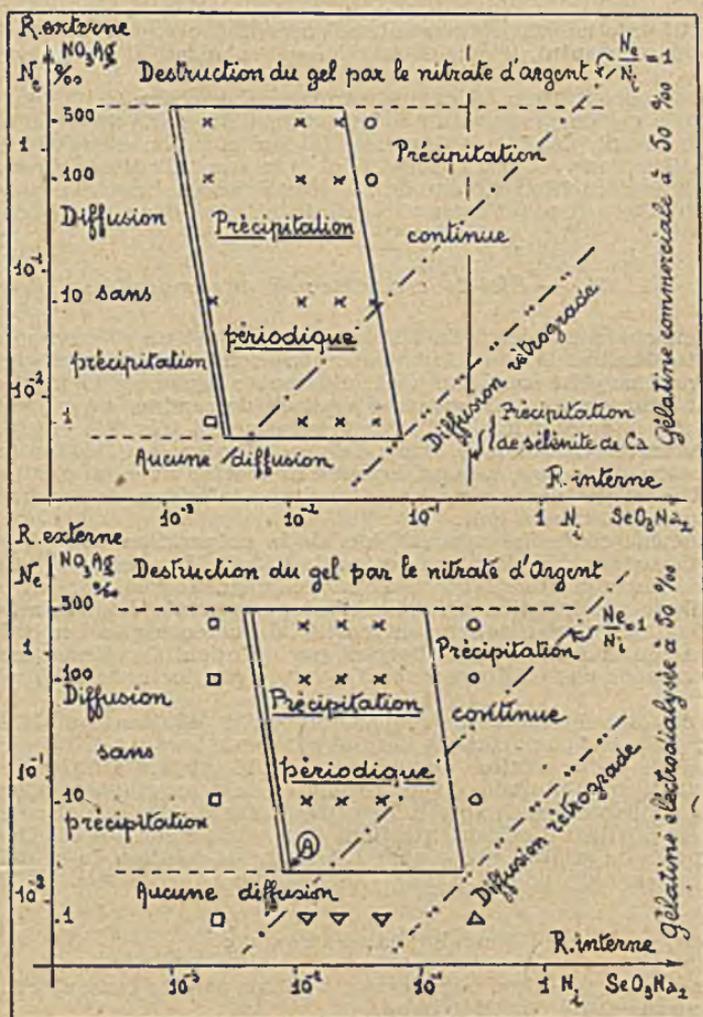
N° 68. — I. — Étude systématique des conditions de formation d'un précipité périodique; par F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON (10.9.43).

Un précipité formé par diffusion d'un réactif externe dans un gel contenant un réactif interne ne prend un caractère périodique qu'entre des valeurs limites des concentrations de ces deux réactifs.

La zone de précipitation périodique ainsi définie est comprise entre une zone où il y a diffusion sans précipitation apparente, et une zone où il y a précipitation continue, correspondant respectivement aux faibles et aux fortes concentrations en réactif interne.

La limite séparant la zone des précipitations périodiques de celle de non-précipitation intervient dans l'explication du mécanisme des précipitations périodiques.

Au cours de ce travail nous nous sommes proposé de procéder à une revue d'ensemble de l'action des facteurs principaux régissant les précipitations périodiques au sein de la gélatine (1), et de constituer un groupement homogène des résultats. Pour cette étude nous avons choisi un cas simple: celui de la précipitation du sélénite d'argent au sein de la gélatine. Il est exempt des particularités parasites que l'on rencontre avec un grand nombre de systèmes donnant lieu à des précipitations rythmiques, tel que le système nitrate d'argent-chromate de potassium. Toutefois les caractères généraux mis en évidence ici avec le sélénite d'argent se retrouvent aussi avec le chromate d'argent à la condition de ne retenir



que l'action des facteurs fondamentaux et généraux, c'est-à-dire l'action des concentrations respectives :

- Du réactif interne, ou réactif imprégnant le gel dans lequel se forme le précipité;
- Et du réactif externe, ou réactif diffusant dans le gel imprégné de réactif interne.

I. — Concentration du réactif interne : sélénite de sodium.

Lorsqu'une concentration convenable et constante du réactif externe on fait croître celle du réactif interne, le phénomène de précipitation prend trois aspects successifs très différents :

- a) Pour de faibles concentrations, il n'y a pas formation dans le gel d'un précipité visible, mais tout au plus d'un léger louche;
- b) Puis, au delà d'une certaine concentration limite du réactif interne, il y a apparition de stries opaques de précipité, normales à la direction locale de diffusion du réactif externe, et séparées par des espaces clairs;
- c) Enfin, au delà d'une nouvelle concentration limite du réactif interne, supérieure à la précédente, il y a formation dans le gel d'un précipité continu et opaque.

Le domaine de formation du précipité périodique est ainsi délimité par deux valeurs de la concentration du réactif interne, qui sont d'ailleurs assez rapprochées.

II. — Concentration du réactif externe : nitrate d'argent.

Si le réactif externe est peu concentré, il ne diffuse pas dans le gel. S'il est, au contraire, très concentré, il détruit la gélatine (le nitrate d'argent concentré est oxydant).

Lorsque sa concentration est comprise entre ces deux limites, le réactif externe diffuse dans le gel en provoquant la formation d'un précipité dont la structure dépend uniquement, dans la pratique, de la concentration du réactif interne.

Si le réactif externe est peu concentré, et si la concentration du réactif interne est élevée, il y a diffusion rétrograde : le réactif interne sort du gel et entraîne la précipitation de sélénite d'argent à l'extérieur du gel dans la solution de réactif externe.

III. — État de la gélatine : rôle des impuretés.

Nous avons cherché à déterminer si la gélatine avait un rôle primordial sur la formation des strates. Dans ce but nous avons conduit de pair des expériences avec de la gélatine prise sous deux états différents : l'une avec de la gélatine commerciale, et l'autre avec de la gélatine « privée de cendres » par électrodialyse. L'influence des impuretés habituelles de la gélatine est très faible : les concentrations limites inférieures et supérieures du réactif interne qui délimitent la zone de précipitation périodique se sont légèrement élevées avec la gélatine dialysée par rapport à la gélatine commerciale. La limite inférieure de concentration du réactif externe s'est aussi élevée.

Un phénomène accessoire apparaît lors de la préparation des gels concentrés en sélénite de sodium : il y a précipitation de sélénite de calcium avec la gélatine commerciale, car la gélatine brute contient une quantité relativement importante de chaux. Cette précipitation préalable n'est pas gênante car elle ne se produit que pour de fortes concentrations en réactif interne correspondant à la zone de précipitation continue de sélénite d'argent par diffusion. Ce phénomène est d'ailleurs très commode pour distinguer rapidement la gélatine ordinaire de la gélatine dialysée.

Dans le cas du chromate d'argent, l'état de la gélatine semble avoir plus d'influence ; mais ce fait particulier à cette substance paraît attribuable au changement d'acidité de la gélatine auquel ce précipité est très sensible.

Sur la planche ci-jointe nous avons rassemblé en deux graphiques les résultats généraux que nous venons d'exposer. Ils correspondent à des gels de concentration en gélatine de 50/1000. Les concentrations sont portées sur des échelles logarithmiques en poids de gélatine sèche pour 1.000 cm³ de solution en ce qui concerne la gélatine, et en mols pour 1.000 cm³ de solution pour les sels.

Conclusions. — On peut donc dire en résumé que :

1° La zone de précipitation périodique est définie par des concentrations limites du réactif interne et du réactif externe.

Le rapport des concentrations limites du réactif interne est très faible : dans

le cas étudié il est de 20, alors que celui des concentrations limites du réactif externe est de 300.

Le phénomène de diffusion rétrograde montre que la diffusion est régie par le rapport des concentrations des deux réactifs;

2° La zone de précipitation périodique est comprise entre un domaine où il y a diffusion *sans* précipitation apparente correspondant aux faibles concentrations, et un domaine où il y a une précipitation *continue* avec les fortes concentrations du réactif interne.

La limite inférieure de la zone de précipitation périodique a une très grande importance : sa valeur numérique varie peu en fonction de la concentration du réactif externe, elle interviendra dans l'explication du mécanisme des précipitations périodiques.

(1) Principaux ouvrages généraux sur les précipitations périodiques :

a) HEDGES et MYERS, *The problem of physico-chemical periodicity*. Edward Arnold, London, 1926. — b) HEDGES, *Liesegang rings*. Chapman, London, 1932. — c) FREUNDLICH, *Kapillar Chemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloid und verwandter Gebiete*. Leipzig, Akad. Verlag. Gesel., 4° Aufl. 2 H. — d) P. BARY, *Les Colloïdes*, Dunod, 1933. — e) S. VEB, *Les phénomènes périodiques de la Chimie*. Tome I. Hermann, 1934.

Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Minérale.

II. — Pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine vis-à-vis de la formation d'un précipité. Domaine de protection et limite de ce domaine; par F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON (10.9.1943).

Un précipité insoluble préparé extemporanément en présence de gélatine se trouve maintenu en solution *apparente* si sa concentration est inférieure à une certaine limite. qui peut être désignée provisoirement par le terme de *point de protection totale maximum*. Cette limite est beaucoup plus élevée que la solubilité ordinaire.

C'est ce point critique que l'on doit prendre comme base dans l'explication du mécanisme des précipitations périodiques considérées comme phénomène de relaxation.

Une substance ne *précipite* de sa solution aqueuse que lorsque sa concentration tend à dépasser une valeur critique qui porte le nom de solubilité. En présence de gélatine cette concentration limite peut être considérablement élevée. En-dessous de cette nouvelle limite le précipité n'apparaît pas, mais la solution présente une opalescence très faible, le précipité reste invisible. On a quelquefois attribué ce phénomène à un certain *pouvoir inhibiteur* (1) de la gélatine pour souligner le fait que la gélatine semble empêcher ou ralentir la réaction. Il est probable que la réaction a lieu, mais que le précipité reste dispersé et qu'il ne floccule pas sous l'influence du *pouvoir protecteur* classique de la gélatine. Jusqu'à plus simple information, nous ne discuterons pas ce point de nomenclature et nous désignerons le phénomène, ou plutôt sa cause, par l'expression mixte de *pouvoir protecto-inhibiteur*.

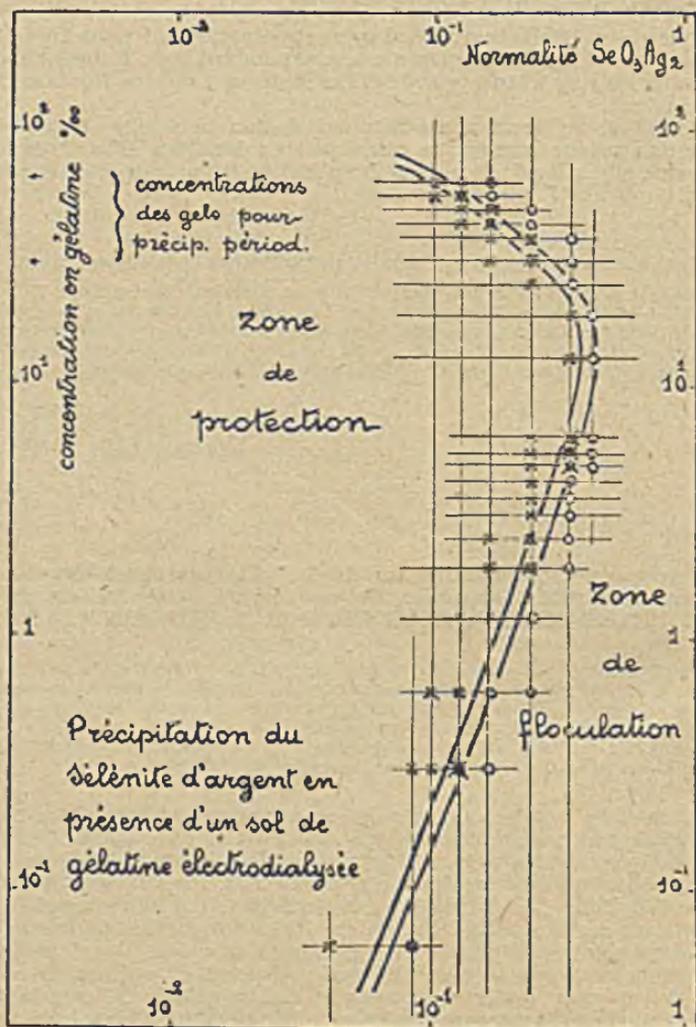
Nous avons procédé à une étude systématique de cette propriété de la gélatine en phase sol vis-à-vis du sélénite d'argent, dans le but de mettre en évidence le rôle qu'elle joue dans la formation des précipités périodiques (2), (3).

I. — Point de protection pour des quantités équivalentes des deux réactifs antagonistes.

Nous avons étudié le passage de l'état protégé à l'état flocculé, c'est-à-dire la limite commune des domaines d'existence de ces deux formes, ou *point de protection totale maximum*, en fonction des concentrations du gel en gélatine et en sel peu soluble formé. Ce dernier a été préparé *extemporanément* au sein même de la solution de gélatine en faisant réagir l'une sur l'autre des solutions gélatineuses des deux réactifs fournissant par double décomposition cette substance peu soluble. Ces deux réactifs ont d'abord été employés en quantités équivalentes. La réaction envisagée ici est la suivante :



Les résultats expérimentaux sont rassemblés sur le graphique I. Chaque point du plan représente un système dans son état final après mélange des réactifs



Nous avons porté en abscisses, suivant une échelle logarithmique, la molarité totale du produit peu soluble, dispersé ou non; et en ordonnées la concentration, pour 1.000 cm^3 de solution, du sol en gélatine séchée à l'air.

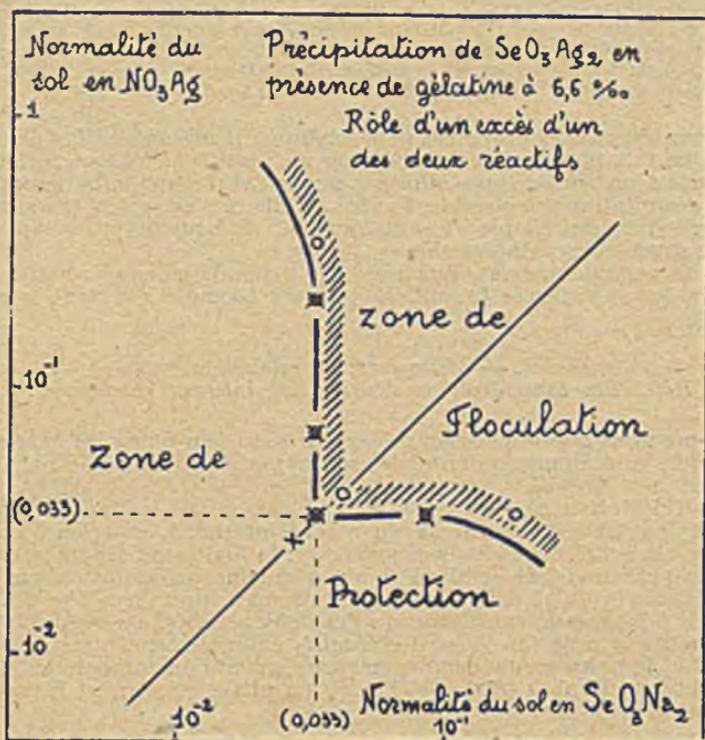
Pour mettre en évidence les variations du point de protection, on a noté après chaque expérience l'état du système. Les états floculés et dispersés sont représentés sur le graphique par des symboles différents. Le passage d'un état à un autre n'est pas très brusque, aussi la limite des deux domaines est-elle définie par un ensemble de deux courbes, enveloppant l'une les points de la première espèce, l'autre les points de la seconde espèce.

On constate que la masse de précipité protégé est d'autant plus forte que la solution est plus concentrée en gélatine, jusqu'à un certain maximum qui se trouve dans la région des concentrations en gélatine utilisées habituellement pour constituer les gels destinés à des précipitations périodiques. Notons encore que ce diagramme est tracé pour des sols, et non pour des gels.

II. — Influence de l'excès de l'un des réactifs.

Après avoir étudié les variations du point de protection en fonction de la concentration du sol en gélatine, pour des quantités équivalentes des deux réactifs,

solubles, nous avons cherché à déterminer l'influence de l'excès de l'un de ces deux réactifs. Les résultats obtenus pour un sol à 6,6/1000 de gélatine sont représentés sur le graphique II. Nous avons porté sur des échelles logarithmiques les normalités du sélénite de sodium en abscisses et du nitrate d'argent en ordonnées. Les points correspondants à des quantités équivalentes des deux réactifs se trouvent sur une droite : la première bissectrice, et représentent les résultats du paragraphe précédent.



On constate que l'introduction d'un excès de l'un ou de l'autre réactifs entraîne une flocculation prématurée du précipité protégé, d'où la forme de la courbe frontière séparant le domaine des précipités flocculés partiellement, de celui des précipités protégés. Un excès de sélénite de sodium est plus actif que le même excès de nitrate d'argent, ce qui entraîne une forte dissymétrie dans le graphique.

Conclusion. — Un précipité insoluble préparé extemporainement en présence de gélatine se trouve maintenu en solution *apparente* et sa concentration est inférieure à une certaine limite qui peut être désignée provisoirement par le terme de *point de protection totale maximum*. Cette limite est plus élevée que la solubilité ordinaire dans l'eau comme des expériences directes peuvent le montrer.

C'est ce point critique que l'on doit prendre comme base dans l'explication du mécanisme des précipitations périodiques considérées comme phénomène de relaxation.

(1) DESAI et NAIK, *J. Univ. Bombay*, 2 Pt 2, 1933, 90, 110. — (2) Ouvrages généraux sur les précipitations périodiques. Cf. (1) de la note précédente désignée en (3). — (3) Note 1 précédente des auteurs.

Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Minérale.

III. — Étude expérimentale du rôle du pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine dans le mécanisme des précipitations périodiques; par F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON (10.9.1043).

Par une variation, provoquée indirectement, du pouvoir *protecto-inhibiteur* d'un gel, on peut modifier les caractères de périodicité d'un précipité se formant dans ce gel. Une diminution du pouvoir protecteur entraîne une diminution de l'épaisseur des espaces clairs séparant les stratifications, et finalement la disparition de tout caractère périodique.

Ces faits semblent vérifier l'hypothèse généralement admise pour le mécanisme de formation des précipités rythmiques qui en fait un phénomène de *relaxation*. Le seuil de solubilité apparente sur lequel repose ce mécanisme se trouve être le point *protection totale maximum* défini dans une note précédente.

Les diverses hypothèses proposées pour expliquer le mécanisme des précipitations périodiques font du phénomène de Liesegang un phénomène de *relaxation* reposant sur l'existence d'un *seuil* de solubilité *apparente*. Celui-ci délimite deux domaines: l'un où la précipitation est possible, l'autre où elle ne l'est pas. C'est sur la nature de ce seuil: saturation simple et sursaturation, ou pouvoir protecteur vrai, que diffèrent les diverses hypothèses émises (1), (2).

Le *point de protection totale maximum* (3), (4) paraît jouer ce rôle nécessaire de seuil, comme les expériences faisant l'objet de cette note semblent le prouver.

I. — Mécanisme de relaxation.

Rôles des concentrations des réactifs internes et externes.

Nous supposons que le pouvoir protecteur existe en phase *gel* avec les mêmes caractéristiques numériques qu'en phase *sol*, hypothèse qui semble bien se vérifier par la suite.

Aucune précipitation ne peut avoir lieu en dessous de la limite de protection, exprimée par exemple en normalité du réactif interne. L'expérience confirme ce point de vue ainsi que nous l'avons signalé (3): la limite qui sépare le domaine de précipitation périodique de celui où il n'y a aucune précipitation par diffusion, doit donc définir le point de protection totale maximum en phase gel. Le point doit être pris à égalité de concentration des deux réactifs, c'est-à-dire au point A du graphique de la note (3). Avec des réactifs externes concentrés on a un excès de ce réactif et le point recule comme en phase sol. Si l'on compare les deux résultats ainsi obtenus, l'un en phase sol l'autre en phase gel, on est frappé par leur ressemblance:

Phase gel: 0,01 N

Phase sol: 0,03 N

Ce qui vérifie l'hypothèse que nous venons de faire.

Au-dessus de la limite une précipitation étant possible, il reste à montrer comment celle-ci peut être périodique avant d'être continue si l'on considère des concentrations de réactif interne croissantes. L'explication que l'on peut retenir de l'ensemble des mécanismes proposés jusqu'ici à ce sujet est extrêmement simple. Considérons une tranche de gel (n° 1), normale à la direction de diffusion du réactif externe, et dans laquelle il y a précipitation. Comment le réactif externe pourra-t-il diffuser dans la tranche suivante (n° 2) sans y provoquer de précipitation? Il suffit de supposer simplement que la concentration en réactif interne dans cette tranche n° 2, qui était au départ un peu supérieure à la limite de protection totale maximum, est devenue un peu inférieure à cette même limite par diffusion du réactif interne vers la tranche n° 1. Cette diffusion, qui a eu lieu en sens inverse de celle du réactif externe, et que l'on peut donc qualifier de *rétrograde*, serait provoquée par la simple baisse de concentration du même réactif interne dans la tranche n° 1 par suite de la réaction qui s'est produite dans cette tranche. La diffusion rétrograde n'affecte pratiquement pas la tranche suivante n° 3, où un précipité pourra se produire comme dans la tranche n° 1, et ainsi de suite. Cette hypothèse est fondée principalement sur la preuve expérimentale qui a été donnée de l'existence d'une diffusion rétrograde du réactif interne (5), et qui est un fait maintenant certain.

On s'explique ainsi que l'espace blanc (transparent) qui sépare les strates soit d'autant plus resserré que l'on s'éloigne davantage du point de protection totale maximum. Un resserrement très prononcé entraîne finalement une précipitation continue. Il semble donc, en définitive, que la périodicité soit plutôt caractérisée par l'épaisseur de l'espace clair que par le nombre de strates par unité de longueur.

Le point de protection totale maximum n'étant pas modifié si l'on met en suspension dans le sol de gros cristaux du corps insoluble, on voit que ce dernier n'est pas en état de sursaturation ordinaire quand il est protégé. Ce fait explique encore le résultat classique qui a infirmé l'hypothèse de la saturation et de la sursaturation.

D'après ces essais les figures périodiques ne sont pas modifiées si l'on met en suspension dans le gel, en plus du réactif interne, des cristaux du corps insoluble (6).

II. — Essai de vérification expérimentale du rôle du pouvoir protecteur.

Pour montrer que le pouvoir protecteur joue un rôle fondamental il faudrait pouvoir le faire varier dans de larges limites. Or nous avons vu qu'il varie très peu en fonction de la concentration en gélatine (4) et pratiquement pas avec l'état de la gélatine (4). D'autre part la nécessité d'opérer dans un gel oblige à ne considérer que des concentrations en gélatine comprises dans un très faible intervalle de variation (de 2 à 8 0/0 environ). Nous avons donc été obligés de nous adresser à une méthode indirecte.

Dans ce but nous avons introduit dans le gel non seulement le réactif interne, mais aussi des quantités variables et croissantes de précipité protégé, et non, comme dans la méthode citée plus haut, des cristaux de ce précipité (6). C'est là une différence qu'il est indispensable de souligner. Par cette manière d'opérer on occupe en somme une partie de l'intervalle de protection, et l'on diminue d'autant le pouvoir protecteur résiduel, que l'on fait varier ainsi artificiellement. Si l'on représente par l'unité le pouvoir protecteur total maximum, et si les quantités de précipité protégé de sélénite d'argent introduites ont été de :

0	0,044	0,088	0,13	0,17
---	-------	-------	------	------

exprimées dans la même unité, le pouvoir protecteur résiduel était de :

1	0,956	0,912	0,87	0,83
---	-------	-------	------	------

On constate que l'épaisseur des espaces clairs obtenus dans ces conditions (avec un montage analogue à celui de la note (3)) diminue lorsque le pouvoir protecteur résiduel décroît, ainsi qu'on pouvait le prévoir. On obtient déjà un précipité continu avec le dernier essai (voir fig. 00).

Des résultats analogues ont été obtenus avec le chromate d'argent après élimination de facteurs parasites déjà signalés.

Conclusion. — Par une variation provoquée indirectement du pouvoir protecteur inhibiteur d'un gel, on peut modifier les caractères de périodicité d'un précipité se formant dans ce gel. Une diminution du pouvoir protecteur entraîne une diminution de l'épaisseur des espaces clairs, et finalement la disparition de tout caractère périodique.

Ces faits semblent vérifier l'hypothèse généralement admise pour le mécanisme de formation des précipités rythmiques qui en fait un phénomène de *relaxation*. Le seuil de solubilité apparente sur lequel repose ce mécanisme se trouve être le point de protection totale maximum défini dans une note précédente.

(1) Principaux ouvrages sur les précipitations périodiques: a) HEDGES et MYERS, *The problem of Physico-chemical Periodicity*. Edward Arnold, London, 1926. — b) HEDGES, *Liesegang rings*. Chapman, London, 1932. — c) FREUNDLICH, *Kapillar Chemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloid und Verwandter Gebiete*. Leipzig, Akad. Verlag. Gesel. 4^e Aufl. 2 H. — d) BARY, *Les Collodes*, Dunod, 1933. — e) M^{lle} S. VEIL, *Les phénomènes périodiques de la chimie*. T. I. Hermann, 1934. — (2) BUXTON et SCHAFER, *Z. Physik. Chem.*, 1906, 57, 47; TAKEHARA, *Koll. Zeit.*, 1924, 35, 233. — (3) Note I des auteurs. — (4) Note II des auteurs. — (5) LIESEGANG, *Zeit. Angew. Chem.*, 1910, 23, 2124, etc. — (6) a) LIESEGANG, *Z. Physik. Chem.*, 1907, 59, 444. — b) LIESEGANG, *Z. Physik. Chem.*, 1911, 75, 371. — c) HATSCHKE, *Koll. Zeit.*, 1912, 10, 124.

Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Minérale.

N^o 69. — Contribution à l'étude de la « liaison d'hydrogène ». Identification de phases par leurs spectres de rayons X dans le système antipyrine-hydroquinone; par MM. F. J. TABOURY et E. GRAY (10.9.43).

L'antipyrine est susceptible de fournir avec un grand nombre de substances des dérivés d'addition dont la structure est encore mal connue. Les combinaisons qu'elle donne avec des substances oxyhydrilées ont été identifiées par l'analyse thermique (1), (2), (3). L'étude de la structure de ces combinaisons a été entreprise avec l'aide de l'effet Raman. Les résultats déjà acquis sur certaines de ces substances solides par la méthode des filtres complémentaires (4), (5), (6), semblent montrer que l'on a affaire à des exemples de coordination par *liaison d'hydrogène*, entre la

fonction cétone portée par l'antipyrine et la fonction oxhydrile portée par l'autre molécule.

Pour poursuivre cette étude il nous a été nécessaire d'utiliser les diagrammes Debye-Scherrer de ces substances en vue de compléter, d'une part, les résultats de l'analyse thermique et d'identifier, d'autre part, ces combinaisons pour en contrôler la préparation de beaux échantillons transparents, destinés à l'établissement des spectres Raman.

I. — Mode opératoire.

Le premier problème posé était un problème d'identification de phases solides dans des mélanges de deux substances organiques solidifiées après fusion, c'est-à-dire dans des sortes « d'alliages organiques ». Les substances pouvaient donc être utilisées sous forme de poudres cristallines, et leurs diagrammes de Debye-Scherrer ont donné de bons résultats.

Le second problème était un problème de contrôle de fabrication de phases pures. Les mêmes diagrammes ont été utilisés.

On a utilisé le rayonnement $K\alpha$ du cuivre isolé par un filtre de nickel. Le régime du tube démontable était de 10 milliampères sous une tension de 45 kilovolts. Malgré une tension élevée le fond continu n'était pas trop gênant au bout d'un temps de pose de l'ordre de 15 heures.

Une première série de mesures a été effectuée avec une chambre circulaire de 76,4 mm de diamètre et une ouverture maximum du faisceau incident de $2^{\circ}37'$. Les diagrammes ainsi obtenus ne permettaient que le pointé des interstices compris entre 1 et 9,5 Angströms. Or, comme il existe des raisons pour que la maille des combinaisons étudiées soit grande, il était nécessaire de connaître les plus grands interstices observables. Dans ce but, nous avons effectué une deuxième série de clichés en employant une ouverture maximum du faisceau incident de $1^{\circ}18'$ et un film plan situé à 40 cm de l'échantillon. Ces conditions permettaient le pointé des distances réticulaires jusqu'à 30 Angströms.

Dans l'un et l'autre cas, l'échantillon était constitué par quelques milligrammes de poudre contenue dans un tube de verre de 1 mm de diamètre à parois très minces en verre borosilicaté. Il était animé d'un mouvement de rotation autour de son axe.

Afin de comparer tous les résultats entre eux et de les rendre indépendants des conditions d'obtention, nous avons exprimé chaque interstice en Angströms, et coté les intensités des raies de 0 à 10 après estimation à vue (7).

II. — Résultats expérimentaux.

En vue de vérifier les résultats obtenus par analyse thermique sur le système Antipyrine-Hydroquinone par MM. Kremann et Haas (1), M. Paulin (2) et MM. Krynakowski et Adamanis (3), nous avons effectué les spectres de l'antipyrine, de l'hydroquinone et des mélanges, solidifiés après fusion, dans les proportions suivantes :

Antipyrine.....	88,75 0/0	Hydroquinone..	11,25 0/0
—	77,5	—	22,5
—	65,45	—	34,55
—	53,4	—	46,6
—	26,7	—	73,3

Les résultats sont indiqués dans le tableau 1 et reproduits sur la figure 2, alors que la figure 1 est une reproduction de la courbe de solidification des mélanges donnée par M. Paulin.

TABLEAU I.

Antipyrine.....	7.7 (2)	6.8 (5)	5.8 (2)	4.5 (10)	3.2 (8)	3.7 (7)	3.4 (1)	3.1 (9)
—	3.0 (1)	2.8 (2)	2.6 (1)	2.3 (1)	2.1 (1)			
Mélange (11,25% Hyd.	7.7 (2)	6.8 (7)	6.1 (3)	5.5 (4)	4.5 (10)	4.2 (8)	3.8 (3)	3.6 (6)
88,75% Ant.	3.1 (5)	2.8 (2)						
Ant. 2 — Hyd. 1	8.3 (2)	7.0 (9)	6.0 (9)	5.5 (10)	5.0 (1)	4.3 (10)	3.8 (5)	3.6 (8)
—	3.2 (5)							
Mélange (34,55% Hyd.	10.2 (2)	9.0 (2)	8.6 (1)	7.9 (8)	7.0 (1)	6.1 (1)	5.6 (3)	5.1 (3)
65,45% Ant.	4.6 (1)	4.3 (2)	3.8 (6)	3.6 (5)	3.1 (1)	2.9 (5)	2.1 (2)	
Ant. 2 — Hyd. 3	9.0 (5)	7.8 (5)	6.8 (5)	5.4 (4)	5.2 (4)	4.6 (10)	4.2 (8)	4.1 (3)
—	3.8 (7)	3.6 (5)	3.4 (1)	2.8 (5)				
Mélange (73,3% Hyd.	20.5 (1)	10.3 (3)	8.9 (3)	7.0 (5)	5.4 (4)	5.2 (4)	4.6 (10)	4.4 (5)
26,7% Ant.	4.2 (4)	8.8 (8)	3.6 (5)	3.2 (8)	3.0 (6)			
Hydroquinone.....	20.5 (3)	10 (10)	7.4 (1)	5.5 (5)	4.4 (3)	4.2 (10)	4.0 (3)	3.9 (3)
—	3.4 (1)	3.2 (9)	2.9 (3)	2.8 (3)	2.6 (1)	2.5 (3)	2.1 (2)	2.0 (1)
—	1.9 (1)	1.8 (5)						

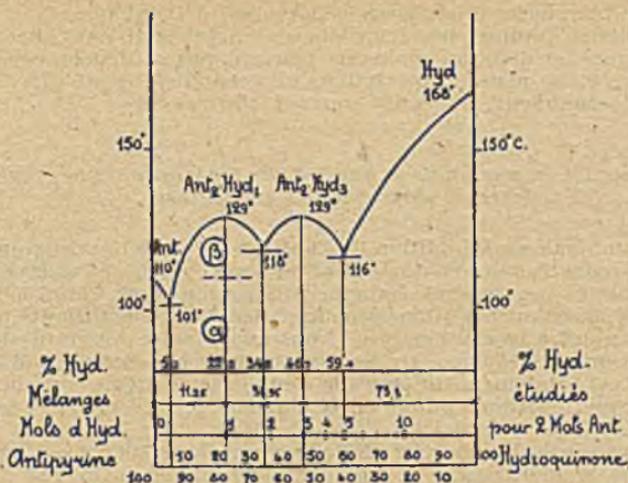


Fig. 1.

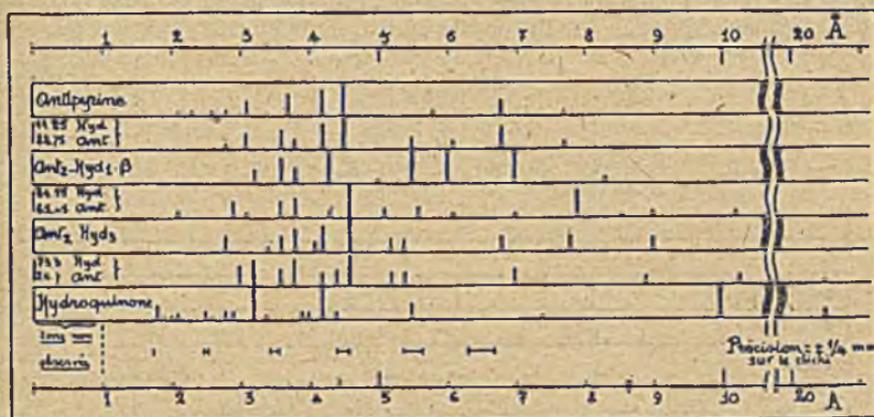


Fig. 2.

III. — Interprétation des résultats.

Nous retrouvons, tout d'abord, l'existence de deux composés d'addition entre l'antipyrine et l'hydroquinone. Le premier correspond à la combinaison de deux molécules d'antipyrine et d'une molécule d'hydroquinone (soit 77,5 0/0 d'antipyrine et 22,5 0/0 d'hydroquinone); nous désignerons ce composé par *ant. 2-hyd. 1*. Le second correspond à la combinaison de deux molécules d'antipyrine et de trois molécules d'hydroquinone (soit 53,4 0/0 d'antipyrine et 46,6 0/0 d'hydroquinone); nous désignerons ce composé par *ant. 2-hyd. 3*. Les diagrammes de ces combinaisons diffèrent entre eux et sont également différents de ceux des constituants: antipyrine et hydroquinone.

Par contre, le diagramme correspondant au mélange à 11,25 0/0 d'hydroquinone contient à la fois des raies caractéristiques de l'antipyrine et des raies caractéristiques de la combinaison *ant. 2-hyd. 1* qui sont les deux phases pures qui encadrent à égales distances le mélange étudié. Ce mélange, cristallisé après fusion, n'a donc pas donné lieu à une combinaison nouvelle dans l'intervalle considéré.

De même, dans le diagramme du mélange à 34,55 0/0 d'hydroquinone on retrouve à la fois des raies caractéristiques de la combinaison *ant. 2-hyd. 1* et de la combinaison *ant. 2-hyd. 3*; et dans le diagramme du mélange à 73,3 0/0 d'hydroquinone figurent à la fois des raies caractéristiques de la combinaison *ant. 2-hyd. 3* et de l'hydroquinone. Toutefois, comme on le sait (8), on ne doit pas s'attendre à des coïncidences parfaites et à la superposition de toutes les raies de chacune des deux phases, comme cela aurait lieu dans le spectre d'une poudre formée par le

mélange des deux phases cristallisées séparément à l'état pur. Lors de la solidification du mélange liquide, les deux phases cristallisent en même temps et les cristaux de l'une des deux au moins ne peuvent pas se développer librement. Le diagramme de cette phase imparfaitement cristallisée peut être constitué par quelques raies seulement, d'ailleurs souvent élargies.

IV. — *Obtention de la combinaison ant. 2-hyd. 1 à partir d'une solution alcoolique. Existence de deux variétés cristallines.*

Les deux combinaisons d'addition de l'antipyrine et de l'hydroquinone préparées par fusion des constituants et cristallisation sont colorées et microcristallines. On ne peut en obtenir les spectres Raman. Aussi avons-nous tenté leur préparation en faisant cristalliser une solution alcoolique des deux constituants pris en proportions correspondant à la combinaison. Nous avons ainsi obtenu de beaux cristaux de la combinaison *ant. 2-hyd. 1*. Or, le diagramme Debye-Scherrer de la combinaison ainsi préparée est totalement différent de celui de cette même combinaison préparée par fusion et solidification, comme en témoignent le tableau II et les diagrammes de la figure 3.

La substance ainsi obtenue par cristallisation dans l'alcool est bien une combinaison, comme le montrent à la fois son diagramme de rayons X entièrement nouveau et différent de celui des constituants, ainsi que sa composition donnée par l'analyse organique qui correspond à la formule *ant. 2-hyd. 1*.

Ainsi donc, cette combinaison peut exister sous deux formes cristallines différentes : la forme obtenue par cristallisation à partir de la solution alcoolique (forme α), et celle obtenue par fusion des constituants et cristallisation par refroidissement (forme β).

TABLEAU II.

Ant. 2 — Hyd. 1 a...	9.8 (9)	8.5 (2)	7.7 (10)	7.1 (1)	6.2 (0.5)	5.5 (1)	4.6 (9)
	3.95 (10)	3.5 (5)	3.4 (1)	2.9 (5)			
Ant. 2 — Hyd. 0 s...	8.3 (2)	7.0 (9)	6.0 (9)	5.5 (10)	5.0 (1)	4.3 (10)	3.8 (5)
	3.6 (8)	3.2 (5)					

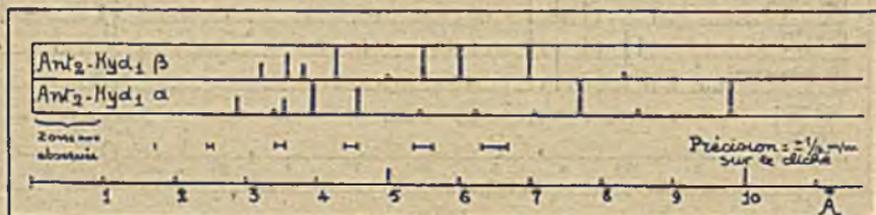


Fig. 3.

Il est possible de passer d'une variété à l'autre et réciproquement. Si l'on prend le point de fusion instantané de ces deux substances avec le même thermomètre, au bloc-Maquenne, on trouve 127° pour la forme α et 131° pour la forme β . Nous avons alors constaté qu'en faisant fondre la forme α et en laissant cristalliser par refroidissement la substance obtenue fondait alors à 131° (fusion instantanée), ce qui indiquait une transformation de la forme α en la forme β par élévation de température. Cette constatation était d'ailleurs confirmée par l'analyse aux rayons X : le diagramme de la forme α fondue et recristallisée par refroidissement est entièrement identique à celui de la forme β . Inversement, si l'on dissout dans l'alcool la forme β et qu'on laisse à nouveau cristalliser, on obtient la forme α , caractérisée par son point de fusion instantané et son diagramme de rayons X. Nous avons donc été conduits à rechercher la température à laquelle peuvent coexister les deux formes, c'est-à-dire la température de transformation. Pour déterminer ce point nous avons soumis divers échantillons de la forme α à l'action prolongée de températures constantes comprises entre 100° et 130°. Au bout de quelques heures la transformation est totale à 115°, alors qu'elle est nulle au bout du même temps à 100°. Le point cherché est voisin de 110°, c'est-à-dire nettement en dessous du point de fusion le plus bas.

L'existence possible de cette combinaison sous deux formes cristallines à points de fusion différents et leur transformation mutuelle est sans doute à l'origine de l'observation faite par M. Paulin qui indique que la cristallisation n'est pas complète à 131° et attribue ce fait à une dissociation partielle.

La courbe d'analyse thermique par températures de cristallisation commençante

donnée sur la figure 1 est donc une courbe moyenne en ce qui concerne la cloche *ant. 2-hyd. 1*. Nous avons ajouté sur celle-ci la température d'équilibre des deux formes.

V. — *Obtention de la combinaison ant. 2-hyd. 3 par cristallisation dans l'alcool.*

Dans le but de préparer de beaux échantillons de la combinaison *ant. 2-hyd. 3* nous avons tenté de faire cristalliser des solutions alcooliques contenant les constituants en proportions convenables. Le point de fusion instantané des cristaux ainsi obtenus était 127°, comme celui de la combinaison cherchée. Mais l'étude du diagramme Debye-Scherrer a montré que l'on avait la forme α de la combinaison *ant. 2-hyd. 1* fondant à la même température. Cet échec nous a conduits à tenter la préparation en utilisant un excès d'hydroquinone par rapport à la quantité théorique dans la solution alcoolique. En employant 6 molécules d'hydroquinone pour 2 d'antipyrine nous avons obtenu la combinaison cherchée caractérisée par son diagramme de rayons X, et fondant à 127°.

Conclusions. — L'utilisation des diagrammes Debye-Scherrer nous a permis :
1° De confirmer l'existence de deux combinaisons de l'antipyrine et de l'hydroquinone de formules :

Ant. 2-hyd. 1 et ant. 2-hyd. 3.

déjà signalées par analyse thermique;

2° De déceler l'existence de deux formes cristallines de la combinaison *ant. 2-hyd. 1*, pour lesquelles la température d'équilibre est voisine de 110°, ce cas d'enantiotropie étant sans doute à l'origine de l'étalement de cristallisation de cette combinaison signalé par M. Paulin;

4° De préparer ces deux substances en cristaux utilisables pour la prise de leurs spectres Raman.

(1) KREMANN et HAAS, *Monatshefte für Chemie*, 1919, 40, 155. — (2) PAULIN, Thèse Pharmacie, Paris, 1925. — (3) KRYNAKOWSKI et ADAMAHIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1815. — (4) TABOURY, *C. R.*, t. 214, p. 764. — (5) TABOURY et BOUREAU, en cours de publication. — (6) TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 205. — (7) HAMMEL, Thèse sciences, Paris, 1939. — (8) DAVEY, *A Study of Crystal Structure and its Applications*. First Edition. Mc Grow Hill. New-York, 1934, p. 524.

Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Minérale.

N° 70. — *Sur le caractère stoechiométrique de la dispersion protégée d'un précipité minéral très peu soluble; par MM. Martial-Félix TABOURY et Jean SALVINIEN (10.9.43).*

Si l'on provoque la formation d'un précipité par réaction de deux corps en solution, l'un diffusant dans un gel imprégné de l'autre, on observe parfois le curieux phénomène de *Liesegang*. Le précipité est discontinu. Il se forme par strates dont la disposition est analogue à celle de l'agate rubanée. Les théories explicatives proposées à ce sujet sont presque toutes basées sur l'existence hypothétique d'un *seuil de précipitation*, et d'un *mécanisme de relaxation*.

Il est prouvé maintenant que le *seuil* de précipitation existe réellement et qu'il est dû à une *action protectrice* du gel (1). Ce phénomène de protection très particulier se manifeste aussi bien avec les gels qu'avec les sols (2) (1). *A priori*, ses applications chimiques, photographiques et biologiques paraissent fort intéressantes. C'est pourquoi nous avons entrepris son étude systématique.

Les premiers résultats obtenus mettent en évidence le *caractère stoechiométrique* de la *dispersion protégée* du précipité. Il est probable que la molécule du précipité et celle du colloïde protecteur s'unissent par des valences secondaires. Nous pouvons donc espérer ainsi obtenir des renseignements sur la structure des colloïdes hydrophiles, par exemple sur la structure des protéines.

I. — *Caractères généraux de la dispersion protégée.*

Définition. — Les sols ou les gels de colloïdes stables, dans certaines conditions que nous préciserons ultérieurement, ont la propriété de maintenir en état de dispersion très élevée les précipités minéraux qui se forment, en leur présence, par réaction chimique. Cette action des colloïdes stables peut sembler voisine du pouvoir protecteur tel qu'il a été découvert par Faraday et caractérisé par

13 Ls; mondy. Elle ne lui est cependant pas identique.

Le pouvoir protecteur ordinaire se manifeste quand on ajoute au sol instable d'un suspensoïde de faibles quantités d'un colloïde hydrophile. Ce dernier protège souvent le sol contre l'action floculante des sels minéraux et le stabilise parfois au point de le rendre réversible.

Le phénomène que nous étudions présente des modalités différentes. Le corps minéral insoluble se forme par réaction chimique *au sein même* d'un sol ou d'un gel de colloïde stable. Celui-ci agit dès la formation du corps insoluble. Il peut ainsi le maintenir dans un état de dispersion si grande qu'elle atteigne probablement, dans bien des cas, la dispersion moléculaire.

Nous dirons que le précipité est alors à l'état de *dispersion protégée*.

Observation du phénomène. — Pour observer le phénomène avec les gels on doit procéder par diffusion de l'un des réactifs au moins (2). La *méthode des mélanges* (1), beaucoup plus commode, ne peut s'appliquer qu'aux sols suffisamment éloignés de leur point de gélification. Elle convient particulièrement bien aux sols de gélatine dont la stabilité est exceptionnelle.

Choisissons, comme exemple d'application de la *méthode des mélanges*, l'étude de la dispersion de l'hydroxyde ferrique dans des sols gélatineux.

Préparons un sol de gélatine à 10/1000 que nous maintenons à 80°. Nous utilisons en outre deux solutions normales d'ammoniaque et de chlorure ferrique S₁ et S₂, permettant d'obtenir l'hydroxyde ferrique par la réaction :



Dans deux tubes à essais T₁ et T'₁, nous versons le même volume $v = 5 \text{ cm}^3$ du sol gélatineux. Puis, dans le tube T₁, nous ajoutons un volume $v = 0,5 \text{ cm}^3$ de la solution ammoniacale normale S₁ et 0,5 cm³ d'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 6 cm³. De même, dans le tube T'₁, nous ajoutons le même volume $v = 0,5 \text{ cm}^3$ de la solution ferrique normale S₂ et 0,5 cm³ d'eau distillée. Après homogénéisation à 80°, le contenu de T'₁ est versé rapidement dans T₁. Les 12 cm³ de ce dernier tube sont agités immédiatement, mais sans brutalité, de façon à éviter la formation d'une mousse abondante.

On constate que l'ensemble change de teinte au moment du mélange mais demeure parfaitement limpide. Il est impossible de déceler la moindre trace de précipité.

Dans les mêmes conditions de température et de concentrations, mais en l'absence de gélatine, il se forme évidemment un précipité rouille volumineux d'hydroxyde ferrique.

L'expérience précédente peut se réaliser avec toute bonne gélatine commerciale. Par la suite, nous supposons l'emploi de *gélatine électrodialysée* laissant 0,01 0/0 de cendres, bien que les différences causées par les impuretés normales de la gélatine soient minimales avec le système étudié.

Seuil de précipitation. — A l'aide d'une série de paires de tubes T₁, T'₁, T₂, T'₂, etc..., poursuivons l'expérience en augmentant progressivement le volume v des solutions S₁ et S₂, volume que l'on complète toujours à 1 cm³ avec de l'eau distillée, de façon à obtenir un volume total de 6 cm³ dans chacun des tubes à essais, avant d'effectuer le mélange. Les autres conditions restent les mêmes (sol de gélatine électrodialysée à 10/1000, solutions S₁ et S₂ normales, température 80°). Voici les observations que nous pouvons enregistrer :

TABLEAU I.

$v \text{ cm}^3$	Tube contenant le mélange final	Observations faites
0,5	T ₁	Mélange limpide de couleur rouille.
0,6	T ₁	—
0,7	T ₁	—
0,8	T ₁	Léger précipité.
0,9	T ₁	Précipité net.
1	T ₁	Précipité abondant.

Ainsi, pour une concentration en hydroxyde ferrique qui correspond sensiblement au volume $v = 0,75 \text{ cm}^3$, un précipité apparaît. Ce volume est déterminé à 0,025 cm³ près en plus ou en moins par les résultats de l'observation visuelle, qui sont confirmés par l'isolement du précipité par centrifugation sous très forte accélération.

Il existe donc un *seuil de précipitation*.

Ce seuil joue un rôle important dans plusieurs phénomènes : précipitations rythmiques (2), photographie, etc...

Phénomènes observés au delà du seuil. — L'intensité de la coloration du liquide L baignant le précipité augmente sensiblement lorsqu'on passe du tube T₁ au tube T₂.

Pour continuer les observations avec des concentrations en hydroxyde plus élevées sans modifier les autres conditions il faut utiliser des solutions de chlorure ferrique et d'ammoniaque de normalités plus élevées, et toujours égales entre elles : 4 N, par exemple. On constate alors que pour un volume v' de ces solutions qui est de l'ordre de 0,7 cm³, le liquide L devient à peu près incolore, l'hydroxyde ferrique précipite presque entièrement en entraînant la gélatine.

Il était donc intéressant d'étudier les variations de la quantité de fer restant protégé au delà du seuil de précipitation. Dans ce but on évapore à siccité, dans une capsule tarée, un volume connu et suffisant de L isolé par centrifugation (de 10 à 100 cm³ suivant les cas). On grille au rouge et l'on pèse Fe₂O₃.

Les résultats peuvent être présentés graphiquement de deux manières différentes :

Soit N_f le nombre de molécules-gramme de Fe(OH)₃ formées par la réaction chimique dans un litre du mélange final et soit N_d le nombre de ces molécules qui restent dispersées dans le sol (concentrations moléculaires). On peut étudier les variations soit de N_d en fonction de N_f , soit rapport de N_d à N_f en fonction de la même variable N_f . Les résultats numériques sont groupés dans le tableau II et sur les graphiques des figures (1) et (2). Chaque point est indexé du numéro de l'expérience, et le point B désigne le seuil de précipitation. Le sol de gélatine employé avait une concentration finale de 8,3/1000.

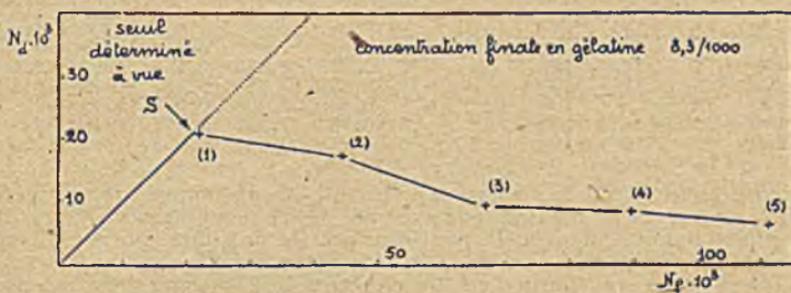


Fig. 1.

La figure 1 donne les variations de N_d en fonction de N_f . Le début de la courbe coïncide avec la première bissectrice puisque toutes les molécules d'hydroxyde formées sont dispersées $N_d = N_f$. Puis à partir d'un certain point la courbe se brise, change de direction et devient grossièrement asymptote à la droite $N_d = 5 \cdot 10^{-3}$. Le sommet de la brisure définit d'une manière objective le seuil de précipitation, cette détermination est en bon accord avec la détermination directe (à vue ou par centrifugation).

La figure 2 représente les variations du rapport N_d/N_f en fonction de N_f . Ce rapport est égal à l'unité dans tout le domaine de protection totale. Il devient

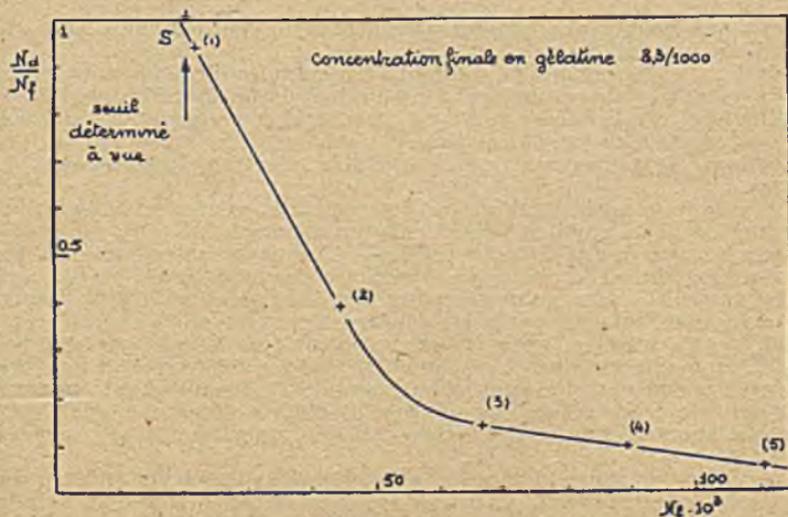


Fig. 2.

inférieur à l'unité au delà du seuil de précipitation. La forme de la courbe est très favorable à la détermination de S.

En résumé l'existence du seuil est confirmée par ces expériences qui en précisent la position.

Si maintenant, au lieu d'opérer avec une solution gélatineuse de concentration finale 8,3/1000, on opère avec des solutions de plus en plus diluées, on s'aperçoit que, juste au delà du point S, la précipitation est quasi totale. Ainsi, pour une concentration initiale en gélatine de 0,5/1000, l'hydroxyde précipite presque entièrement dès que le seuil est atteint, en entraînant la gélatine.

TABLEAU II.

Volume final utilisé: 240 cm³ = 120 + 120.

N°	Gélatine à 1‰ cm ³	Fe Cl ₂ 4 N cm ³	H ₂ O cm ³	Gélatine à 1‰ cm ₁	NH ₄ OH 4 N cm ₂	H ₂ O cm ₂	Fe ₂ O ₃			N ₂	N/	N _d N/
							introduit dans 120 g	dispersé dans 120 g	dispersé dans 120 g			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1 ...	100	4	16	100	4	16	0.213	0.178	0.165	20.6	22.0	0.93
2 ...	100	8	12	100	8	12	0.426	0.355	0.138	17.2	44.4	0.39
3 ...	100	12	8	100	12	8	0.640	0.533	0.074	9.25	66.6	0.14
4 ...	100	16	4	100	16	4	0.853	0.711	0.068	8.5	88.8	0.096
5 ...	100	20	0	100	20	0	1.07	0.885	0.050	6.2	111.0	0.056

Généralité et sélectivité de la dispersion protégée. — Le phénomène que nous étudions paraît très général. Si la gélatine, par exemple, ne peut maintenir à l'état dispersé tout précipité minéral, il n'existe peut-être pas de précipité qui ne soit dispersé par un colloïde approprié.

Tous les systèmes qui fournissent des anneaux de Liesegang (gélatine-chromate d'argent, gélatine-sélénite d'argent, gélatine-hydroxyde de magnésium, gélatine-carbonate de plomb, etc...) permettent évidemment d'observer la dispersion protégée. Mais il en existe bien d'autres, notamment avec des colloïdes stables, qui ne fournissent pas de gels par refroidissement, tels que le sérum-albumine ou l'ovalbumine.

Le phénomène est sélectif en ce sens qu'un colloïde donné ne protège pas toute espèce de précipité. Ainsi, les sols ou les gels de gélatine ne protègent pas le carbonate de calcium d'une manière appréciable, tandis que les sols d'albumine le dispersent nettement. Nous espérons tirer de cet exemple une conséquence biologique.

II. — Variations du seuil de précipitation.

Les faits que nous avons exposés précédemment justifient une étude détaillée des variations du seuil de précipitation.

Pour éviter des corrections de solubilité aux grandes dilutions nous avons commencé par l'examen du système gélatine-hydroxyde ferrique. Le produit de solubilité de Fe(OH)₃ est de l'ordre de 10⁻³² à 18°, ce qui correspond à l'infime solubilité de 10⁻⁸ mol./g par litre dans l'eau pure.

Les sols ont été préparés avec de la gélatine électrodialysée laissant 0,01 0/0 de cendres.

Dans cet exposé, nous conserverons les notations générales indiquées dans le chapitre précédent au sujet de la méthode des mélanges.

Influence d'un excès de l'un des réactifs. — C'est pour éviter l'action d'un excès de l'un des réactifs, et en particulier l'action d'une variation d'acidité, que nous avons toujours utilisé des volumes égaux des deux solutions équimoléculaires S₁ et S₂, et que nous sommes partis de gélatine électrodilysée.

En fait, si l'on verse un excès, même important, de la solution ferrique ou de la solution ammoniacale dans le sol gélatino-ferrique débarrassé de son précipité, on n'observe aucune précipitation supplémentaire. Le résultat est encore négatif si l'on ajoute un gros excès d'une solution de chlorure d'ammonium.

Il faut en conclure que la dispersion protégée, une fois réalisée, correspond à un état stable.

Mais si, pour provoquer la réaction chimique dans le sol, on emploie un excès net de l'un des réactifs, le seuil de précipitation est abaissé. Le résultat est analogue à celui qui a été obtenu avec le système gélatine-sélénite d'argent (1). Toutefois quand l'excès de l'un des réactifs est peu élevé, le déplacement du seuil de précipi-

tation devient complètement négligeable. Il est donc inutile de se préoccuper des variations accidentelles d'acidité, tout au moins en première approximation.

Influence de la température. — Après avoir préparé un sol à 10/1000 de gélatine électrodialysée nous l'avons refroidi à la température de la salle (10°), puis nous l'avons utilisé pour déterminer le seuil de précipitation à différentes températures comprises entre 10° et 80°. A 10° le sol est opalescent et visqueux, la méthode des mélanges est inapplicable.

Les seuils de précipitation ont été obtenus pour des concentrations moléculaires en hydroxyde N_4 de :

16,7.10⁻³ à 40°19,4.10⁻³ à 60°20,8.10⁻³ à 80°.

Nous n'avons pas opéré à plus haute température afin d'éviter des erreurs provenant d'une hydrolyse trop avancée du chlorure ferrique. On voit que le seuil de précipitation s'élève lentement en même temps que la température. Quand la concentration du sol en gélatine diminue beaucoup, l'influence de la température est de plus en plus faible. Elle devient négligeable aux grandes dilutions. Par exemple, lorsque la concentration initiale du sol gélatineux est de 0,5/1000, le seuil de précipitation est le même à 10° et à 80°.

Nous n'avons observé aucun changement quand le sol de gélatine a été maintenu à l'ébullition pendant 1/4 d'heure, puis refroidi à la température de l'expérience. Dans ce cas encore, le pouvoir de dispersion paraît plus stable et beaucoup mieux défini que l'indice d'or.

Variation du seuil de précipitation avec la concentration du sol en gélatine. — Les résultats précédents montrent qu'il convient d'opérer à température à peu près constante.

Nous avons opéré à deux températures 60° et 80° en faisant varier la concentration du sol en gélatine depuis 40/1000 jusqu'à 0,175/1000. Il est impossible d'appliquer, sans modifications, la méthode des mélanges à des sols dont la concentration est nettement supérieure à 40/1000 car le chlorure ferrique tend à provoquer une transformation de la gélatine, et rend le sol épais et visqueux.

D'autre part, nous n'avons pas retenu les résultats correspondant à des concentrations inférieures à 0,5/1000. En effet, pour d'aussi faibles concentrations, on est conduit à diluer considérablement le chlorure ferrique et celui-ci est presque complètement hydrolysé à 80°. Il se forme alors un sol d'hydroxyde ferrique *avant* le mélange final de sorte que la gélatine ne joue plus guère ensuite que le rôle de protection classique.

Les résultats obtenus à 60° et à 80° sont les mêmes aux grandes dilutions. Le tableau III résume les observations faites à 80°. On peut opérer sur des quantités supérieures pour augmenter la précision.

TABLEAU III.

C_i	C_f	$d = \frac{1}{C_f}$	v en cm ³	$N_4 \cdot 10^3$	N
1	2	3	4	5	6
40	33,3	30	0,80	22,2	0,066
20	16,6	60	0,75	20,8	0,125
10	8,30	120	0,75	20,8	0,25
8	6,64	150	0,75	20,8	0,313
5	4,15	240	0,70	19,4	0,466
4	3,32	300	0,60	16,7	0,50
2,5	2,08	480	0,50	13,9	0,666
2	1,66	600	0,40	11,0	0,666
1	0,83	1200	0,20	5,5	0,666
0,5	0,42	2400	0,10	2,8	0,666

Les notations y sont les suivantes :

Colonne 1 : concentration initiale C_i (en grammes de gélatine séchée à l'air pour 1.000 cm³ de solution).

Colonne 2 : concentration finale C_f des sols en gélatine, après le mélange.

Colonne 3 : dilution finale $d = \frac{1}{C_f}$

Colonne 4 : volume v des solutions normales S_1 et S_2 qui correspond au seuil de précipitation.

Colonne 5 : Nombre N_4 de molécules-gramme de $Fe(OH)_3$ protégées au seuil de précipitation dans un litre de sol.

Colonne 6 : Nombre N de molécules-gramme de $Fe(OH)_3$ protégées par 100 g de gélatine pesée séchée à l'air.

Les figures 3 et 4 représentent l'une les variations de N_d en fonction de C_f , l'autre celles de N en fonction de d .

La quantité N_d croît d'abord proportionnellement à la concentration finale en gélatine jusqu'à $C_f = 2,5/1000$. Ensuite elle varie peu. On n'observe pas de maximum comme avec le sélénite d'argent (1).

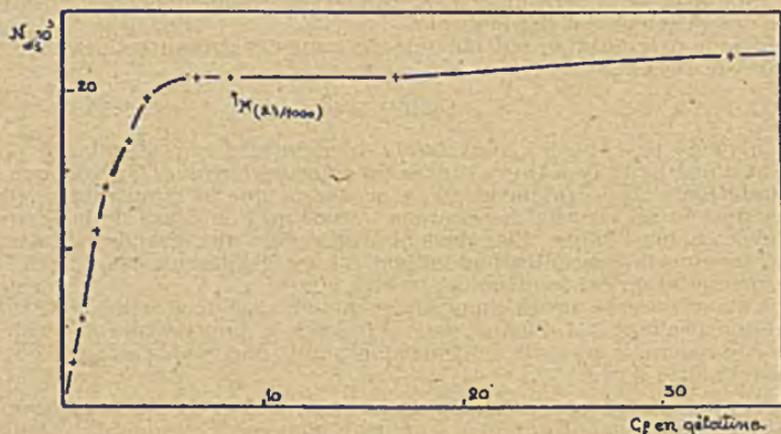


Fig. 3.

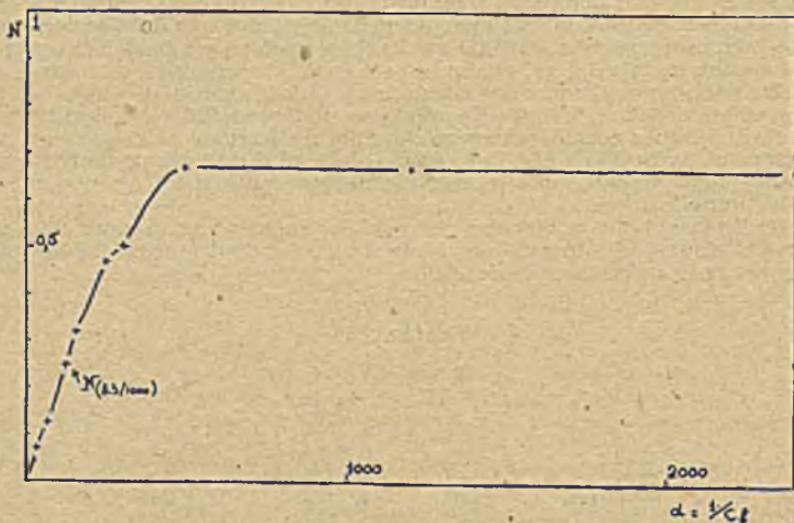


Fig. 4.

Les variations de N en fonction de d sont beaucoup plus intéressantes. On voit que N augmente rapidement avec la dilution pour atteindre la valeur constante $N = 2/3$. L'isotherme de 60° présente la même limite. Cette limite est intéressante au point de vue théorique, comme nous allons le montrer.

III. — Essai d'interprétation de la dispersion protégée.

Généralement on attribue le pouvoir protecteur ordinaire à la formation d'une ou plusieurs couches de molécules du colloïde stable autour des granules du corps dispersé et protégé. Le phénomène est sélectif puisqu'il nécessite une certaine affinité entre les molécules des deux colloïdes en présence. Mais il est caractérisé, au point de vue quantitatif, par sa grande variabilité. On conçoit en effet que le rapport des masses de la pellicule enrobante et du corpuscule enrobé doit dépendre de la grosseur moyenne des granules, de leur forme, du pH du milieu, etc... Un exemple typique, étudié par Zsigmondy, est l'indice d'or de la gélatine. Cet indice

dépend du mode de préparation du sol, de son âge, de la qualité de la gélatine, et même de la façon dont on effectue la mesure. Aucun caractère stœchiométrique net ne peut être mis en évidence.

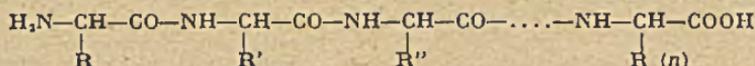
Le pouvoir protecteur classique n'est donc pas un *phénomène chimique* au sens strict du mot.

La dispersion protégée, elle aussi est sélective. Mais c'est un phénomène stable, bien défini. Le seuil de précipitation est à peu près indépendant de la qualité et des traitements physiques antérieurs de la gélatine. Quand la dilution du sol est suffisamment élevée, il ne varie pas avec la température.

D'autre part, quand la dilution du sol gélatineux varie entre les limites qui correspondent à celles du palier de la courbe (4), le rapport entre la masse du colloïde protecteur et celle du précipité reste constant. Ce rapport limite est le même pour des températures très différentes (10°, 60°, 80°). Il s'agit là d'un *net caractère stœchiométrique*.

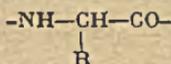
Ces résultats font penser que la dispersion protégée est probablement de *nature chimique*. Au sujet de la gélatine, on peut faire l'hypothèse suivante :

La gélatine est formée de longues chaînes aminées de la forme :



dans lesquelles les radicaux R, R', etc..., sont en nombre limité et souvent identiques (3) (4).

Ces chaînes sont vraisemblablement liées entre elles, dans l'espace, par des valences complémentaires qui partent d'un radical (CO) pour aboutir à un radical (NH) par l'intermédiaire de molécules d'eau, de sorte que l'ensemble présente une structure réticulaire dont le *motif de répétition* moyen est :



L'analyse des gels par les rayons X montre que cette ensemble n'est, au repos, doué d'aucun élément de symétrie, et que, sous l'influence d'actions extérieures orientées, une organisation analogue à celle d'un cristal apparaît. Parmi les actions orientées efficaces il faut citer la coulée et le séchage sur un plan, les déformations par traction. L'anisotropie du milieu se manifeste simultanément par l'apparition d'une biréfringence accidentelle.

La périodicité géométrique observée suivant la direction des chaînes permet de vérifier les hypothèses chimiques précédentes tant au point de vue qualitatif que quantitatif (5).

Quand la gélatine est à l'état de sol, les liaisons complémentaires qui unissent les molécules entre elles tendent à se relâcher, d'autant plus, d'ailleurs, que la dilution est plus grande. Il semble naturel d'admettre que la gélatine et l'hydroxyde ferrique se lient par échange d'une valence complémentaire entre le radical (CO), par exemple, et l'atome de fer. A la limite, quand la gélatine est complètement saturée, chaque motif de la gélatine doit retenir une molécule d'hydroxyde ferrique, et l'ensemble, qui ne peut plus donner de gel, précipite.

Dans l'hypothèse proposée, où une molécule d'hydroxyde s'associerait à un motif de répétition, nos résultats numériques conduisent à une valeur de la masse du motif de répétition *moyen* : $m = \times 130$ g.

En utilisant les résultats de l'analyse chimique de la gélatine donnés par Dakin (6), il est possible d'apprécier indépendamment cette même masse. On trouve approximativement $m = 85$ g. (Ce résultat correspond d'ailleurs à un échantillon diffé-

rent du nôtre). Des déterminations plus précises pourront être faites lorsqu'on saura fractionner la gélatine et opérer sur une substance dont le motif de répétition sera unique et bien défini.

Si nos hypothèses sont exactes, nous devons trouver des valeurs limites N égales à la précédente, ou multiples simples de celle-ci, pour d'autres hydroxydes protégés par la gélatine et suffisamment insolubles pour ne pas nécessiter de corrections de solubilité. La méthode nous donnera alors des renseignements précieux sur la structure des colloïdes stables et nous permettra, par exemple, de déterminer la masse du motif moyen d'un albuminoïde.

Conclusion. — Le pouvoir protecteur des colloïdes stables vis-à-vis de certains précipités minéraux susceptibles d'exister à l'état de sols prend un caractère simple lorsque l'action du colloïde protecteur se manifeste dès la formation du précipité, et non pas sur un sol à grains plus ou moins gros préparé à part. Dans ce dernier cas, qui est celui du *pouvoir protecteur* simple classique, aucun rapport stœchiométrique n'apparaît entre les masses de colloïdes protecteur et protégé.

Dans le premier, au contraire, le colloïde protecteur agit sur un sol dont la dispersion est moléculaire; un *rapport stœchiométrique* net apparaît entre ces mêmes masses. Le phénomène est donc probablement de nature *chimique*. Pour désigner cette propriété on peut employer le terme provisoire de « pouvoir protecteur-dispersif » soulignant les analogies et les différences avec le « pouvoir protecteur » simple.

Le mécanisme probable du phénomène peut se résumer ainsi : en présence de gélatine, la molécule d'hydroxyde ferrique s'unit dès sa formation à la gélatine, à raison d'une molécule par motif de répétition, en donnant un complexe gélatino-ferrique.

(1) F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON. II. Pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine vis-à-vis de la formation d'un précipité. *Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 431. — (2) F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON. — III. Étude expérimentale du rôle du pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine dans le mécanisme des précipitations périodiques. *Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 434. — (3) D. SHEPPARD, *Sc. Gelatin in photography*, Kodak, 1923. — (4) L. MEUNIER, *La gélatine*. Conf. n° 304. Centre doc. chim., Paris. — (5) J. J. TRILLAT, *Les applications des rayons X*. Presses Univ., 1930. — (6) H. D. DAKIN, *J. biol. chem.*, 1920, 44, 449.

Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Minérale.

N° 71. — Sur un ferri-acétate ferreux; par André CHRÉTIEN et Eskild LOUS (12.41.43).

Un acétate complexe renfermant du fer II et du fer III, rencontré en solution aqueuse au cours d'un travail antérieur, est isolé à l'état cristallisé.

Une première série de déterminations est décrite, faite en vue de déterminer la constitution du nouveau composé (pyrolyse — analyses chimiques diverses : dosages et combustions — cryoscopie).

Le corps renferme pour 1 at-g de fer II : 2 at-g de fer III, 6 groupements (CH₃CO), 2 OH et 4 mol-g d'eau.

Une solution aqueuse de chlorure ferreux en présence d'acide acétique et d'acétate de sodium ou de calcium devient rapidement rouge par barbotage d'air, tout en restant limpide. Le fer passe de la valence II à la valence III.

Cette oxydation ne se fait pas sous la seule action de l'oxygène. L'acétate la permet, même si la solution est concentrée en acide acétique. Il est probable que l'élément fer fait partie d'un complexe. Un nouvel équilibre d'oxydo-réduction est ainsi substitué à l'équilibre ferreux-ferrique (A. CHRÉTIEN et R. ROHMER, *Ann. Chim.*, 1943, 18, 267-285).

L'objet de ce travail était d'isoler le composé formé et d'en préciser la nature.

Préparation. — La solution de départ est faite en ajoutant à 50 g d'eau : 6 g de chlorure ferreux tétrahydraté, 10 g d'acétate de calcium anhydre et 34 g d'acide acétique pour un total de 100 g. Elle est vert pâle. Cette solution (500 g) est chauffée au bain-marie vers 70°, dans un ballon, avec barbotage d'air par aspiration. Un réfrigérant à reflux par courant d'eau de la conduite évite la perte d'eau et d'acide acétique.

De très petits cristaux apparaissent après 1 heure environ. L'opération est prolongée pendant 6 heures au moins. Les cristaux formés sont alors séparés sur un filtre en verre fritté après refroidissement à la température du laboratoire, puis lavés à l'alcool à 95° et séchés sur une assiette poreuse.

500 g de solution donnent ainsi 25 g environ de sels cristaux, brun foncé, coloration rappelant celle du bioxyde de plomb.

Essais qualitatifs. — Le produit est soluble dans l'eau, mais la dissolution est relativement lente.

La solution est fortement colorée en rouge orangé.

La solution perd sa coloration intense par addition d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique, ou d'acide azotique. Si elle est diluée, la décoloration est pratiquement complète. Une solution concentrée passe du rouge brun foncé au jaune plus ou moins clair, coloration analogue à celle que donne le chlorure, le sulfate ou l'azotate ferrique. Ce fait milite en faveur de l'existence d'un complexe peu stable.

L'ammoniaque donne un précipité brun.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité bleu, ainsi que le ferricyanure, ce qui caractérise l'existence de l'élément fer bivalent et trivalent.

Le gaz sulfhydrique produit un précipité noir de sulfure SFe si le courant est rapide, de soufre si le courant est lent.

Après addition d'acide azotique, la solution reste parfaitement limpide si on y ajoute de l'azotate d'argent. Elle ne renferme donc pas de chlore.

Le fer ayant été éliminé après oxydation du fer II et addition d'ammoniaque, la solution reste limpide si on y ajoute de l'oxalate d'ammonium. Le calcium est donc absent.

Le produit cristallisé, mélangé à de l'anhydride arsénieux donne à chaud l'odeur du cacodyle, caractérisant le groupement acétique.

Les solutions se troublent par chauffe à 50°, puis un solide brun abondant est formé. Il s'agit d'hydroxyde de fer. Le même phénomène apparaît à la longue dès la température ordinaire. L'addition d'acide acétique, même en petite quantité, stabilise la solution; si l'acidité est suffisante, tout dépôt est évité, même à l'ébullition. Il est alors possible de concentrer la solution par évaporation; le sel étudié cristallise. Ce sel est ainsi facile à purifier. Le mieux est d'opérer en solution faiblement acétique, à température peu élevée (30° par exemple), sous pression réduite, à l'aide d'une trompe à eau, puis d'une trompe à vapeur de mercure.

Étude quantitative.

Dosage du fer. — Il est fait en deux fois: une manganimétrie donne le fer bivalent; une précipitation par l'ammoniaque après oxydation du fer bivalent par l'eau oxygénée fournit le fer total. Le fer trivalent est obtenu par différence.

Dosage de l'acétate. — Il est exécuté de la manière suivante (1):

L'acide acétique, déplacé par de l'acide ortho-phosphorique, est chassé par distillation et entraînement à la vapeur d'eau, puis dosé à l'aide d'une solution de soude N/10 exempte de carbonate; la phénolphthaléine sert d'indicateur.

La méthode nous a donné des résultats concordants et corrects en conduisant l'opération dans des conditions bien repérées: prise d'essai correspondant sensiblement à 35 cm³ NaOH N/10, dissoute dans 50 cm³ d'eau — addition de 30 cm³ d'acide o-phosphorique à 20 0/0 — condensation de 400 à 500 cm³ de liquide. Nous l'avons mise à l'épreuve à l'aide de l'acétate de sodium dihydraté R. P. Le groupement (CH₃CO₂) compte pour 43,4 0/0 dans ce sel. Deux dosages portant sur deux prises différentes ont donné respectivement: 43,3 et 43,6 0/0.

Les dosages du fer et de l'acétate ont été faits sur un sel brut et sur un sel recristallisé après dissolution dans de l'eau additionnée d'acide acétique et évaporation. De l'un à l'autre les résultats ne changent pas sensiblement. Le sel est donc un composé défini et il a une solubilité congruente. Voici seulement les nombres relatifs aux dosages de deux échantillons pour le sel brut et pour le sel purifié:

	g pour 100 g				complément à 100
	Fe _{II}	Fe _{III}	(CH ₃ CO ₂)	Total	
<i>Sel brut</i>	8,6	17,3	55,8	81,7	18,3
	8,4	17,8	55,1	82,3	17,7
<i>Sel recristallisé</i>	8,6	17,5	55,4	81,6	18,4
	8,6	17,8	54,1	80,5	19,5

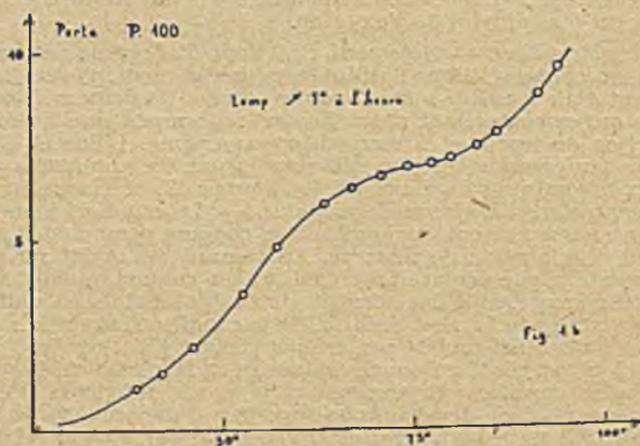
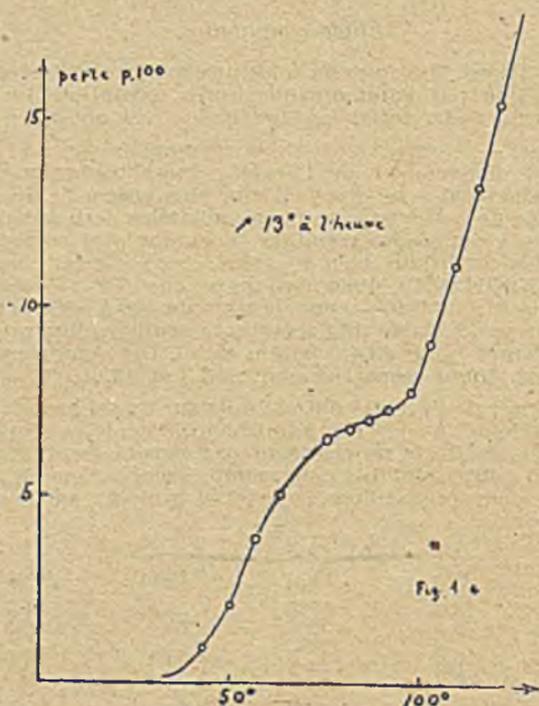
On voit que la somme du pourcentage du fer total et du pourcentage de l'acétate est en moyenne de 81,5 pour l'ensemble des quatre analyses reproduites ici. Le complément à 100, soit 18,5, peut correspondre à des molécules H₂O, à des groupements (OH), peut-être aussi à de l'oxygène.

Essais de déshydratation. — Notre but était tout d'abord de déterminer le degré d'hydratation du composé. Pour l'atteindre plus sûrement, l'opération a été faite dans un courant d'air sec. Elle a été conduite suivant les deux méthodes par variation de masse qui se complètent mutuellement: à température linéairement croissante en fonction du temps et à température constante. L'une et l'autre ont fait l'objet d'études antérieures des plus sérieuses et ont été appliquées pour de nombreux sels aux laboratoires de Guichard (2), Cornec (3) et Hackspill (4).

Essais à température linéairement croissante. — Le montage comporte un four électrique à enroulement dont le circuit a une coupure commandée par un régulateur thermique à dilatation de mercure. Le courant est maintenu coupé dans le circuit du régulateur par déplacement continu du contact mobile accompagnant la dilatation du mercure. Si le déplacement du contact mobile est uniforme, l'élévation de la température du four est linéaire. Cette condition est réalisée en produisant le déplacement du contact mobile par un mouvement d'horlogerie.

Le sel (1 à 2 g) est placé en couche mince dans la partie médiane du four. Le petit godet qui le contient est suspendu à la partie inférieure d'une balance à analyse. Un courant d'air desséché par traversée d'une couche de 3 cm d'acide sulfurique s'élève dans le four à raison d'une bulle par seconde. Les pesées sont faites à intervalle régulier (1 demi-heure à 1 heure) pour une tare fixe, sans interruption de la chauffe; seul le courant d'air est supprimé pendant la courte durée de la pesée.

Les expériences sont poursuivies depuis la température ambiante du moment (25° environ) jusqu'à la décomposition commençante du sel. Cette décomposition se manifeste par la mise en liberté d'acide acétique. Elle débute peu après 100°. L'élévation de la température est conduite assez lentement, de 7° à 13° à l'heure. La courbe traduisant la perte de masse en fonction du temps est régulière. En négligeant la période du début : très petite perte de masse (0,1 à 0,3 0/0) due au départ de l'eau-mère suivie d'un palier, la perte de masse, qui commence vers 35°, est relativement rapide tout d'abord, puis elle se ralentit et s'accélère à nouveau. Le ralentissement est plus fort quand l'élévation horaire de la température est diminué (fig. 1 a et b). A partir de 7° à l'heure, il prend l'allure d'un véritable palier. Ce palier commence quand la température atteint 70° environ. Il est l'indice de la formation d'un composé défini formé à partir du produit initial par perte d'eau.



Si la température continue de croître, le corps ainsi mis en évidence reste inaltéré tout d'abord puis il perd de l'acide acétique et de l'eau.

Essais à température constante. — Un seul composé intermédiaire est décelé par les courbes de perte de masse en température croissante avant que se produise une mise en liberté d'acide acétique.

Nous avons suivi la perte de masse à température constante pour préciser la position du palier par rapport au produit initial ainsi que la stabilité thermique du composé correspondant au palier.

Quatre séries d'expériences ont été faites : à 70°, 75°, 78° et 85°. A cette dernière température, la courbe (fig. 2) ne montre qu'un point d'inflexion. La durée du palier est respectivement de 1 heure et de 2 heures à 78° et à 75°. A 70°, le palier se prolonge davantage encore, 4 heures au moins.

Le palier a une position fixe. Il correspond sensiblement à une perte de masse de 7,3 g pour 100 g de substance initiale, due à un départ d'eau seulement. Cette substance peut donc être considérée comme un sel hydraté défini qui perd assez facilement 7,3 0/0 d'eau. Cette déshydratation se fait sans changement de couleur appréciable.

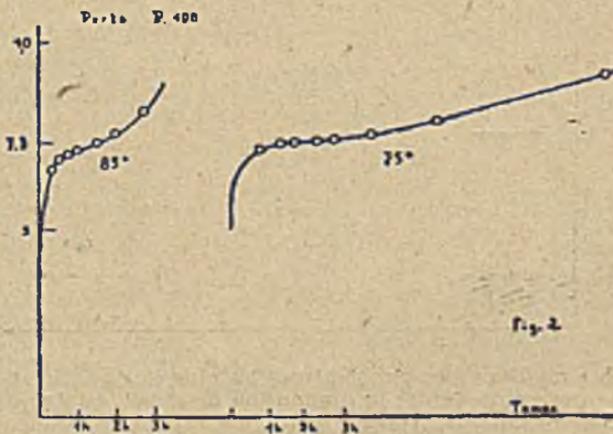
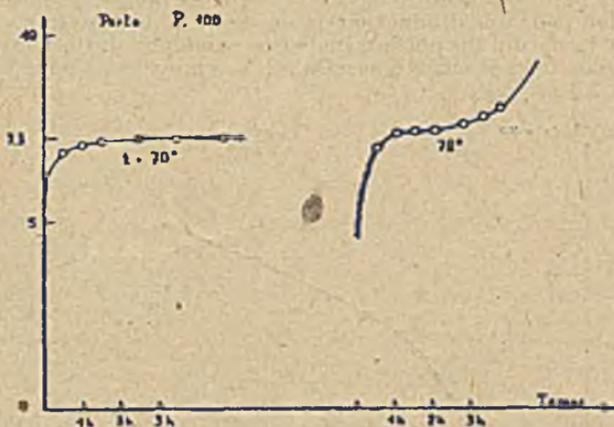


fig. 2

Des essais ont été faits dans un courant d'azote sec au lieu d'air sec, le résultat n'a pas varié dans l'intervalle de température considéré ici.

La perte de masse qui suit le palier correspond tout d'abord à une mise en liberté d'acide acétique seulement. Nous l'avons constaté par de nouvelles expériences : les gaz sont envoyés dans une solution titrée de soude à la sortie du four. Les essais ont été poursuivis jusqu'à une perte de masse de 10,9-12,4 et 14 0/0 aux températures respectives de 100°, 110° et 125°. La perte de masse totale observée correspond toujours très sensiblement à la somme de l'eau correspondant au palier et de l'acide acétique dosé (exp. 1, 2, 3).

Si la chauffe est prolongée, il n'en est plus de même : la perte d'eau dépasse celle qui correspond au palier (exp. 4 et 5).

	t°.	Durée de chauffe (heures)	I Perte, totale observée	II Acide acétique libéré	III Perte en eau pour le palier	IV Perte calculée (II + III)	Perte eau supplémentaire
1	100°	4	10,9	3,3	7,3	10,6	.
2	110°	4	12,4	5,3	.	12,6	.
3	125°	2	14,0	6,4	.	13,7	.
4	"	4 1/2	20,8	11,8	.	19,1	1,7
5	120°	3 1/2	19,7	9,2	.	16,5	3,2

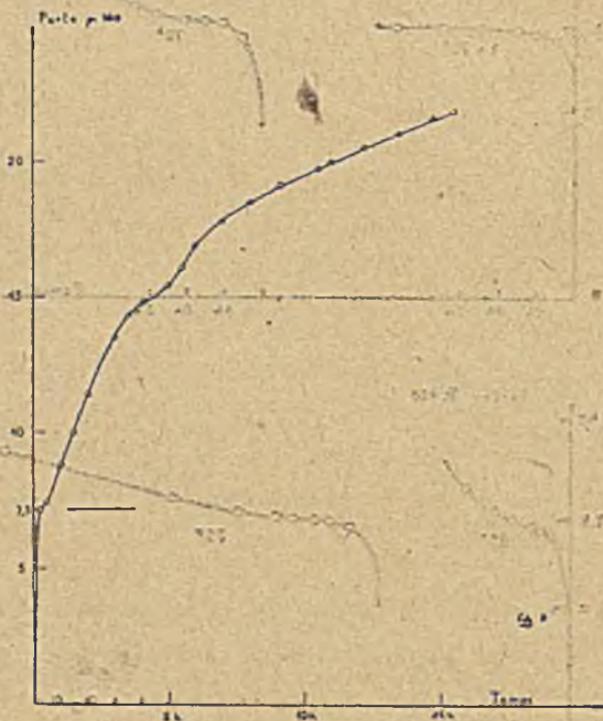
De nombreuses expériences ont été faites en vue de rechercher si un nouveau composé défini ne serait pas décelé par un palier de masse.

La diminution de masse du corps a été suivie à 8 températures constantes allant de 90° à 255°.

Les courbes se partagent en deux groupes :

— Celles relatives aux plus basses températures (fig. 3) (jusqu'à 102°) montrent un coude qui s'ouvre à mesure que la température est plus élevée. Ce coude correspond au palier à 7,3 0/0 rencontré de 70° à 78°. Elles montrent de plus un changement de direction pour une diminution de masse de 15 0/0 environ.

Pour préciser la nature du phénomène correspondant à cette nouvelle anomalie, une technique plus soignée eût été nécessaire. Nos moyens ne nous le permettaient pas.



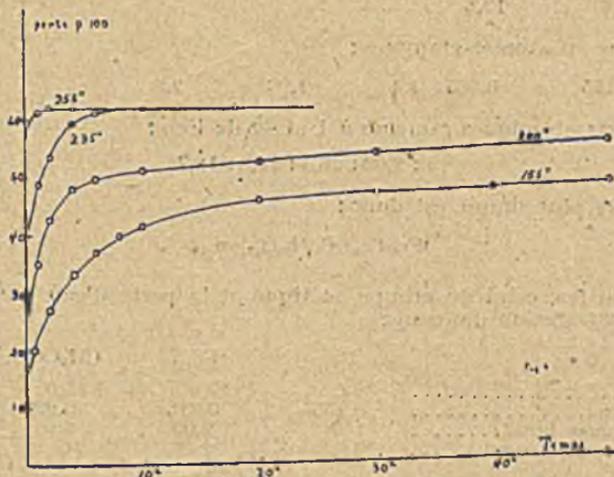
— Les courbes relatives aux températures les plus élevées (fig. 4) ont une allure toute différente des précédentes : la diminution de masse est toujours brutale dès le début, puis elle se ralentit. Après 1 heure, elle est respectivement de 20, 35, 48 et 61 0/0 aux températures de 155°, 200°, 235° et 255°. Un même palier de masse est atteint rapidement à 255° (en 2 h) et beaucoup plus lentement à 235° (en 10 h). Il correspond à une perte totale de 62 g 0/0.

Après 50 h, la perte n'atteint encore que 49 0/0 à 155° et 56 0/0 à 200° et elle continue.

Le produit correspondant au palier pour la perte totale de 62 0/0 est une poudre brune légèrement violacée, anhydre. Le fer y est dosé après dissolution dans l'acide chlorhydrique, précipitation par l'ammoniaque et calcination modérée. Les nombres obtenus pour plusieurs échantillons sont concordants : ils sont toujours très voisins de 70,5 0/0.

Ce nombre ne correspond exactement à aucun des pourcentages relatifs aux oxydes de fer FeO (77,7), Fe₂O₃ (70,0) et Fe₃O₄ (72,4). Il se rapproche le plus du second.

Ce produit est attiré par un aimant et nous ne sommes pas arrivés à le fractionner de cette manière. D'autre part, au microscope polarisant la plus grande partie des cristaux est opaque avec un éclat métallique. Quelques cristaux sont transparents et restent « éteints » entre nicols croisés bien que n'ayant pas de forme extérieure cubique.



Des expériences de pyrolyse du produit initial ont été faites à 260° dans un courant d'azote sec, au lieu d'air sec comme les précédentes. Ici encore, un palier est atteint rapidement, et pour une diminution de masse sensiblement la même que précédemment : 61,9 0/0. Mais le résidu apparaît d'une nature différente.

Il est franchement noir au lieu de brun violacé.

Une faible partie (1,5 0/0 environ) est insoluble dans l'acide chlorhydrique ($d = 1,18$) bouillant. Elle brûle sans laisser de résidu. C'est du carbone.

La partie soluble dans l'acide chlorhydrique est ferro-magnétique. Son titre en fer est de 72 0/0, nombre très voisin de celui qui correspond à la magnétite.

Tous ces faits nous permettent d'envisager le composé étudié comme un ferri-acétate ferreux hydraté.

Par action de la chaleur, le composé perd tout d'abord de l'eau, puis de l'acide acétique seulement, de l'eau est éliminée à nouveau simultanément.

Le résidu final est formé d'un mélange d'oxyde ferrique et de magnétite, si la pyrolyse est faite dans l'air. L'oxyde ferrique y est probablement cubique.

Il est formé de magnétite si la pyrolyse est faite dans l'azote. La présence d'une petite quantité de carbone libre dans cette magnétite s'explique par la dissociation de l'oxyde de carbone provenant de la décomposition de l'acétate. Cette dissociation est catalysée, par le fer « réduit » seul, le sesquioxyde étant inerte d'après F. Olmer (5).

L'absence de carbone dans le produit obtenu par pyrolyse dans l'air s'accorde avec la conclusion de F. Olmer, le fer réduit ne pouvant plus subsister.

Analyse élémentaire. — Les résultats des essais de déshydratation et de pyrolyse, associés à ceux des dosages (fer et groupement acétique) laissent une lacune de 11,5 0/0 dans la composition du corps étudié :

Fer total.....	26,2	} g 0/0
Groupement acétique.....	55,0	
Eau.....	7,3	
	<hr/>	
	88,5	

Pour combler cette lacune, qui ne peut être due qu'aux éléments hydrogène et oxygène, nous avons eu recours à une combustion dans l'oxygène.

L'opération est conduite comme s'il s'agissait d'un corps purement organique non azoté, avec pesée séparée de l'eau et du gaz carbonique formés. La combustion a été faite en double. Voici les nombres :

	H	C
1° combustion.....	4,5	23,3 g 0/0
2° combustion.....	4,43	23,0

D'où le pourcentage des différents éléments contenus dans le corps :

Fe	H	C	O (par différence)
26,2	4,43	23,0	46,4
Fe _{II}	Fe _{III}		
8,6	17,6		

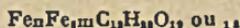
Ce qui donne en atomes-grammes :

0,155	0,315	4,4	1,92	2,9
-------	-------	-----	------	-----

d'où les rapports atomiques ramenés à 1 at.-g de Fe_{II} :

$$1 : 2,03 : 28,4 : 12,3 : 18,7$$

La formule la plus simple est donc :



Le dosage du fer, celui du groupe acétique et la perte d'eau correspondant au palier de déshydratation donnent :

	Fe _{II}	Fe _{III}	CH ₃ COO-	H ₂ O
g 0/0.....	8,6	17,6	55,0	7,0
Atomes-grammes.....	0,155	0,315	0,932	0,39
Rapports atomiques bruts.....	1	2,03	6,02	2,51
Rapports atomiques arrondis.....	1	2	6	2,5

Le corps renferme ainsi pour 1 at-g de fer bivalent : 2 at-g de fer trivalent, 6 groupements acétiques, et 2,5 mol-g d'eau, très probablement de « cristallisation ».

23 at-g d'hydrogène (18 + 5) et 14,5 at-g (12 + 2,5) d'oxygène sont ainsi utilisés alors que la combustion en a manifestés respectivement 28 et 19 ou 18. Il reste de disponible 5 at-g d'hydrogène et 4,5 ou 3,5 at-g d'oxygène. Pour l'oxygène qui est dosé par différence, il est très probable que ce nombre s'arrondit en réalité à 4. Cette disponibilité correspond vraisemblablement à des groupements (OH) avec peut-être 1 ou 1,5 mol-g d'eau de « constitution ».

La formule suivante est compatible avec les résultats de l'analyse chimique.



Il ne nous est pas possible d'envisager une formule de constitution reposant sur ces seules données. Trop d'inconnues subsistent. Des mesures physiques seraient nécessaires pour préciser davantage. En particulier, pour les solutions aqueuses : détermination du nombre d'ions, du poids moléculaire.

Notons cependant qu'un travail récent relatif à une étude spectrale sur l'absorption de la lumière entre 200 et 700 $m\mu$ par divers sels ferriques en solution aqueuse, ou dans l'acide correspondant conclut à l'existence du groupement complexe $\text{Fe}_{III}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, pour les solutions d'acétate ferrique dans l'acide acétique très concentré (10 mol-g/l).

Ce groupement est d'ailleurs considéré comme très peu stable (A. v. Kiss, J. Abraham et I. Hogodús) (6).

Notons que si ce groupement est ionisé, on peut concevoir qu'il est associé à un cation trivalent de la forme $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Fe}_{III} \\ (\text{OH})_3 \\ \text{Fe}_{III} \end{array} \right]^{+++}$. L'ensemble correspondrait à nos résultats expérimentaux à 0,5 mol-g d'eau près.

On aurait pu penser à l'existence d'un groupement neutre électrolytiquement tel que $\left[\text{Fe} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Fe} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe} \end{array} \right] \cdot \text{H}_2\text{O}$, en faisant intervenir un « pont » d'oxygène. Cette conception n'est pas nouvelle. Elle a déjà été envisagée à propos de l'oxydation spontanée de l'hydroxyde ferreux (Deiss et Schikorr) (7).

Nous n'avons pas trouvé de solvant utilisable pour le composé étudié en vue de déterminer son poids moléculaire.

Le corps est fort peu soluble dans l'acide acétique, l'alcool éthylique et l'alcool méthylique, qui ne se colorent que très faiblement. Il est tout à fait insoluble dans le benzène, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'amyle, le chloroforme, l'ammoniac liquide. Le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique, l'oxyde SO₂, liquide le décomposent avec formation d'un précipité.

Les solutions aqueuses fraîches donnent une bonne courbe cryoscopique. Les mesures ont été faites jusqu'à une concentration de 3,100 g pour 100 g. Le nombre obtenu pour le poids moléculaire passe de 141 à 117 quand la concentration diminue

de 3 à 1 g 0/0. Ce qui donne en extrapolant un nombre voisin de 108 pour une concentration nulle.

La formule la plus simple déduite de l'analyse correspond à un poids moléculaire de 643.

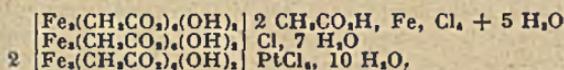
L'écart considérable entre les deux nombres (le premier est le 1/6^e du second) montre que la molécule est scindée en de nombreux ions, ce qui fait penser à l'intervention de plusieurs réactions successives, par hydrolyse sans doute. Les solutions aqueuses donnent d'ailleurs un abaissement cryoscopique variable avec le temps. Ainsi pour une concentration initiale de 2 g pour 100 g, l'abaissement passe de 0°,23 à 0°,24 après 12 h et à 0°,32 après 7 jours.

Ce travail n'est qu'une étape dans la connaissance de la constitution du corps que nous avons isolé. D'ailleurs un nouveau travail qui doit compléter largement le précédent est déjà en cours dans notre laboratoire : étude magnétique — spectre de rayon X — examen optique — déterminations cristallographiques — mesures de conductibilité. Il porte sur le corps lui-même et sur ses produits de pyrolyse.

La bibliographie fait intervenir une quinzaine au moins de composés cristallisés, solubles dans l'eau, avec coloration rouge intense, considérés comme des acétates complexes de fer III. Ces composés sont presque toujours préparés en milieux aqueux à partir de l'acide acétique, de l'acétate de sodium — ou de leur mélange — du chlorure ferrique ou, plus rarement de l'hydroxyde ferrique. Les formules reposent uniquement sur des analyses chimiques : dosage du fer, du groupement acétique, du chlore. Les publications s'échelonnent de 1904 à 1936, la plupart sont de Weinland et collaborateurs; leur origine est une étude sur la solution officinale d'acétate ferrique. Il est difficile de comparer d'une façon rationnelle les nombreux métaux même ceux d'un auteur donné tant sont différentes les méthodes de préparation des composés obtenus.

Les conclusions sont discordantes et souvent rectifiées d'un mémoire à un autre. Cependant, l'existence d'un ensemble comportant 3 at-g de Fe_{III} est communément admise.

Weinland (8) associe habituellement dans cet ensemble 6 groupements acétiques et 2 oxhydryles aux 3 at-g de Fe_{III}. Mais le reste de la molécule prend une forme vraiment singulière. Ainsi, les formules suivantes sont indiquées entre beaucoup d'autres, car de très nombreux dérivés sont signalés :



Funk et Demmel (9) considèrent d'autre part que l'ensemble « triferrique » renferme seulement 6 groupements acétiques si les composés sont obtenus en milieu anhydre. Ils considèrent alors la formule Fe₃(CH₃CO₂)₆Cl₃, CH₃CO₂H, déjà envisagée par Weinland, et admettent la possibilité de formation de sels basiques comportant l'ensemble Fe₃(CH₃CO₂)₆(OH) en traitant le sel précédent par l'alcool méthylique ou éthylique ou par l'acétone.

(1) M. BOLL et J. LEROIDE, *Précis d'analyse chimique*, t. 3, p. 75. — (2) M. GUICHARD, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, 37, 62. — (3) J. SCHREIBER, *Th. Univ. Strasbourg*, 1929. — (4) E. STEMPPEL, *Th. Univ. Strasbourg*, 1929. — (5) F. OLMER, *Th. d. ès Sc. Strasbourg*, 1941. — (6) A. v. KISS, *Z. anorg. Chem.*, 1940, 244, 98. — (7) DEISS et SCHIKORR, *Z. anorg. Chem.*, 1928, 172, 32. — (8) WEINLAND et GUSSMANN, *Ber.*, 1909, 42, 3881. — (9) H. FUNK et M. DEMMEL, *Z. anorg. Chem.*, 1936, 227-294.

N° 72. — Action du fluorure de silicium sur l'acide nitrique et les oxydes d'azote N₂O₄ et N₂O₅; par Roger CAILLAT (21.12.43).

Nous avons mis en contact du fluorure de silicium très pur et successivement de l'acide nitrique, de l'oxyde azotique solide, de l'oxyde azotique dissous dans du peroxyde d'azote, du peroxyde d'azote. Dans ces conditions, contrairement aux indications de Kuhlmann (1), il ne se forme pas de combinaison entre F₂Si et NO₂H, N₂O₄, N₂O₅.

D'après un article de Kuhlmann (1), le fluorure de silicium se combine avec N₂O₄ et N₂O₅, et en particulier est absorbé en grandes quantités par l'acide nitrique concentré sans donner lieu à une précipitation de silice même après dilution et saturation par les alcalis. Nous avons étudié ces réactions. Nous avons conclu de nos essais que dans les conditions indiquées il ne se forme pas de combinaison entre F₂Si et NO₂H, N₂O₄ ou N₂O₅.

Préparation du fluorure de silicium. — La préparation est effectuée suivant la méthode ordinaire (4). Avant son utilisation dans les essais qui suivent, le fluorure de silicium est resublimé du piège à gaz où on l'a recueilli à un second. Un système approprié de robinets permet d'éliminer la tête et la queue de sublimation.

Action du fluorure de silicium sur l'acide nitrique. — Un tube d'une capacité de 50 cm³ environ et muni d'un robinet à chacune de ses extrémités est rempli de fluorure de silicium par déplacement d'air à l'abri de l'humidité. Les robinets sont fermés et le tube est placé verticalement au-dessus d'un béccher contenant de l'acide nitrique dans lequel plonge la tige du robinet inférieur. Le robinet supérieur est soudé à un entonnoir par lequel on verse de l'acide nitrique. On peut ainsi laver le gaze n manœuvrant convenablement les robinets ou le laisser au contact de l'acide nitrique un certain temps.

Si on utilise l'acide nitrique concentré, obtenu en chassant les vapeurs nitreuses d'un acide fumant par un courant d'oxygène, aucune absorption n'est observée. Si on dilue l'acide, même légèrement, par exemple à raison de 1 cm³ d'eau pour 50 d'acide, on observe immédiatement une absorption violente et une précipitation de silice due à l'hydrolyse.

Préparation de N₂O, et action sur F₂Si. — Nous avons préféré la méthode de Berthelot, modifiée par Guntz et Martin (2), qui consiste à faire agir P₂O₅ sur NO₂H.

L'appareil, entièrement en verre, comprend un large tube à bouchon rodé, communiquant par un conduit latéral avec deux pièges à gaz soudés en série. On introduit dans le tube refroidi par un mélange glace/chlorure de calcium, 40 g d'acide nitrique concentré obtenu à partir d'un acide nitrique fumant en chassant les vapeurs nitreuses par un courant d'oxygène et on ajoute peu à peu, en ayant soin d'agiter en même temps, 40 g de P₂O₅. On évite soigneusement tout échauffement local, qui se signale immédiatement par un dégagement important de vapeurs nitreuses.

A la fin de l'opération le produit de la réaction a l'aspect d'une gelée. On refroidit le premier piège à gaz et on chauffe doucement le tube contenant la gelée au-dessus d'un bain-marie. On veille à ne pas dépasser la température de 35° au-dessus de laquelle N₂O, se décompose.

Dans ces conditions, on recueille N₂O, en très beaux cristaux incolores de grande taille, bien formés, que l'on purifie par une seconde sublimation avant de les mettre en contact avec du fluorure de silicium dans un piège à gaz refroidi par l'air liquide.

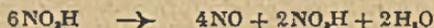
Le mélange des deux solides est ramené lentement à la température ordinaire. Il reste finalement des cristaux de N₂O, qui semblent inchangés. On les dissout dans quelques cm³ d'eau. On évapore; il ne subsiste aucun résidu. Il semble donc qu'aucune combinaison n'ait eu lieu. Nous avons pensé établir ce fait plus solidement en étudiant thermiquement les mélanges N₂O₂/F₂Si. Mais la tension de sublimation de F₂Si atteint la valeur d'une atmosphère à — 87° tandis qu'à cette température celle de N₂O₂ est nulle. Le seul phénomène thermique observable est donc la sublimation de F₂Si et l'essai revient à faire passer un courant de fluorure de silicium sur N₂O₂ solide, le contact se faisant à la température ordinaire dans la partie supérieure du piège à gaz. L'étude thermique ne peut donc donner aucun renseignement quant à la formation d'un composé entre F₂Si et N₂O.

L'essai a été repris à l'aide du dispositif suivant : trois pièges à gaz sont soudés l'un après l'autre. Celui du centre contient des cristaux de N₂O, à la température ordinaire. Celui de droite contient du fluorure de silicium solide qui se sublime à travers le tube central pour se condenser dans celui de gauche refroidi par l'air liquide. Dans ce dernier cas également, il reste finalement des cristaux de N₂O, qui semblent inchangés. On les dissout dans quelques cm³ d'eau, on évapore, il ne subsiste aucun résidu.

Action de F₂Si sur N₂O, dissous dans N₂O. — Nous avons confirmé ce résultat en faisant agir du fluorure de silicium sur N₂O, en solution dans N₂O. Pour préparer cette solution, il suffit de détruire en partie N₂O, par un léger chauffage. Il se forme N₂O₂ qui dissout N₂O, restant. La solution orangée obtenue est traversée à la température ordinaire par un courant lent de fluorure de silicium. Aucune absorption n'est observée. La solution évaporée ne laisse pas de résidu.

Action de F₂Si sur N₂O. — Préparation de N₂O.
N₂O, est obtenu très pur et très commodément par oxydation de NO, préparé suivant la méthode de Yves Longé (3), du Laboratoire de M. Chrétien.

On place dans un ballon de 500 cm³, muni d'un bouchon rodé et creux, soudé à une ampoule à brome, 150 cm³ d'une solution saturée de sulfate ferrique à 2 0/0 d'acide sulfurique. L'ampoule à brome contient une solution saturée de NO,Na que l'on verse goutte à goutte. L'opération se fait à la température ordinaire. Il se forme du nitrite de fer, qui s'hydrolyse en donnant NO₂H, qui se détruit aussitôt :



Le gaz dégagé s'échappe par une tubulure latérale et est oxydé par un courant d'oxygène arrivant latéralement par un tube fin avant d'être condensé dans l'air liquide, ce qui évite tout dégagement désagréable de vapeurs nitreuses.

Lorsque l'on revient à température ordinaire, on obtient ainsi un liquide bleu, que l'on sèche sur P₂O₅ plusieurs heures et que l'on distille entre 20° et 25°. Puis on fait barboter un courant lent d'oxygène en refroidissant par le mélange glace-

chlorure de calcium. On obtient alors un liquide rouge orangé qui bout à 20°. Toutes ces opérations sont faites dans des appareils entièrement en verre.

Action de F_2Si sur N_2O_4 . — N_2O_4 est refroidi vers - 20° et traversé par un courant lent de F_2Si , pendant plusieurs heures. On ne constate pas d'absorption. Le produit final repris par l'eau et évaporé ne laisse aucun résidu.

Conclusion. — On peut conclure de ces essais que, contrairement aux indications de Kuhlmann (1), il ne se forme pas de combinaison dans ces conditions entre F_2Si et NO_2H , N_2O_4 ou N_2O .

(1) KUHLMANN, *Ann. Chim. Phys.*, 1841, p. 3-2-116. — (2) GUNTZ et MARTIN *Bull. Soc. Chim.*, 1909 6, 1004. — (3) Yves LONGI, *Thèse Fac. Strasbourg*, 1943. — (4) MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, tome II, p. 417.

(Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté des sciences.)

N° 73. — Action du fluorure de silicium sur les acides boriques et sulfurique; par Roger CAILLAT (21.12.43).

Nous avons fait réagir le fluorure de silicium sur les acides boriques BO_2H , BO_2H , BO_2O_2H , F_2Si s'hydrolyse. La réaction d'hydrolyse est suivie de réactions complexes des produits en présence les uns sur les autres. Le fluorure de silicium s'hydrolyse également par passage dans l'acide sulfurique de densité inférieure à 1,53.

Berzélius (1) a signalé que l'acide borique absorbait 129 0/0 de son poids de fluorure de silicium. Nous avons étudié l'action du fluorure de silicium sur BO_2H , BO_2O_2H , B_2O_3 , B_2O_3 .

On obtient BO_2H en maintenant à l'étuve entre 100° et 105° jusqu'à poids constant de l'acide orthoborique.

On opère de même pour B_2O_3 , mais à 140°.

B_2O_3 est préparé en versant de l'acide borique fondu sur une plaque froide.

L'appareil où se fait le contact entre F_2Si et le produit solide étudié comprend essentiellement un tube vertical obstrué par une plaque en verre fritté perméable aux gaz et où la poudre cristalline est déposée. Ce tube est amovible et peut être pesé à la balance de précision. Il est continuellement traversé par un courant de fluorure de silicium sublimé à partir d'un premier piège à gaz placé avant le tube où se fait le contact jusqu'à un autre piège placé après le tube et refroidi par l'air liquide.

Lorsque tout le fluorure est passé dans le second piège à gaz, on le resublime encore à travers le tube de contact dans le premier, et ainsi de suite.

On a déterminé de cette façon pour BO_2H , BO_2O_2H , B_2O_3 , des augmentations de masse allant de 30 à 50 0/0 en huit ou dix heures.

On n'a pas constaté d'action sur B_2O_3 .

En présence d'un des acides BO_2H , BO_2O_2H , B_2O_3 , le fluorure de silicium est transformé en silice et en acide fluorhydrique qui imbibe le solide réagissant et dont il distille quelques gouttes dans les pièges à gaz à la fin de la réaction.

Nous avons examiné le produit de la réaction au microscope. La poudre apparaît agglomérée, vraisemblablement à la suite de la formation de FH. On observe nettement des gouttelettes dans lesquelles naissent des cristaux par évaporation.

Aucun de ces phénomènes n'a lieu pour B_2O_3 .

Le produit abandonné un certain temps au dessiccateur redevient pulvérulent et on constate en même temps que la silice a disparu avec FH en redonnant du fluorure de silicium.

Il s'agit vraisemblablement d'une hydrolyse aux dépens de l'eau de constitution des acides boriques.

Ce fait est assez remarquable. Rappelons en effet que BO_2H ne perd pas d'eau sur SO_2H_2 à température ordinaire (2), pas plus que sur SO_2H_2 , 97 0/0 à 25° (3). Myers (4) signale même qu'au-dessous de 100° l'acide borique ne perd pas de poids en présence de P_2O_5 .

Nous avons cherché à notre tour à faire réagir N_2O_4 sur SiF_4 . Le peroxyde d'azote présente l'avantage d'assurer un bon contact avec le solide réagissant. Dès qu'il s'hydrate, lorsqu'on l'expose à l'air, par exemple, de rouge orangé il devient bleu vert.

On enferme dans un tube scellé pendant une journée du peroxyde d'azote liquide et successivement BO_2H , BO_2O_2H , B_2O_3 . Le peroxyde d'azote est resté rouge. Le tube est ouvert, N_2O_4 est chassé par un courant d'air et le solide restant est repris par l'eau. On cherche l'ion NO_2^- dans la solution obtenue à l'aide du réactif nitron. Il n'est pas présent. Dans d'autres essais, on laisse plusieurs jours à la température ordinaire N_2O_4 gazeux en contact avec BO_2H , BO_2O_2H , B_2O_3 , contenus dans un tube taré. Le tube n'augmente pas de poids.

Ainsi cette eau de constitution ne réagit pas sur N_2O_4 . F_2Si apparaît donc dans cet essai comme un déshydratant énergique.

Nous avons pensé préciser ce pouvoir déshydratant en étudiant l'action de F_2Si sur l'acide sulfurique plus ou moins dilué. On condense le fluorure de silicium dans l'air liquide et on le laisse s'échapper doucement à travers un barboteur contenant de l'acide sulfurique de densité variable. On pèse le barboteur avant et après chaque essai. On constate une augmentation de poids en même temps que l'apparition d'un précipité de silice dès que la densité de l'acide sulfurique s'abaisse au-dessous de 1,53, ce qui correspond à 50° Baumé ou encore à 62,5 0/0 de SO_2H_2 .

Le fluorure de silicium est donc capable d'utiliser pour son hydrolyse l'eau retenue par un corps hygroscopique tel que l'acide sulfurique ou l'anhydride borique.

D'ailleurs la réaction

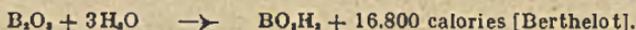


est exothermique et dégage 67.000 calories (5), ce qui correspond à 33.500 calories pour chaque molécule d'eau. Remarquons que les molécules d'eau retenues par l'acide sulfurique à 62,5 0/0 ne possèdent cependant qu'une énergie de 3.700 calories chacune.

Si, en première approximation, on s'en tenait simplement au principe du travail maximum, on pourrait s'attendre à ce que le fluorure de silicium s'hydrolyse dans un acide sulfurique de concentration supérieure.

Nous avons rapproché de cela le fait que F_2Si se dissout dans l'alcool contenant jusqu'à 8 0/0 d'eau sans s'hydrolyser (6).

Il est beaucoup plus difficile de comparer l'énergie des molécules d'eau engagées dans l'acide borique suivant :



et qui s'élève à 5.600 calories pour chacune d'elles, avec l'énergie qu'elles libèrent par réaction avec le fluorure de silicium; dans ce cas, l'acide fluorhydrique formé peut réagir aussi bien sur l'acide borique en donnant BF_3H_2 que sur le fluorure de silicium en donnant SiF_4H_2 , qui attaque lui-même l'acide borique.

Ajoutons que l'action de F_2Si sur BO_2H_2 , n'est pas encore éclaircie (7 et 8), et c'est dans ce sens que nous avons poursuivi notre travail.

Conclusion. — Le fluorure de silicium s'hydrolyse aux dépens de l'eau de constitution de l'acide borique; il se forme de la silice et de l'acide fluorhydrique qui, réagissant sur les produits en présence, donne lieu à des réactions complexes, dont l'une, celle sur l'acide borique, est mal connue.

Le fluorure de silicium s'hydrolyse également par passage dans de l'acide sulfurique de densité inférieure à 1,53, ce qui correspond à 50° Baumé ou 62,5 0/0 de SO_2H_2 .

(1) BERZÉLIUS, *Pogg. Ann.*, 1824, 1, 172. — (2) J.-A. ROSE, *Beilage zur Kenntnis der Boräure. Dissert. Erlangen*, 1902, p. 74. — (3) E. LÖWENSTEIN, *Z. Anorg. Chem.*, 1909, 63, 124. — (4) MYERS, *J. Chem. Soc.*, 1917, 111, 178. — (5) HAMMERL, *C. R.*, 1880, 90, 312. — (6) KNOP, *J. Prakt. Chem.*, 1858, 1, 74. — (7) TRAVERS et MALAPRADE, *C. R.*, 1928, 187, 765 (2). — (8) TRAVERS et MALAPRADE, *C. R.*, 1928, 187, 891 (2).

Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté des sciences.)

N° 74. — Étude de la conductibilité électrique du système SiO_2-Na_2O vitreux et cristallisé; par M. Marc FOEX (25.2.44).

La conductibilité électrique des verres et des produits cristallisés du système SiO_2-Na_2O évolue généralement, en fonction de la température, suivant la loi de Rasch et Hinrichsen

$\rho = A e^{\frac{B}{T}}$ (ρ , résistivité, A et B constantes, T température absolue). Des anomalies mettent en évidence les différentes transformations se produisant dans le système. La conductibilité, très faible pour la silice pure, augmente rapidement avec la teneur en oxyde de sodium; en outre, les courbes isothermes obtenues en fonction de la composition, pour les produits cristallisés, présentent deux maxima correspondants aux composés définis $2 SiO_2-Na_2O$ et SiO_2-Na_2O . La résistivité des produits cristallisés est plus grande que celle des verres correspondants; le rapport de ces résistivités relativement petit pour la silice est très important pour les silicates de sodium (10^4 à 10^6 fois dans certains cas)

Cette étude a pour objet l'établissement, à diverses températures, de la conductibilité électrique des verres du système SiO_2-Na_2O , ainsi que de celle des produits cristallisés obtenus par dévitrification des verres précédents.

Antérieurement, Gehlhoff et Thomas (1) ont déterminé la température à laquelle les verres silico-sodiques, de diverses compositions, atteignent une résistivité de 10^6 ohms. Cette température est d'autant plus élevée que la teneur en alcali est plus grande.

Fulda (2) a établi, à la température ordinaire, la conductibilité électrique d'un certain nombre de verres du système SiO_2 - Na_2O . La conductibilité augmente rapidement avec la teneur en oxyde de sodium.

Bryson (3) a étudié la conductibilité électrique de quelques verres silico-sodiques, entre 550°C et 1200°C , c'est-à-dire à des températures où ces verres sont plus ou moins fluides.

Enfin Schwarz et Halberstadt (4) ont déterminé, en fonction de la température, la conductibilité électrique de 3 verres silico-sodiques (66,70 et 79,5 0/0 SiO_2 en poids) ainsi que celle de 5 produits cristallisés (54,7, 62,2, 66, 70 et 79,5 0/0 SiO_2 en poids).

MÉTHODE UTILISÉE.

Les verres sont préparés à partir de silice pure précipitée du silicate de sodium par l'acide chlorhydrique et de carbonate de sodium pur.

La fusion est effectuée, à 1200°C , en creuset de platine pour les mélanges contenant plus de 30 molécules Na_2O pour 100 molécules SiO_2 . Ceux plus riches en silice sont fondus en creuset de carbone sous vide (1 mm de mercure) à une température d'autant plus élevée que le verre contient plus de silice (1300° à 1800°C). Le premier procédé n'entraîne que de faibles pertes de matières (SiO_2 ou Na_2O). Par contre, lors de la fusion en creuset de carbone les pertes sont importantes, il se produit un sensible appauvrissement du verre en alcali.

Les verres plus riches en oxyde de sodium que SiO_2 - Na_2O se dévitrifient si rapidement au cours du refroidissement suivant la fusion qu'il n'est pas possible, même à l'aide d'une trempe énergique des produits fondus, d'obtenir des masses vitreuses suffisamment importantes pour effectuer les mesures. Les échantillons riches en silice, contenant moins de 5 à 10 Na_2O pour 100 SiO_2 , sont difficiles à obtenir à l'état vitreux, par suite d'une formation de cristobalite (Morey et Bowen, 5), il est nécessaire de tremper rapidement de petites quantités de produits.

Les verres obtenus dans les différents cas sont analysés. On évapore à sec, trois fois, les produits de l'attaque du verre par l'acide chlorhydrique, la silice ainsi insolubilisée est séparée des sels alcalins formés par dissolution de ces derniers dans l'eau et filtration. La teneur en oxyde de sodium d'un certain nombre d'échantillons a également été déterminée sur le filtrat précédent. Les verres riches en silice, inattaquables par l'acide chlorhydrique, sont préalablement refondus avec un excès de carbonate de sodium; la teneur en oxyde de sodium est alors déterminée par traitement d'un autre échantillon du verre par l'acide fluorhydrique en présence d'acide sulfurique, on dose ainsi l'oxyde de sodium à l'état de sulfate.

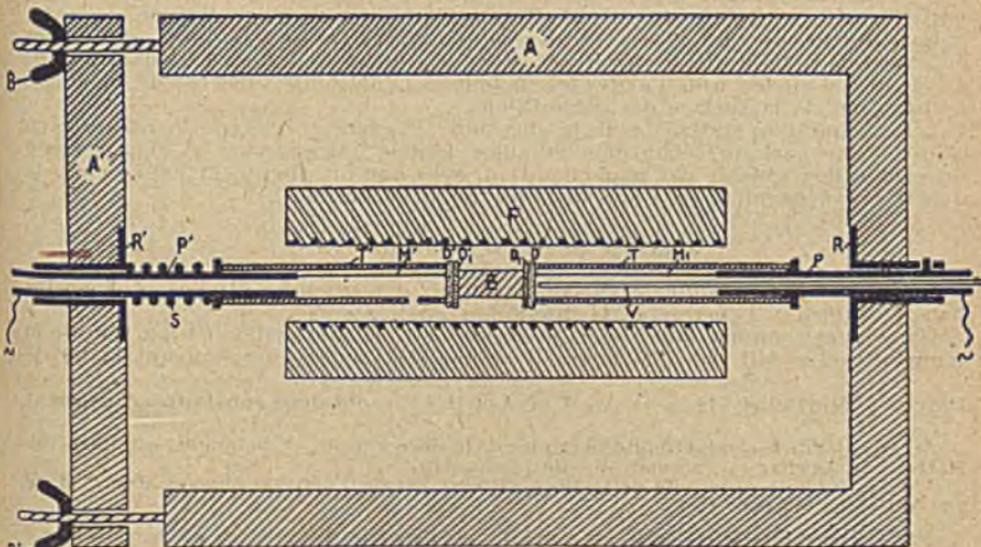


Fig. 1

L'éprouvette de mesure E (fig. 1) est placée entre deux arrivées de courant appuyant sur ses extrémités. Ces deux arrivées de courant sont formées chacune par deux disques de platine placés l'un contre l'autre (D, D; et D', D'). Deux tubes de silice T et T' maintiennent en place l'ensemble formé par l'éprouvette et les disques. Le premier de ces tubes T est fixé à un tube métallique P, supporté lui-même par une armature métallique R solidaire d'un cadre fixé en bois A. Le deuxième tube T' est fixé à un tube métallique P', couissant dans une armature métallique R', solidaire de la partie mobile A' du cadre en bois. Un ressort S enroulé autour du tube P' appuie d'une part sur un épaulement de ce tube et d'autre part sur l'armature métallique R'. En agissant sur les écrous à oreille B et B' on déplace la partie mobile A' du cadre en bois et on comprime le ressort S. Il est ainsi possible de soumettre l'éprouvette de mesure E à des pressions atteignant 20 kg par cm², la longueur du ressort S donnant la valeur de la pression.

Le courant de mesure arrive par les tubes métalliques P et P' et est transmis aux disques de platines (D, D, et D', D') par des fils de platine M et M'. Un couple thermoélectrique V pénètre dans les tubes P et T. Le chauffage de l'éprouvette E est assuré par le four électrique F.

Les mesures sont effectuées en courant alternatif 50 périodes, afin d'éviter les effets de polarisation que provoquerait l'utilisation du courant continu. La tension utilisée, variable selon la conductibilité du verre, est telle que le courant traversant l'éprouvette n'ait qu'une faible intensité. Connaissant en outre la tension aux bornes de l'éprouvette, il est aisé d'en déduire sa résistance électrique.

Pour obtenir de bons contacts on chauffe l'éprouvette de verre, comprimée par le ressort S, jusqu'à une température où, par suite d'un début de ramollissement, du verre, les extrémités de l'éprouvette se collent aux disques de platine amovibles (D, et D') sans que l'éprouvette elle-même subisse de déformation importante. Après avoir diminué la pression du ressort, le verre est recuit à cette température, puis il est ensuite refroidi lentement de manière à éviter les effets de trempe. On procède enfin aux mesures de conductibilité de cet échantillon en augmentant progressivement la température.

Après mesure de sa conductibilité électrique, à diverses températures, l'échantillon de verre est dévitrifié, en le portant par un échauffement lent à une des températures suivantes : 1100° C (verre de composition moléculaire 100 SiO₂-1,74 Na₂O), 1000° C (3,82 Na₂O), 900° C (6,19 et 8,89 Na₂O), 800° C (11,57 et 16,41 Na₂O), 750° C (21,28 à 99,97 Na₂O). Les échantillons cristallisés sont ensuite refroidis lentement avant de procéder aux mesures de conductibilité, effectuées à température croissante. On s'assure cependant qu'un traitement thermique ultérieur ne modifie pas sensiblement la conductibilité et que la dévitrification peut être considérée comme totale.

La dévitrification totale de certains verres de composition comprise entre SiO₂ et 2 SiO₂-Na₂O ne peut être obtenue que par des traitements thermiques d'une durée de plusieurs jours. Par contre les échantillons de teneur en oxyde de sodium voisine ou supérieure à SiO₂-Na₂O s'obtiennent avec la plus grande facilité à l'état cristallisé.

On a également étudié un échantillon de verre de composition 100 SiO₂-3,82 Na₂O, partiellement dévitrifié par un chauffage à 850° C, suivi d'une trempe.

Lors des mesures effectuées, en dessous de 200° C, avec les verres plus riches en oxyde de sodium que 2 SiO₂-Na₂O, il est nécessaire de faire passer dans le four un courant d'air sec, afin d'éviter les effets de conductibilité superficielle dus à une hydratation de la surface des échantillons.

A l'extrémité du système, pour la silice pure (*), exempté d'oxyde de sodium, on a utilisé d'une part un échantillon de silice fondue transparente et d'autre part un échantillon obtenu par agglomération, sous une pression de 3.000 kg-cm², de quartz broyé finement (passage au tamis 2.400 mailles-cm²).

EXAMEN DES RÉSULTATS OBTENUS.

Les résistivités, à différentes températures, des produits étudiés sont portés dans les tableaux I (verres) et II (produits cristallisés) (**).

Dans un cas comme dans l'autre la variation de la résistivité ρ en fonction de la température se fait dans de larges domaines de températures suivant la loi de

Rasch et Hinrichsen 11 $\rho = A e^{\frac{B}{T}}$ où A et B (***) sont deux constantes dépendant

(*) Au sujet de la conductibilité électrique de la silice vitreuse et du quartz, voir Curie (6), Horton (7), Doelter (8), Sosman (9), Backhaus (10).

(**) En outre la résistivité de la silice vitreuse est de 1.500.000 ohms-à 800° C et de 250.000 ohms à 1.000° C.

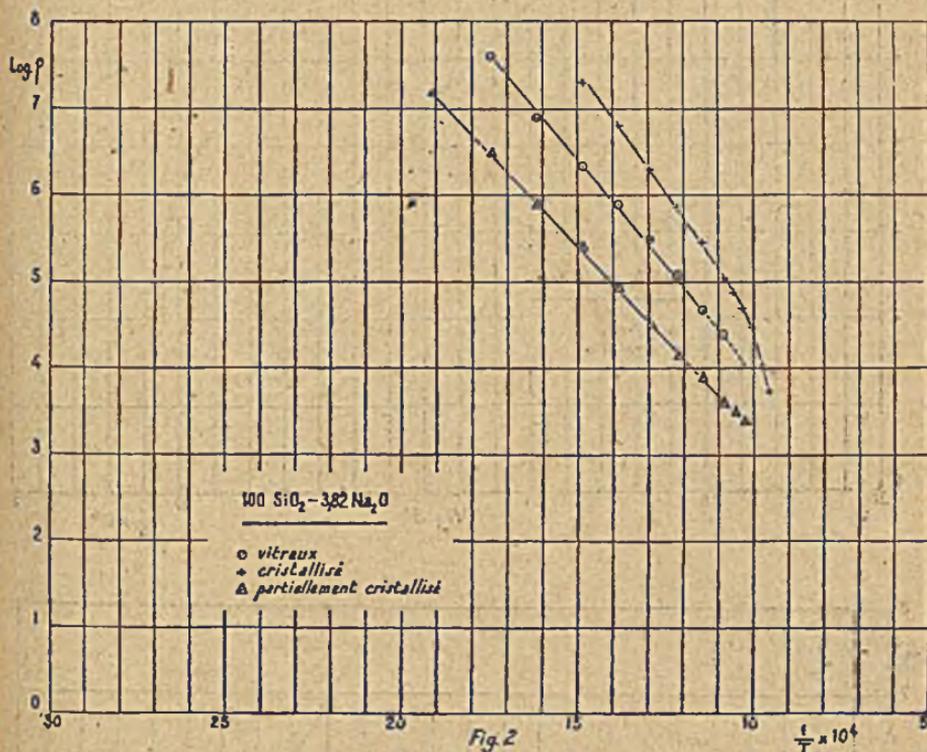
(***) La constante B est égale au rapport $\frac{R}{k}$ de l'énergie d'activation, à la constante k de Boltzmann ($k = \frac{R}{N}$, R constante des gaz parfaits, N nombre d'Avogadro).

de la composition du produit considéré et du traitement thermique qu'il a subi au préalable et T la température absolue.

On peut aussi écrire $\text{Log}_e \rho = \text{Log}_e A + \frac{B}{T}$ ou $\text{log}_{10} \rho = M + \frac{N}{T}$, M et N étant deux constantes ($M = \text{log}_{10} A$, $N = 0,4343 B$).

La loi de Rasch et Hinrichsen s'applique généralement lorsque n'intervient aucun phénomène de transformation.

Interprétation des résultats obtenus pour les verres. — Les figures 2 à 6 donnent les variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, du logarithme décimal de la résistivité d'un certain nombre de verres.

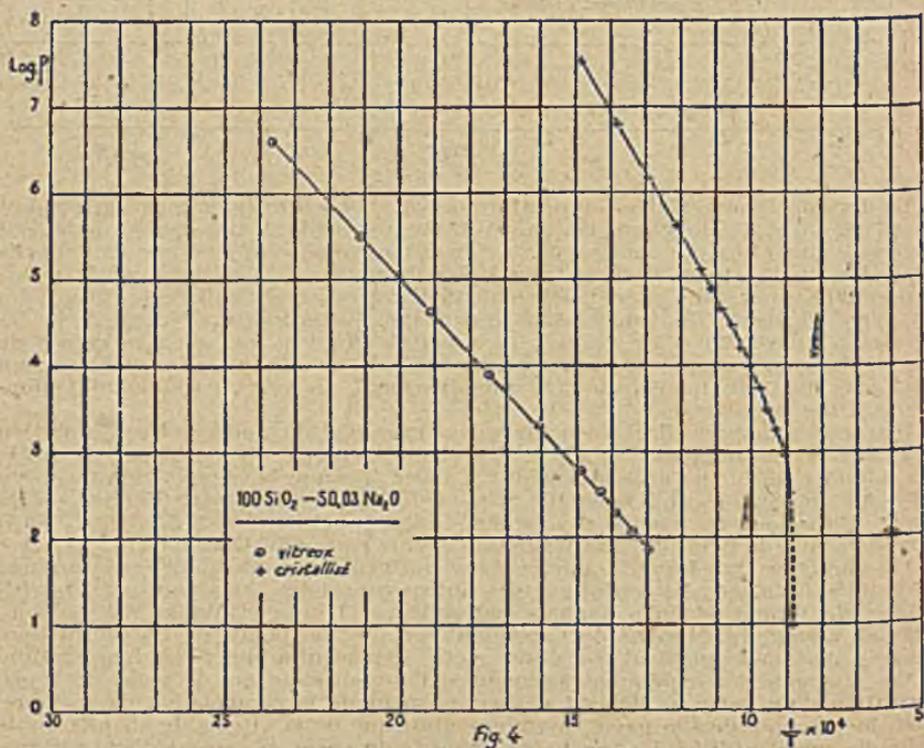
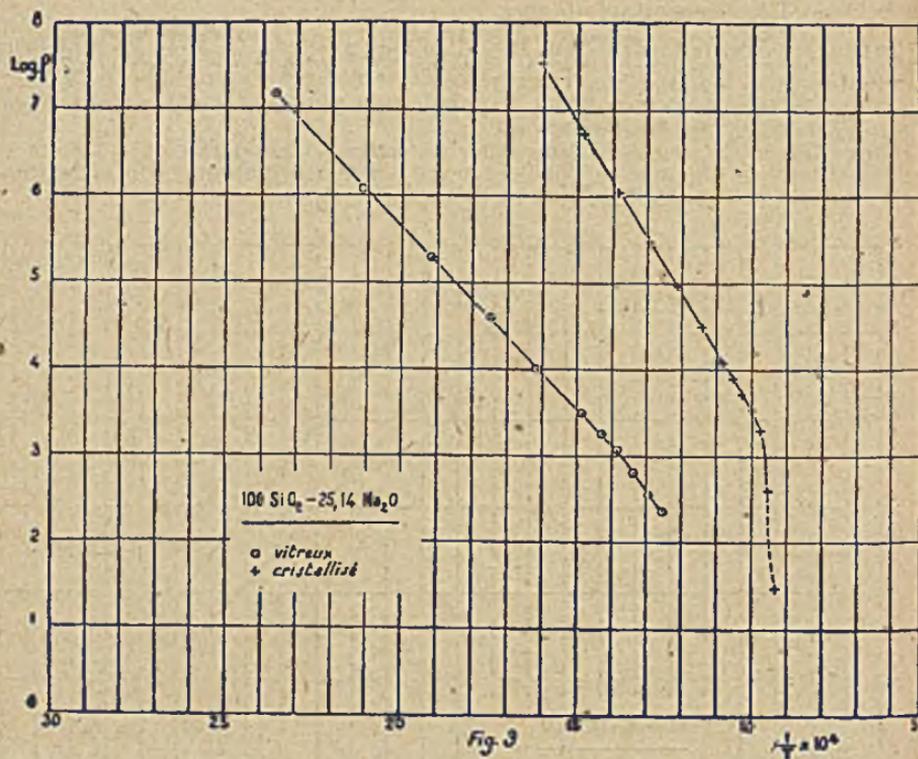


En dessous d'une certaine température la variation est linéaire, puis il se produit un changement de direction, la conductibilité augmentant alors plus rapidement avec la température. Ce changement de direction correspond à ce que l'on appelle généralement le « point de transformation » du verre; il s'agit là d'une transformation du second ordre où les coefficients de température des différentes propriétés du verre changent de valeur, sans qu'aucune discontinuité s'observe pour les propriétés elles-mêmes. En réalité, on a plutôt affaire à une zone restreinte de température qu'à un point. Il n'est pas possible de poursuivre les essais beaucoup au-dessus de cette température, le ramollissement du verre provoquant l'effondrement des éprouvettes.

D'après les mesures effectuées ici la valeur moyenne du point de transformation des verres silico-sodiques diminue tout d'abord à mesure que la teneur en oxyde de sodium s'élève, elle décroît de 475° C à 410° C lorsque la composition du verre passe de 100 SiO₂-16,41 Na₂O à 100 SiO₂-60,07 Na₂O (440° C pour 100 SiO₂-50,03 Na₂O). Enfin pour les teneurs en oxyde de sodium plus élevées (65,10 à 99,97 Na₂O pour 100 SiO₂) le point de transformation évolue peu (400° C-410° C).

Les points de transformation précédents sont généralement inférieurs à ceux que mettent en évidence les variations des autres propriétés, ainsi qu'aux « températures de ramollissement » données par ailleurs (Turner et Winks, 12, Schmid, Finn et Young, 13, Morey, 14). Cependant certains des points de transformation, trouvés dilatométriquement par Samsøen (15) se placent à plus basse température.

Ces divergences s'expliquent aisément si l'on considère que le point de transformation d'un verre ne dépend pas uniquement de la composition de ce verre, mais bien encore de son passé thermique ainsi que de la vitesse de chauffe ou de refroidissement utilisée. La très haute viscosité du verre en dessous d'une certaine



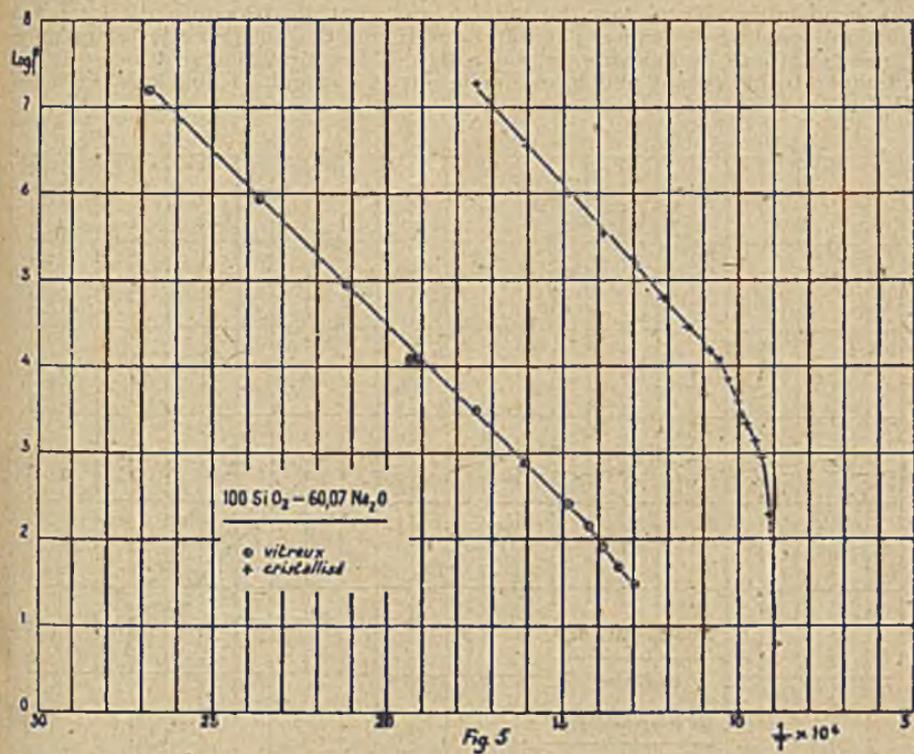


Fig. 5

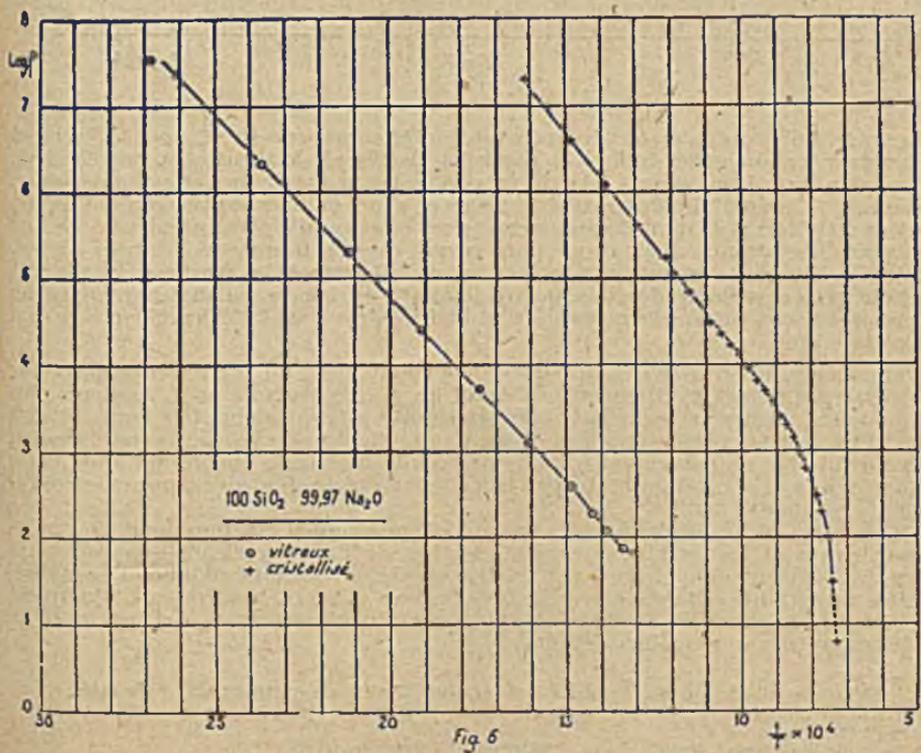
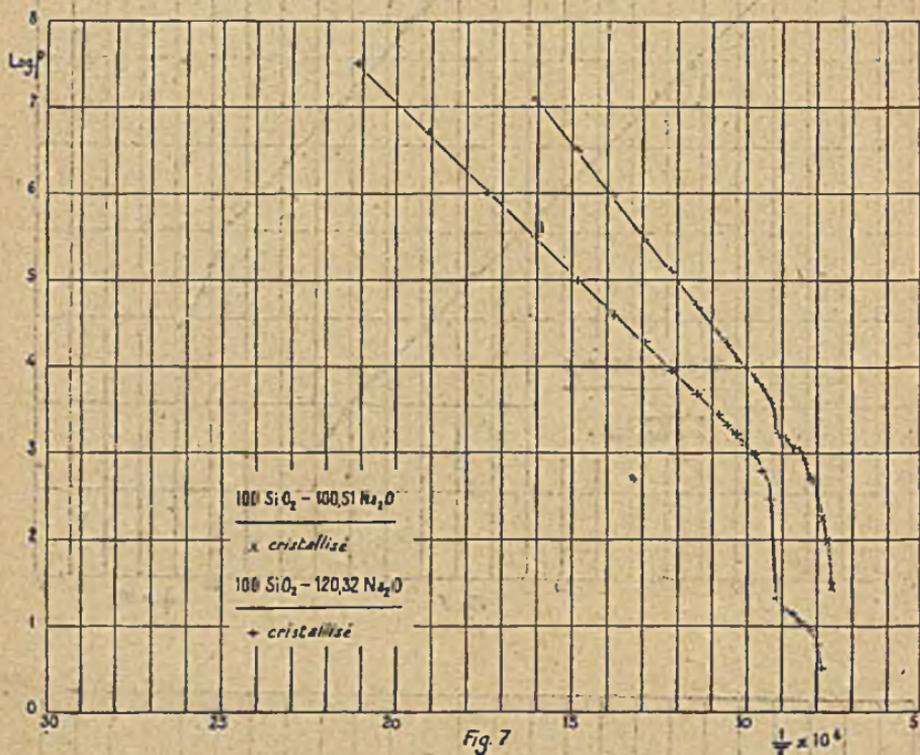
 $t \times 10^4$ 

Fig. 6

 $t \times 10^4$

température rendant extrêmement longue la réalisation de son équilibre interne, les changements observés lors du passage au point de transformation seraient dus à l'impossibilité de réaliser l'équilibre interne au dessous de cette température dans les conditions de l'expérience. Le point de transformation se situe en effet à une température d'autant plus basse que le refroidissement est plus lent (Littleton et Wetmore, 16).



Les résistivités obtenues aux températures inférieures, vers 100°C , sont légèrement moins grandes que celles indiquées par la loi de Rasch et Hinrichsen (fig. 5 et 6), les courbes paraissent devoir s'incurver vers le bas à partir de cette température. Robinson (17) a pu faire des observations de ce genre en mesurant la conductibilité, en courant alternatif, de différents verres; cet effet serait, contrairement à ce que l'on pourrait attendre, d'autant plus grand que la fréquence est plus élevée. Robinson élimine le phénomène précédent en effectuant les mesures en courant continu avec des électrodes non polarisables (*) ou encore en mesurant avec un galvanomètre balistique la quantité d'électricité traversant l'échantillon dans un temps très bref.

Par ailleurs, les résistivités obtenues dépendent aussi du traitement thermique antérieur des verres. A température égale les verres trempés sont toujours plus conducteurs que les verres recuits correspondants (**) (plusieurs fois dans certains cas). Bien que les présentes mesures aient été effectuées avec des verres recuits, on pourrait très probablement à l'aide de recuits plus lents encore diminuer cette conductibilité. La conductibilité limite ne serait accessible que par un refroidissement infiniment lent.

La conductibilité électrique des verres silico-sodiques est purement électrolytique: Kraus et Darby (18) ont vérifié les lois de Faraday en utilisant un verre silico-sodo-calcaire, tout le courant est transporté par les ions sodium; l'ionisation est très importante, elle croît avec la température et serait pratiquement complète à 1.000°C . Schwarz et Halberstadt (19) confirment ces vues à l'aide d'essais d'électrolyse des verres silico-sodiques.

(*) Bains de nitrite ou de thiosulfate de sodium fondu, on évite ainsi la formation d'une surface à grande résistance par apport d'ions sodium remplaçant ceux entraînés par le courant électrique.

(**) Voir à ce sujet Fulda (2) et Littleton et Wetmore (16).

D'après les travaux de Zachariassen (20), puis ceux de Warren et Loring (*) (21 et 22), la structure des verres silico-sodiques se présenterait comme suit : chaque atome de silicium se trouve, comme dans les silicates cristallisés, placé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par un atome d'oxygène; chaque atome d'oxygène étant lié soit à deux atomes de silicium, soit à un seul. Les tétraèdres précédents liés par les oxygènes communs forment ainsi des mailles irrégulières plus ou moins grandes, dans lesquelles se placent les ions sodium. Ces derniers sous l'action d'un champ électrique migrent d'une maille à l'autre, transportant ainsi le courant.

Interprétation des résultats obtenus pour les produits dévitrifiés. — Les figures 2 à 7 donnent les variations, en fonction de l'inverse de la température absolue du logarithme de la résistivité d'un certain nombre de produits dévitrifiés.

Dans tous les cas, en dessous d'une certaine température, la variation est linéaire. Les irrégularités observées ainsi que leurs causes probables telles qu'on peut les déduire de l'étude du diagramme de fusion du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (travaux de Morey et Bowen, 5-Kracek, 23 et d'Ans et Löffler, 24) sont données dans le tableau III. Le diagramme de fusion de Kracek est représenté figure 10.

Les échantillons dévitrifiés possèdent comme les verres une conductibilité d'ordre électrolytique, ainsi que le montrent les effets d'électrolyse que l'on peut obtenir en courant continu. Cependant la conductibilité du produit cristallisé est toujours de loin inférieure, à température égale, à celle du verre correspondant.

D'après Hevesy (25) la conductibilité électrique relativement faible de certaines combinaisons solides doit être attribuée soit à l'absence d'ions, soit en présence d'ions aux forces qui s'opposent à leur déplacement. Lors du passage de l'état solide à l'état liquide, le nombre d'ions ne subit pas de grands changements, les résistances au déplacement diminuant au contraire très rapidement. Dans le cas d'absence d'ions un mauvais conducteur à l'état solide reste donc tel à l'état liquide. S'il y a présence d'ions à l'état solide la fusion entraîne au contraire, ainsi qu'on le vérifie avec les silicates étudiés ici, une amélioration considérable de la conductibilité électrique.

Cependant cette augmentation rapide de la conductibilité électrique se manifeste déjà bien avant la fusion des produits cristallisés (tableau III). Elle devient très considérable 10° à 20° au-dessous de la température de fusion soit du composé défini soit du mélange eutectique correspondant aux différents composés constituant l'échantillon. Ce phénomène paraît très général, il a été observé par ailleurs avec des chlorures métalliques (30 et 31).

Enfin, la conductibilité électrique d'un produit cristallisé dépend de son passé thermique. En effet, ce dernier détermine le nombre et la grosseur des cristaux formant l'échantillon, or, la conductibilité d'un cristal unique n'est pas la même que celle d'un conglomerat cristallin (Tammann et Vesl, 26, Smekal, 27). D'après Hevesy (25) la conductibilité serait due aux déplacements des ions superficiels; elle diminuerait avec la grosseur des cristaux dans le conglomerat.

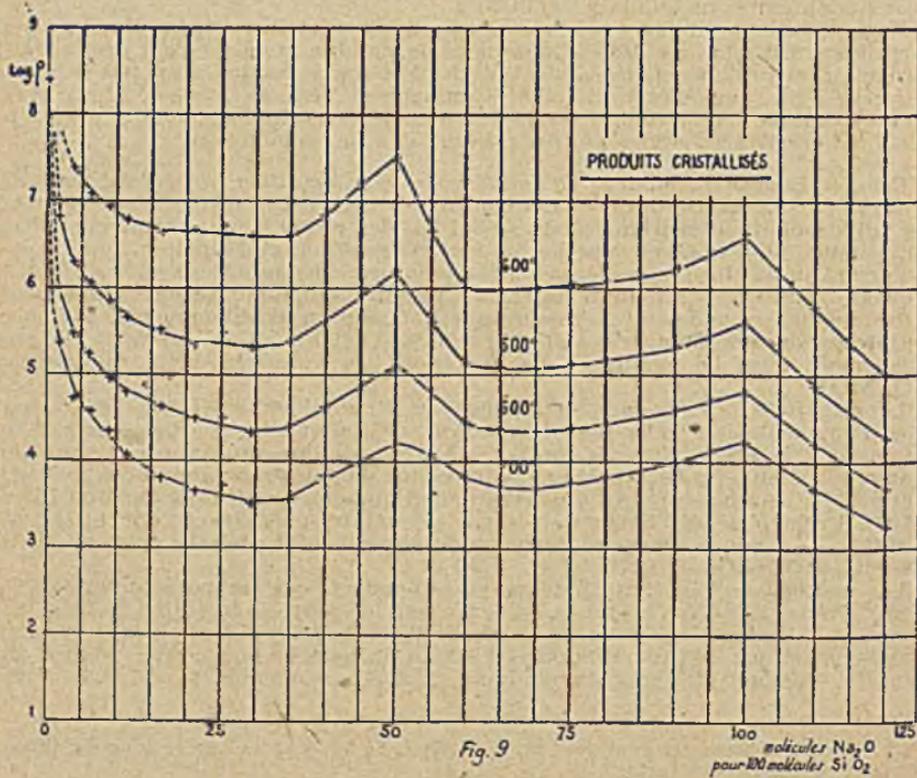
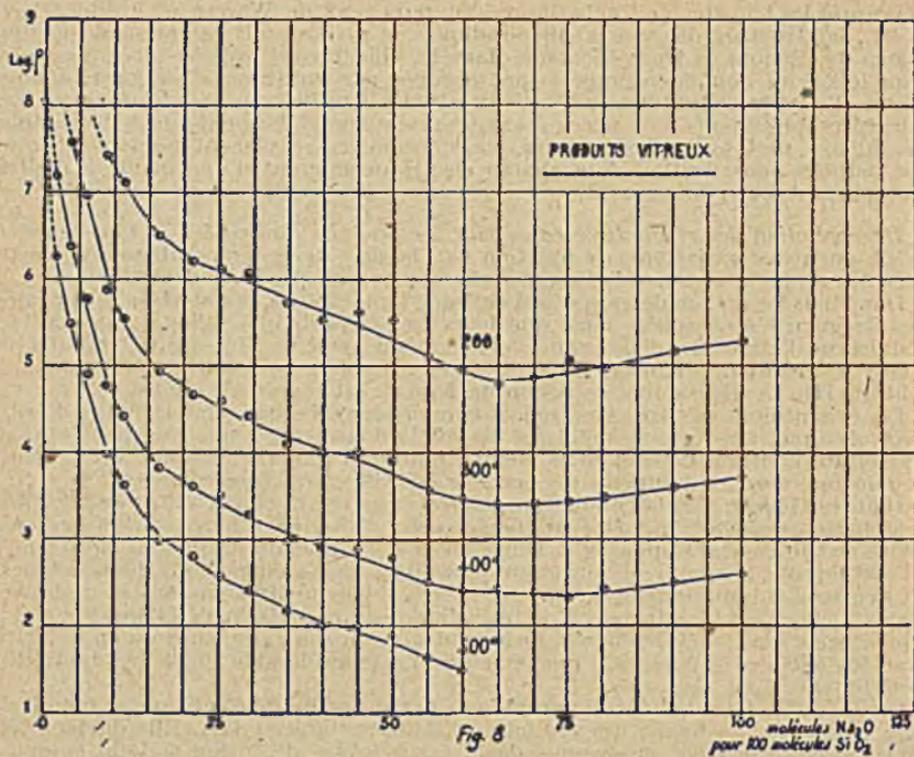
Comparaison de l'évolution, en fonction de la composition, de la résistivité des produits vitreux et cristallisés. — Les courbes isothermes des figures 8 et 9 donnent les variations du logarithme de la résistivité des produits vitreux et cristallisés du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$; en fonction de leur composition moléculaire.

Partant de la silice, considérons, à température constante, les verres de teneur croissante en oxyde de sodium (fig. 8). La résistivité diminue d'abord rapidement, puis de moins en moins vite à mesure que la teneur en alcali augmente, elle passe ensuite par un minimum très étalé (60 à $80 \text{ Na}_2\text{O-100 SiO}_2$) et se relève enfin très légèrement, dans les conditions de nos essais, au voisinage de la composition $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

La résistivité des produits dévitrifiés (fig. 9) diminue aussi très rapidement avec l'augmentation de la teneur en oxyde de sodium. La courbe passe par un minimum très étalé (20 à $35 \text{ Na}_2\text{O-100 SiO}_2$), puis présente ensuite un premier maximum ($2 \text{ SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$). Après une autre région de valeurs minima (60 à $80 \text{ Na}_2\text{O-100 SiO}_2$) la courbe se relève à nouveau et atteint un deuxième maximum ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$). Enfin pour des teneurs en oxyde de sodium plus élevées que $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ la résistivité diminue beaucoup, jusqu'au dernier échantillon étudié de composition $100 \text{ SiO}_2\text{-125 Na}_2\text{O}$.

Les maxima de résistivité obtenus correspondent aux composés définis (SiO_2 , $2 \text{ SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$) mis en évidence par les courbes de fusion (5, 23 et 24) (fig. 10). L'augmentation de la conductibilité électrique d'un composé défini (oxyde ou sel) par addition d'impuretés est un phénomène bien connu (Nernst, 28; Benrath, Tubandt et leurs collaborateurs, 29 à 33; Tammann et Vesl, 26; Joffé

(*) Résultats obtenus en analysant par la méthode de Fourier les bandes floues de diffraction aux rayons X des verres.



34; Rousseau, 35) (*). Les impuretés peuvent agir différemment suivant qu'il y a ou non formation de cristaux mixtes.

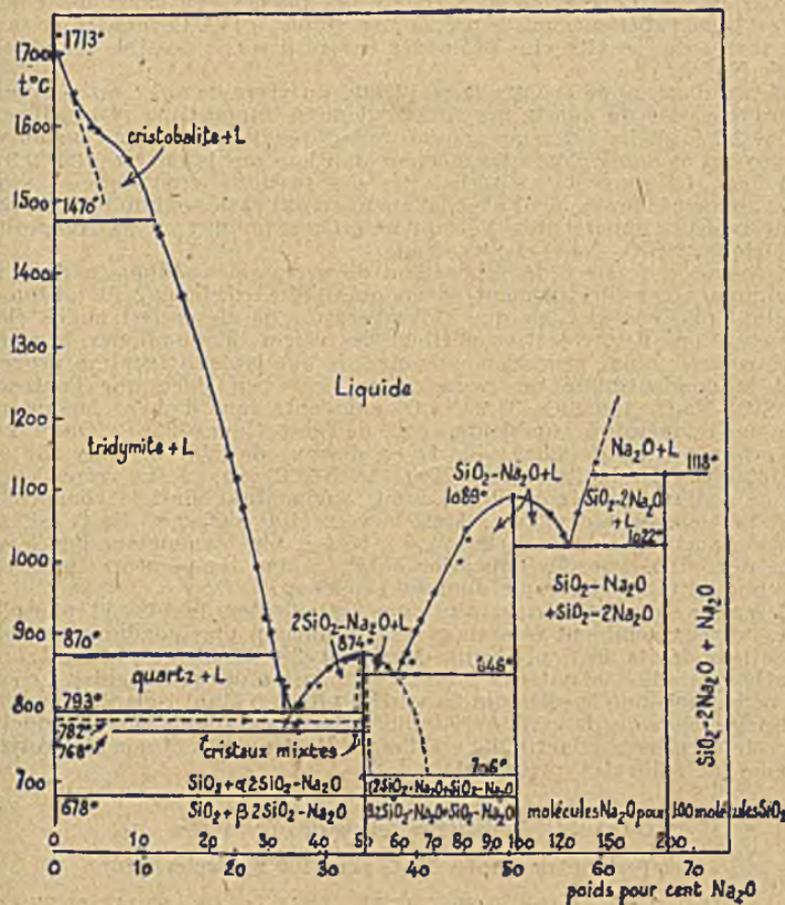


Fig. 10

Les eutectiques SiO_2 (quartz) — $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (100 SiO_2 -34,2 Na_2O) (**) et $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (100 SiO_2 -59,1 Na_2O) se situent dans les zones de résistivité minima. En outre, la composition (100 SiO_2 -120,32 Na_2O) du dernier échantillon, dont la résistivité est faible, est voisine de celle des eutectiques $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2\text{-2Na}_2\text{O}$ (100 SiO_2 -127,9 Na_2O) (Kracek, 23) ou $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ — $2\text{SiO}_2\text{-3Na}_2\text{O}$ (100 SiO_2 -116,0 Na_2O) (d'Ans et Löffler, 24). Les eutectiques se placent donc au voisinage des minima de résistivité, mais ces minima sont beaucoup moins nets que les maxima observés pour les composés définis.

Les divers accidents des courbes isothermes obtenues pour les produits cristallisés sont d'autant plus importants et accusés que la température est moins élevée. Ainsi le rapport de la résistivité du composé défini $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ à celle de l'eutectique $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ — $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, augmente rapidement lorsque la température diminue : 2,3 (700° C), 4,6 (600° C), 10 (500° C) et 34 (400° C) (***).

Les courbes relatives aux verres présentent aussi de légers accidents, correspondants à ceux beaucoup plus considérables observés pour les produits cristallisés.

(*) Voir aussi à ce sujet diverses publications antérieures de l'auteur (36 et 37).

(**) L'eutectique SiO_2 (tridymite) — $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ a lieu pour la composition 100 SiO_2 -38 Na_2O .

(***) Cependant aux températures proches de la fusion de l'eutectique (846° C) le phénomène inverse se produit (rapport 4,5 à 825° C et 2,0 à 800° C). En effet, la conductibilité de l'eutectique augmente beaucoup au voisinage de son point de fusion, tandis que la conductibilité du composé défini d'est pas affectée dans la même proportion, sa fusion se produisant à température plus élevée (tableau III).

Les résistivités obtenues pour les verres de composition $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ sont ainsi un peu supérieures à celles des verres voisins.

La résistivité des produits cristallisés varie plus rapidement avec la température que celle des verres. Le coefficient N (pente des parties rectilignes des courbes, fig. 2 à 7) est donc supérieur dans le premier cas (tableau IV). Cependant en faisant subir aux verres des recuits plus prolongés encore il serait possible d'augmenter la valeur de N (16).

En l'absence d'oxyde de sodium la résistivité du verre de silice est presque du même ordre que celle du quartz broyé et aggloméré (rapport des résistivités 700° , 8 fois, 1000° 3,2 fois). La différence est encore très réduite si on opère sur un verre de silice broyé et aggloméré dans les mêmes conditions que le quartz (700° 2,3 fois, 1000° 1,6 fois). Le rapport des résistivités des produits cristallisés et vitreux (tableau V) augmente rapidement avec la teneur en oxyde de sodium pour atteindre très vite des valeurs importantes. Le rapport est maximum pour les compositions stœchiométriques $2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

La dévitrification totale d'un échantillon de verre silico-sodique a donc pour effet de diminuer considérablement sa conductibilité électrique. Ce phénomène étant d'autant plus considérable que la température de mesure est moins élevée.

Dans le cas d'une dévitrification partielle des verres silico-sodiques, la conductibilité électrique diminue généralement à mesure que la dévitrification progresse. Cependant la conductibilité des verres plus riches en silice que l'eutectique $\text{SiO}_2 - 2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ($100\text{SiO}_2\text{-34,2Na}_2\text{O}$) augmente tout d'abord lorsqu'on les dévitrifie à une température supérieure à celle de l'eutectique (793°C). On provoque alors une cristallisation de silice (quartz en dessous de 870°C , tridymite entre 870°C et 1470°C , cristobalite entre 1470°C et 1710°C) (fig. 10). Le verre s'enrichit en oxyde de sodium, sa conductibilité croît, augmentant ainsi la conductibilité du produit partiellement dévitrifié. Ainsi le verre $100\text{SiO}_2\text{-3,82Na}_2\text{O}$ est, après dévitrification partielle à 850°C (fig. 2), 9 à 10 fois plus conducteur que le verre initial non dévitrifié. Par dévitrification totale à une température inférieure à 793°C la conductibilité électrique diminue beaucoup.

Les différents verres industriels, ainsi que les silicates, borates et phosphates métalliques vitreux semblent être en général beaucoup plus conducteurs que les produits de leur dévitrification. Shizuta-Moriyasu (38) signale ce phénomène pour les feldspaths cristallisés et vitreux (obtenus par fusion des précédents). Le soufre suit cette règle, mais non le sélénium, la variété vitreuse étant isolante à la température ordinaire, alors que la variété cristalline grise (« métallique ») est conductrice; toutefois cette dernière conductibilité est d'ordre électronique, et non électrolytique comme celles des silicates précédents.

TABLEAU I. Résistivités (ohms-cm) des verres

t°C	Composition (molécules Na ₂ O pour 100 molécules SiO ₂)										
	0	1,74	3,82	6,19	8,89	11,57	16,41	21,28	25,14	29,27	34,81
100											
150											
200					25.10 ^a	12.10 ^a	40.10 ^a	18.10 ^a	15.10 ^a	15.10 ^a	65.10 ^a
250					40.10 ^a	18.10 ^a	33.10 ^a	17.10 ^a	12.10 ^a	11.10 ^a	50.10 ^a
300			40.10 ^a	10.10 ^a	80.10 ^a	36.10 ^a	75.10 ^a	44.10 ^a	40.10 ^a	25.10 ^a	12.10 ^a
350	55.10 ^a	80.10 ^a	20.10 ^a	20 —	95.10 ^a	20 —	12 —	10 —	6.600	3.300	
400	16 —	22 —	60.10 ^a	65.10 ^a	28 —	6.300	4.000	3.200	1.900	1.000	
425						4.000	2.400	1.800	1.000	530	
450	50.10 ^a	80.10 ^a	20 —	23 —	10 —	2.500	1.600	1.200	700	360	
475						1.600	1.000	650	400	200	
500	18 —	30 —	85.10 ^a	10 —	4.000	1.000	630	360	250	130	
525						600	380	240	170	90	
550	50.10 ^a	72.10 ^a	12 —	38 —	4.200	1.900	400	280			
600	20 —	32 —	48.10 ^a	18 —	2.000	1.000					
650	10 —	16 —	25 —	8 —	1.200						
700	5 —	10 —									
	39,80	44,98	50,03	55,12	60,07	65,10	70,24	75,17	80,24	90,34	99,97
100				25.10 ^a	15.10 ^a	65.10 ^a	10.10 ^a	24.10 ^a	18.10 ^a	28.10 ^a	35.10 ^a
150	35.10 ^a	50.10 ^a	40.10 ^a	12.10 ^a	80.10 ^a	55.10 ^a	66.10 ^a	13.10 ^a	10.10 ^a	18.10 ^a	22.10 ^a
200	34.10 ^a	40.10 ^a	32.10 ^a	12.10 ^a	85.10 ^a	65.10 ^a	82.10 ^a	12.10 ^a	10.10 ^a	16.10 ^a	20.10 ^a
250	50.10 ^a	52.10 ^a	42.10 ^a	20.10 ^a	12 —	10 —	12 —	15.10 ^a	15.10 ^a	20.10 ^a	25.10 ^a
300	10 —	10 —	8.000	3.500	3.000	2.500	2.600	2.800	3.000	4.000	5.400
350	2.400	2.800	2.000	1.000	750	700	700	660	730	1.000	1.300
400	800	800	600	310	250	270	240	200	250	300	400
425	450	450	340	180	140	140	120	110	125	150	190
450	300	260	200	110	80	90	80	64	80	82	120
475	170	170	120	58	48	58	55	40	55	60	75
500	100	100	75	40	30						

TABLEAU II. Résistivités (ohms-cm) des produits cristallisés

°C	Composition (molécules Na ₂ O pour 100 molécules SiO ₂)											
	0	1,74	3,82	6,19	8,89	11,57	16,41	21,28	25,14	29,27	34,81	39,80
200												
250												
300												
350					40.10 ^a	30.10 ^a	20.10 ^a	20.10 ^a	34.10 ^a	25.10 ^a	23.10 ^a	45.10 ^a
400			20.10 ^a	12.10 ^a	80.10 ^a	62.10 ^a	40.10 ^a	40.10 ^a	62.10 ^a	40.10 ^a	35.10 ^a	65.10 ^a
450		20.10 ^a	65.10 ^a	30.10 ^a	24 —	15 —	11 —	90.10 ^a	11 —	18 —	10 —	14 —
500		70.10 ^a	20 —	11 —	70.10 ^a	40.10 ^a	32.10 ^a	26 —	30.10 ^a	45.10 ^a	23.10 ^a	40.10 ^a
550		25 —	72.10 ^a	38.10 ^a	25 —	15 —	12 —	82.10 ^a	92.10 ^a	65.10 ^a	74.10 ^a	12 —
600		10 —	28 —	18 —	10 —	60.10 ^a	45.10 ^a	31 —	32 —	21 —	23 —	40.10 ^a
625												
650		50.10 ^a	11 —	80.10 ^a	40.10 ^a	27 —	18 —	14 —	12 —	8.000	10 —	18 —
675			75.10 ^a	60 —	28 —	18 —	10 —	8.000	8.000	5.500	6.500	10 —
700	40.10 ^a	21 —	50 —	40 —	20 —	12 —	6.500	5.000	5.200	3.000	3.500	6.800
725		16 —	30 —	18 —	13 —	8.000	3.800	3.000	3.500	1.700	1.800	3.800
750	16 —	90.10 ^a	11 —	6.500	5.500	4.000	1.800	1.500	2.000	1.000	1.000	2.000
775		(40 —)	(5.500)	(2.500)	(2.000)	(1.200)	(500)	(300)	(400)	(200)	(200)	(400)
800	8 —								(30)	(10)		
	44,98	50,03	55,12	60,07	65,10	70,24	75,17	80,24	90,34	99,97	110,07	120,32
200											40.10 ^a	30.10 ^a
250											72.10 ^a	60.10 ^a
300											18 —	10 —
350			20.10 ^a	36.10 ^a	35.10 ^a	42.10 ^a	40.10 ^a	40.10 ^a	70.10 ^a	20.10 ^a	18 —	32.10 ^a
400	18.10 ^a	34.10 ^a	48.10 ^a	10 —	10 —	10 —	12 —	12 —	18 —	40.10 ^a	58.10 ^a	10 —
450	30.10 ^a	65.10 ^a	13 —	35.10 ^a	35.10 ^a	30.10 ^a	40.10 ^a	43.10 ^a	65.10 ^a	12 —	20 —	40.10 ^a
500	80.10 ^a	15 —	42.10 ^a	15 —	14 —	12 —	15 —	16 —	20 —	42.10 ^a	75.10 ^a	20 —
550	22 —	42.10 ^a	15 —	62.10 ^a	46.10 ^a	5.0.10 ^a	48.10 ^a	56.10 ^a	85.10 ^a	17 —	32 —	9.000
600	70.10 ^a	13 —	65.10 ^a	28 —	24 —	24 —	25 —	30 —	40 —	70.10 ^a	17 —	4.800
625	47 —	80.10 ^a										
650	28 —	46 —	30 —	15 —	13 —	12 —	13 —	14 —	20 —	30 —	9.000	3.800
675	18 —	30 —	20 —	12 —	9.500	8.300	9.000	10 —	14 —	23 —	6.500	2.100
700	9.500	16 —	12 —	7.000	5.200	5.000	5.500	7.000	10 —	17 —	5.000	1.700
725	5.500	9.500	7.000	3.800	3.500	3.100	3.600	4.500	7.000	13 —	4.000	1.300
750	3.000	5.500	4.000	2.200	2.100	1.800	2.400	3.000	4.800	9.000	3.000	1.000
775	640	3.200	2.200	1.400	1.400	1.200	1.500	1.600	3.200	6.500	2.000	650
800	(80)	1.800	1.200	900	750	640	900	800	1.600	5.000	1.100	300
825		900	650	200	300	250	300	300	480	3.800	300	21
850		320	(30)	(6)	(10)	(10)	(10)	(10)	(50)	2.500	200	16
875		(10)								2.000	170	14
900										1.400	140	12
925										900	120	11
950										630	100	9
975										460	63	6
1000										300	(16)	(2)
1025										200		
1050										100		
1075										30		
1100										(5)		

La conductibilité électrolytique des verres silico-sodiques et des produits cristallisés correspondants évolue en fonction de la température, d'une façon assez semblable à la conductibilité électronique de certains oxydes métalliques que l'auteur a étudié antérieurement (36 et 37). La loi de Rasch et Hinrichsen s'applique, dans les deux cas, dans de larges domaines de température.

- (1) G. GEHLHOFF et M. THOMAS, *Zell. tech. Physik*, 1925, 6, 544. — (2) M. FULDA, *Sprechsaal*, 1927, 60, 769, 789, 810, 831, 853. — (3) F. F. S. BRYSON, *J. Soc. Glass. Tech.*, 1927, 11, 331. — (4) R. SCHWARZ et J. HALBERSTADT, *Zeit. anorg. Chem.*, 1931, 193, 33. — (5) G. W. MOREY et N. L. BOWEN, *J. Phys. Chem.*, 1924, 28, 1167. — (6) J. CURIE, *Ann. Chim. et Phys.* (6), 1889, 18, 203. — (7) F. HORTON, *Phil. Mag.* (6), 1096, 11, 505. — (8) C. DÜLTER, *Zeit. anorg. Chem.*, 1910, 67, 387. — (9) R. B. SOSMAN, *The Properties of Silica*, New-York, 1927. — (10) K. BACKHAUS, *Elektrowarme*, 1938, 8, 261. — (11) E. RASCH et W. HINRISCHEN, *Zeit. Elektrochem.*, 1908, 14, 41. — (12) W. E. S. TURNER et F. WINKS, *J. Soc. Glass. Tech.*, 1930, 14, 110. — (13) B. C. SCHMID, A. N. FINN et J. C. YOUNG, *Bur. Stand. J. Research.*, 1934, 12, 421. — (14) G. W. MOREY, *Properties of glass*, New-York, 1938. — (15) M. O. SAMSON, *C. R. Acad. Sci.*, 1926, 183, 285. — (16) J. T. LITTLETON et W. L. WETMORE, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1936, 19, 243. — (17) D. M. ROBINSON, *Physics*, 1932, 2, 52. — (18) C. A. KRAUS et E. H. DARBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, 44, 2783. — (19) R. SCHWARZ et J. HALBERSTADT, *Zeit. anorg. Chem.*, 1932, 203, 365; 1933, 210, 286. — (20) W. H. ZACHARIASEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3841. — (21) B. E. WARREN, *Z. Kristall*, 1933, 88, 349; *J. Am. Ceram. Soc.*, 1934, 17, 249; *Chem. Rev.*, 1940, 26, 237. — (22) B. E. WARREN et A. D. LORING, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1935, 18, 269. — (23) F. C. KRA-

TABLEAU III.

Composition des produits cristallisés (molécules Na_2O pour 100 molécules SiO_2)	Phénomènes observés		Causes probables de ces phénomènes (Kracek, 23) (D'Ans et Löhner, 24)
	Début d'augmentation plus rapide de la conductibilité 1,74 à 21,28 Na_2O (moyenne 690° C) à 44,98 Na_2O (moyenne 700° C).	Augmentation très rapide de la conductibilité 1,74 à 21,28 Na_2O (moyenne 775° C) à 25,14 à 44,98 Na_2O (moyenne 785° C).	
1,74 à 44,98 Na_2O (3,82, fig. 2, 25,14, fig. 3)			Approche de la fusion de l'eutectique SiO_2 (quartz), — 2 SiO_2 - Na_2O (793° C).
50,03 Na_2O (fig. 4)	Changement de direction (log. en fonction $\frac{1}{T}$). (environ 685° C)	d° (820° C)	Transformation $\frac{2}{3} \rightarrow 1$ de 2 SiO_2 - Na_2O (678° C) ou formation d'une solution solide de Na_2O dans SiO_2 - Na_2O (706° C).
55,12 à 90,94 Na_2O (60,07, fig. 5)	(moyenne 680° C)	d° (860° C)	Approche de la fusion de 2 SiO_2 - Na_2O (874° C).
99,97 Na_2O (fig. 6)		d° (850° C)	Transformation $\frac{2}{3} \rightarrow 1$ de 2 SiO_2 - Na_2O (678° C) ou formation d'une solution solide de Na_2O dans 2 SiO_2 - Na_2O (706° C).
100,51 Na_2O (fig. 7)	Augmentation brusque de la conductibilité (800°-825° C).	d° (850° C)	Approche de la fusion de SiO_2 - Na_2O (846° C).
110,07 et 120,32 Na_2O (120,32, fig. 8)	(moyenne 790°-880° C)	d° (1070° C)	Transformation de petites quantités de SiO_2 - Na_2O (23) ? ou de 2 SiO_2 -3 Na_2O (24) ? ou formation d'une solution solide de Na_2O dans SiO_2 - Na_2O ?**.
		d° (1070° C)	Approche de la fusion de SiO_2 - Na_2O (1089° C).
		d° (1080° C)	Transformation de SiO_2 -2 Na_2O (23) ? ou de 2 SiO_2 -3 Na_2O (24) ? ou formation d'une solution solide de Na_2O dans SiO_2 - Na_2O ?**.
		d° (1070° C)	Approche de la fusion de SiO_2 -2 Na_2O (1089° C).
		d° (1070° C)	Transformation de SiO_2 -2 Na_2O (23) ? ou de 2 SiO_2 -3 Na_2O (24) ? ou formation d'une solution solide de Na_2O dans SiO_2 - Na_2O ?**.
		d° (1070° C)	Approche de la fusion de SiO_2 -2 Na_2O (1089° C).

(*) Au-dessus de 685° C on obtient encore une droite, mais plus inclinée que la première, le coefficient N étant plus grand (**). Ou encore recristallisation de certain constituant des échantillons (4).

TABLEAU IV.

Composition (molécules Na ₂ O pour 100 molécules SiO ₂)	N × 10 ⁻³ (produits vitreux)	N × 10 ⁻³ (produits cristallisés)
0	5,2	
1,74	4,9	5,5
3,82	4,3	5,7
6,19	4,3	5,4
8,89	4,2	5,8
11,57	4,3	5,8
16,41	4,3	5,9
21,28	4,1	6,0
25,14	4,2	6,6
29,27	4,4	6,6
34,81	4,3	6,5
39,80	4,2	6,5
44,98	4,3	6,9
50,03	4,4	7,2
55,12	4,2	5,5
60,07	4,0	4,6
65,10	3,8	4,7
70,24	3,9	4,9
75,17	4,3	4,9
80,24	4,1	4,8
90,34	4,2	4,9
99,97	4,2	5,2
100,51		5,2
110,07		4,7
120,82		3,9

TABLEAU V.

Composition (molécules Na ₂ O pour 100 molécules SiO ₂)	Rapport des résistivités des produits cristallisés et vitreux	
	400° C	500° C
0		
1,74		3,9
3,82		6,7
6,19	9,5	12,9
8,89	20	70
11,57	123	100
16,41	221	320
21,28	635	320
25,14	1.000	413
29,27	1.625	833
34,81	2.110	1.800
39,80	3.500	1.770
44,98	8.125	4.000
50,03	22.500	8.000
55,12	56.700	20.000
60,07	15.400	10.500
65,10	4.000	5.000
70,24	3.700	
75,17	4.170	
80,24	6.000	
90,34	4.800	
99,97	6.000	
	10.000	

CEK, *J. Phys. Chem.*, 1930, 34, 1583. — (24) J. D'ANS et J. LÖFFLER, *Zeit. anorg. Chem.*, 1930, 191, 12. — (25) HEVESY, *Zeit. physik. Chem.*, 1922, 101, 337. — (26) G. TAMMANN et G. VESL, *Zeit. anorg. Chem.*, 1926, 150, 355. — (27) A. SMEKAL, *Zeit. Elektrochem.*, 1928, 34, 472. — (28) W. NERNST, Thèse. — (29) A. BENRATH et C. TUBANDT, *Zeit. phys. Chem.*, 1908, 64, 693. — (30) A. BENRATH et J. WAINOFF, *Zeit. phys. Chem.*, 1911, 77, 257. — (31) A. BENRATH et H. TESCHE, *Zeit. phys. Chem.*, 1920, 98, 474. — (32) C. TUBANDT et E. LORENZ, *Zeit. phys. Chem.*, 1914, 87, 543. — (33) C. TUBANDT et H. REINHOLD, *Zeit. Elektrochem.*, 1923, 29, 313; 1925, 31, 84; *Zeit. anorg. Chem.*, 1927, 160, 222. — (34) JOFFÉ, 4^e Conseil inst. int^l phys. Solvay, 1927, p. 215. — (35) E. ROUSSEAU, Thèse, Lille, 1934. — (36) M. FOEX, *C. R. Acad. Sci.*, 1942, 214, 665; 1942, 215, 534; 1943, 216, 443. — (37) M. FOEX, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 6. — (38) SHIZUTA MORIYASU, *J. Japan Ceram. Assoc.*, 1937, 45, 149.

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

N° 75. — Estérification nitrique et nitration d'amino-alcools;
par Jacques BARBIÈRE (2.2.44).

Le présent travail porte, d'une part, sur l'estérification nitrique d'amino-alcools dans la série acyclique à fonction alcool primaire (dérivés de l'amino-éthanol) et à fonction secondaire et même tertiaire, et, d'autre part, dans la série aromatique, sur l'action de l'acide nitrique sur les benzyl-, phényléthyl- et phénylpropylamino-éthanol. Dans ces derniers amino-alcools la fonction alcool est estérifiée par l'acide nitrique mais le noyau lui-même est nitré. Les proportions respectives des isomères meta' ou para-nitrés ainsi obtenus dépendent de la place dans l'amino-alcool de la fonction aminée par rapport au noyau aromatique.

Les essais de nitration déjà effectués sur l'éphédrine ont été complétés et ont montré que non seulement un reste nitré se fixait sur le noyau mais que la fonction alcoylée était estérifiée par l'acide nitrique.

La même étude a été faite pour les isomères de l'éphédrine, de la pseudo-éphédrine et de l'iséphédrine.

Nous avons étudié l'action de l'acide nitrique sur un certain nombre d'amino-alcools appartenant à la série acyclique et aromatique (1).

Nous donnerons ici les résultats principaux obtenus au cours de cette étude.

Dans la série acyclique nous avons préparé des esters nitriques d'amino-alcools dérivés de l'amino-éthanol par substitution à l'hydrogène de la fonction amine d'un radical gras de poids moléculaire croissant (méthyl, éthyl, propyl, butyl, isobutyl, isoamyl, cyclohexyl).

La méthode de préparation de ces esters est celle qui a été utilisée pour la préparation de l'ester nitrique du nitrate de monoéthanolamine (2): action d'un excès d'acide nitrique très concentré (au moins 97 0/0) sur le nitrate de l'aminoalcool, à — 5° environ en agitant. Après avoir distillé sous pression réduite l'excès d'acide nitrique on précipite le mélange réactionnel dans l'éther refroidi à — 10°. On obtient ainsi une masse cristalline blanche que l'on essore, lave à l'éther et recristallise dans un solvant approprié (alcools éthylique, propylique, butylique ou cétones, acétone, méthyl-éthyl-cétone).

Les nitrates d'esters nitriques obtenus de formule générale $R NH CH_2 CH_2 ONO_2$, NO_2H ($R =$ radical alkyl) traités par le carbonate de soude en présence d'éther libèrent la base nitrée qui n'est en général pas stable, et se décompose en donnant une masse résineuse et des vapeurs nitreuses. Cette instabilité est due vraisemblablement à la proximité des fonctions amine et ester nitrique dans la molécule.

L'ester nitrique du nitrate de diméthyl-aminoéthanol (CH_3), $N CH_2 CH_2 ONO_2$, NO_2H était particulièrement intéressant à préparer car on obtient par cette voie facilement l'iodhydrate de la *choline nitrée* (CH_3), $NI-CH_2 CH_2 ONO_2$, que l'on peut transformer en chloraurate ou platinate, sels déjà décrits dans la littérature mais obtenus d'une manière beaucoup moins simple (3) (4).

Dans la *série aromatique* nous avons spécialement étudié l'action de l'acide nitrique sur les benzyl, phényl-éthyl et phényl-propyl-aminoéthanol, dans lesquels la fonction aminée est séparée du noyau aromatique respectivement par un, deux, trois atomes de carbone.

La nitration de ces corps permet d'introduire l'azote dans la molécule sous 3 formes: nitrate, ester nitrique, dérivé nitré dans le noyau aromatique, et l'on pouvait se demander si la position ortho, para ou meta occupée par le dérivé nitré dans le noyau dépendait du nombre d'atomes de carbone de la chaîne latérale séparant la fonction amine du noyau aromatique.

Nous avons été guidés dans ces recherches par les travaux de Ingold et de ses collaborateurs sur la détermination des proportions d'isomères meta et para nitrés obtenus dans la nitration de la benzylamine, phényléthylamine, phényl-propylamine (5) (6); ces proportions sont les suivantes:

	dérivé meta	dérivé para
	0/0	0/0
Benzylamine	49	43
Phényléthylamine	13	64
Phénylpropylamine	3	73

Plus le nombre d'atomes de carbone séparant le noyau aromatique de l'azote de la fonction amine est grand, plus est élevée la proportion d'isomère para.

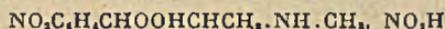
Nous avons retrouvé des résultats du même ordre pour les benzylamino-éthanol et phényléthylamino-éthanol dont nous avons donné les premiers résultats d'essais de nitration dans un précédent mémoire (7).

La proportion d'isomère para, déterminée par oxydation des dérivés nitrés en acides nitrobenzoïques a été trouvée de 42 0/0 pour le benzyl-amino-éthanol et 65 0/0 pour le phényléthylamino-éthanol.

Cette oxydation est assez difficile et délicate et le rendement de l'oxydation, de l'ordre de 70 0/0, est inférieur à celui obtenu par les auteurs précités dans l'oxydation des dérivés nitrés des benzyl et phényléthylamine.

Nous avons étudié, d'autre part, la nitration de l'éphédrine et de ses isomères, pseudo-éphédrine et isoéphédrine.

Les premiers essais de nitration de l'éphédrine et de la pseudo-éphédrine ont fait l'objet de brevets pris sur la Société Merck (8). Ces brevets mentionnent l'obtention du 4'-nitro-phényl-1-oxy-1-méthylamino-2 propane nitrate :



Nous avons pensé qu'il y avait lieu de compléter ces résultats.

Partant de l'éphédrine ou de la pseudo-éphédrine, et employant un bain de nitration plus concentré que Merck nous avons non seulement nitré dans le noyau en para, mais aussi estérifié la fonction alcool.

On pouvait se demander si les deux produits de nitration ainsi obtenus avec les deux isomères étaient différents. On sait en effet que l'éphédrine se transforme assez facilement en pseudo-éphédrine: en acétylant le chlorhydrate d'éphédrine et le chlorhydrate de pseudo-éphédrine, on obtient un seul et unique composé (9).

Le même phénomène se produirait-il lorsqu'on estérifierait par l'acide nitrique la fonction alcool de l'éphédrine et de la pseudo-éphédrine?

Les produits que nous avons obtenus sont, après recristallisation dans l'alcool absolu, d'apparence très voisine: ce sont des cristaux prismatiques légèrement colorés en jaune que l'on ne peut identifier par un point de fusion car ces esters nitriques se décomposent avant de fondre.

Pour décider si nous étions en présence de deux corps identiques ou différents, nous avons traité chacun d'eux par la soude normale en quantité calculée pour neutraliser le nitrate et saponifier l'ester nitrique.

Si les deux produits en question avaient été identiques, nous aurions dû obtenir par le traitement à la soude la même base: 4'-nitro-phényl-1-oxy-1-méthylamino-2-propane décrite par Merck pour la para nitro-éphédrine (F. 105°-107°).

Il n'en a pas été ainsi. Nous avons effectivement retrouvé cette dernière base en saponifiant le nitrate de l'ester nitrique de la para-nitro-éphédrine; mais le traitement dans les mêmes conditions de l'ester nitrique du nitrate de para-nitro-pseudo-éphédrine a donné un produit différent (F. 122°) ne présentant pas de caractère basique, et qui semblerait résulter de l'interaction des fonctions $-\text{CHONO}_2$ et $-\text{NHCH}_3$ de la molécule lorsque le nitrate a été neutralisé par la soude.

Cette hypothèse trouverait sa confirmation dans le fait qu'une telle interaction doit être plus facile avec la pseudo-éphédrine qu'avec l'éphédrine, si l'on admet avec Emde et Spaenhauer (10) et Manske et Johnson (11) que les fonctions oxydriques et aminées sont voisines dans la pseudo-éphédrine.

La nitration de l'iso-éphédrine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNHCH}_2\text{CHOHCH}_3$, isomère de position de l'éphédrine nous conduit au nitrate de l'ester nitrique de la meta nitro isoéphédrine: $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHNHCH}_2\text{CHONO}_2\text{CH}_3$, NO_2H . La position de NO_2 dans le noyau a été fixée (3) par oxydation du produit au moyen du permanganate.

On a vu que la nitration de l'éphédrine nous avait au contraire conduit à isoler le dérivé para-nitré.

On retrouve ainsi les résultats obtenus pour la nitration des benzyl et phényl-éthyl-amino-éthanoïls. Dans l'isoéphédrine l'azote est fixé sur le premier atome de carbone de la chaîne: la nitration s'effectuera principalement en meta comme pour le benzylaminoéthanol; dans l'éphédrine, l'azote est fixé sur le second atome de carbone de la chaîne: la nitration s'effectuera surtout en para (cas du phényl-éthylaminoéthanol).

L'ensemble de ce travail a été effectué à l'Institut Pasteur, dans le Laboratoire de Chimie Thérapeutique sous la direction de M. Ernest Fourneau.

Nous remercions M. Daniel Bovet d'avoir bien voulu effectuer les essais physiologiques sur les produits que nous avons préparés. Ces essais ont permis de montrer que les esters nitriques d'amino-alcools étaient doués de propriétés pharmacodynamiques intéressantes qui seront publiées dans un autre mémoire.

Nous adressons en terminant nos remerciements affectueux à M. Roger Maréchal dont l'aide et le dévouement nous ont été si précieux pendant l'exécution de tout ce travail.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Nitration d'alkyl amino-alcools.

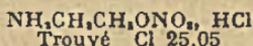
Mono éthanolamine nitrate, ester nitrique: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$, NO_2H .
Cristaux blancs nacrés (2) F = 103° (alcool absolu).

La base libre $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$, a été obtenue en agitant le nitrate avec du carbonate de soude en excès en présence d'un peu d'eau et d'éther.

On évapore ensuite l'éther avec précaution sous vide : il reste une huile légèrement jaune qui, placée sous dessiccateur, se trouble peu à peu en s'épaississant et donnant une masse résineuse, très soluble dans l'eau.

La base libre n'est donc pas stable.

La solution éthérée de la base traitée par l'acide chlorhydrique en solution dans l'éther donne des cristaux blancs de chlorhydrate :



(alcool absolu) T : 115°
Calculé 24,91

Benzoylamino éthanol, ester nitrique : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$, (*).

Ce dérivé a été obtenu en faisant réagir molécule à molécule le chlorure de benzoyle et le nitrate de l'amino-éthanol-ester nitrique, en présence de soude suivant la technique de Shotten Baumann.

Le produit cristallise lorsque la presque totalité du chlorure de benzoyle a été ajoutée. On essore, lave à l'eau et fait recristalliser dans l'alcool dilué.

Cristaux blancs F = 71°.

Trouvé N 18,25 Calculé N 13,33

Diéthanolamine nitrate, ester nitrique : $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2)_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs nacrés F = 127° (alcool absolu) : (bain de mercure).

Triéthanolamine nitrate, ester nitrique : $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs F = 74° (méthanol) (bain de mercure) suivi de décomposition.

Ainsi que le signale le brevet anglais de la Nobel, ce sel est immédiatement hydrolysé dans l'eau.

On peut faire ainsi un dosage presque quantitatif en titrant l'acide nitrique immédiatement libéré.

La base précipite sous la forme d'une huile que l'on peut extraire à l'éther. C'est un produit peu stable qui se décompose par chauffage avec l'émission de vapeurs nitreuses.

Méthyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique : $\text{CH}_3\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs F = 71° (méthyléthylcétone) : (petit tube).

Trouvé N 22,58 Calculé 22,95

Éthyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs F = 68° (méthyléthylcétone) (petit tube).

Trouvé N 21,15 Calculé N 21,30

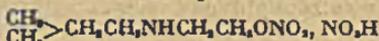
Propyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique : $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs hygroscopiques. F = 77° (alcool + éther) : (petit tube).

Butyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique : $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

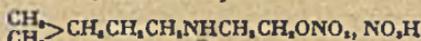
F = 104° (alcool + éther) (petit tube), hygroscopique.

Isobutyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique :



Cristaux prismatiques blancs. F = 190° (alcool absolu) (bain de mercure), décomposition instantanée.

Isoamyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique :



On obtient un produit blanc cristallin très hygroscopique que l'on ne peut faire recristalliser. F = 97° (petit tube).

Trouvé N 17,11 Calculé N 17,57

Cyclohexyl aminoéthanol nitrate : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs F = 118°-120° (alcool absolu) (bain de mercure).

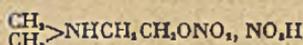
Cyclohexyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Obtenu à partir du précédent.

Cristaux blancs feutrés F = 135° (alcool butylique) (bain de mercure).

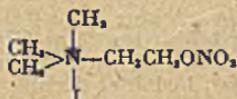
Trouvé N 16,45 Calculé N 16,73

(*) Pour la commodité de la nomenclature et de la mise en fiche nous avons préféré cette manière de désigner les corps plutôt que d'écrire nitrate de l'ester nitrique d'amino-alcool.

Diméthyl aminoéthanol nitrate, ester nitrique :

Prismes F = 63° (alcool absolu) (petit tube).

Trouvé N 21,07 Calculé N 21,31

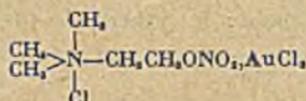
Iodométhylate de diméthylaminoéthanol, ester nitrique.

(Iodure de nitrocholine)

On a préparé ce corps par action de l'éthylate de sodium sur le nitrate de l'ester nitrique de l'aminoéthanol en solution alcoolique. Après filtration du nitrate de soude, on ajoute l'iodure de méthyle en quantité juste suffisante. Après une nuit il précipite au sein de la solution alcoolique des aiguilles que l'on fait recristalliser dans l'alcool absolu.

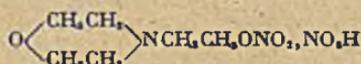
F = 168°-170°.

Trouvé 45,45 Calculé 45,97

Chloroaurate :

On a préparé ce corps très facilement à partir de l'iodométhylate précédent que l'on a traité par le chlorure d'argent, puis par le chlorure d'or. Déjà décrit par Schmidt et Wagner (4).

F. 133°.

Oxyéthyl morpholine nitrate, ester nitrique.

Cristaux blancs F = 97° (alcool absolu) (bain de mercure).

Trouvé N 17,5 Calculé N 17,57

Amino-1-propanol-2-nitrate, ester nitrique : $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHONO}_2, \text{CH}_2\text{NO}_2\text{H}$.

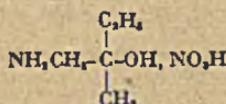
Cristaux blancs F = 94° (alcool absolu) (petit tube).

Trouvé N 22,65 Calculé N 22,95

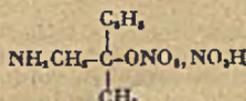
Amino-1-propanediol $\frac{1}{2}$ nitrate, esters nitriques : $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHONO}_2, \text{CH}_2\text{ONO}_2, \text{NO}_2\text{H}$.

Cristaux blancs F = 90° (alcool butylique) (bain de mercure).

Trouvé N 22,23 Calculé N 22,95

Amino-1 méthyl-2 butanol-2 nitrate.

Cristaux blancs F = 45° (petit tube).

Amino-1 méthyl-2 butanol-3 nitrate, ester nitrique.

Cristaux blancs très hygroscopiques que je n'ai pu faire recristalliser.

J'ai libéré la base par le carbonate de soude extrait à l'éther et fait le chlorhydrate par addition d'éther saturé d'acide chlorhydrique.

On obtient ainsi des cristaux blancs. F = 115° (alcool + éther) (bain de mercure).

Dosage :

Trouvé Cl	19,33	Calculé Cl	19,21
Trouvé N	15,15	Calculé N	15,17

II. — Nitration d'aryl allyl amino-alcools.

A. — Nitration du benzylamino-éthanol.

Nous avons montré (7) que l'action de l'acide nitrique à 99 0/0 sur le nitrate de benzylamino-éthanol conduisait, après recristallisation dans l'eau chaude du produit brut au méta nitro benzylaminoéthanol nitrate, ester nitrique : NO_2 , (3) $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$, $\text{NO}_2\text{H F}$. (205°, fusion et décomposition instantanée).

Par analogie avec ce qu'on obtient pour la benzylamine, il était vraisemblable de penser que le produit brut de nitration était un mélange des isomères ortho, para, méta.

Nous avons préparé séparément chacun de ces isomères en partant des *nitro-benzylamino-éthanol*s, obtenus en mélangeant 1 molécule de nitro-chlorure de benzyle (ortho, méta ou para) avec trois molécules de monoéthanolamine. La réaction est très exothermique, après refroidissement on alcalinise, on extrait la base libérée à l'éther, on chasse l'éther et on purifie la base par recristallisation dans un solvant approprié.

Ortho nitro benzylamino-éthanol : F. (éther) 45°-46°.

Chlorhydrate F (alcool)	162°
Nitrate F (alcool absolu)	140°

aiguilles jaunes.

Para nitro benzylamino-éthanol : F. (benzène) 82°.

Chlorhydrate F (alcool absolu)	141°
Nitrate F (alcool absolu)	130°

aiguilles jaune clair.

Méta nitro benzylamino-éthanol :

Base F (benzène)	76°
Nitrate F (alcool)	145°-146°

*Esters nitriques des nitro benzylamino-éthanol*s :

A. — Nitrate de nitro benzylamino-éthanol	$\frac{1}{100}$ mol	2,6
B. — Acide nitrique à 100 0/0	$\frac{5}{100}$ mol	3,15

On verse A dans B par petites fractions en agitant mécaniquement, la température restant au-dessous de -5° ; on verse le produit de la réaction sur un peu de gâche broyée, un produit blanc précipite.

Ortho nitro benzylamino-éthanol nitrate, ester-nitrique :

Prismes F (alcool absolu)	116°.
---------------------------	-------

Solubilité dans l'eau à 20° : 4,7 0/0.

Para nitro benzylamino-éthanol, nitrate-ester nitrique :

Aiguilles fines : F (alcool)	180° (fusion et décomposition instantanée au bain de mercure).
------------------------------	--

Solubilité dans l'eau à 20° : 0,85 0/0.

Méta nitro benzylamino-éthanol, nitrate, ester nitrique :

Prismes blancs (eau) F :	205° (fusion et décomposition instantanée au bain de mercure).
--------------------------	--

Solubilité dans l'eau à 20° : 0,27 0/0.

On a déterminé pour les trois isomères ortho, para, méta, l'absorption dans l'ultra-violet. Les courbes qui représentent en fonction de la fréquence le logarithme de l'absorption moléculaire sont très voisines, la position de NO_2 dans le noyau n'a qu'une faible influence sur l'absorption.

Identification du produit brut de nitration du benzylaminoéthanol. — A l'aide des caractéristiques que nous avons données pour les nitrobenzylaminoéthanol, nitrate-esters nitriques, nous avons pu identifier dans le produit brut de nitration du benzylaminoéthanol deux des isomères que l'on pouvait vraisemblablement supposer y exister, les méta et para nitrobenzylamino-éthanol nitrate-esters

nitriques. En dissolvant en effet dans l'eau à l'ébullition le produit brut de nitration, on a obtenu après deux recristallisations de beaux cristaux blancs prismatiques F. 205° (fusion et décomposition instantanée au bain de mercure). L'oxydation de ce produit par le permanganate de potassium en solution alcaline a donné l'acide métanitrobenzoïque :

F. 136°-138° (mélange avec l'acide méta nitrobenzoïque pur : pas d'abaissement du point de fusion).

L'isomère para étant plus soluble dans l'eau que le méta les eaux mères de recristallisation du méta nitrobenzylamino-éthanol nitrate-ester nitrique, concentrées, ont laissé déposer des cristaux de plus en plus riches en isomères para, qui par recristallisation dans l'alcool ont donné finalement des aiguilles crème.

F. 180° (décomposition et fusion instantanée au bain de mercure).

L'oxydation par le permanganate de potasse alcalin a donné l'acide paranitrobenzoïque :

F. 232° (mélange avec l'acide paranitrobenzoïque pur : pas d'abaissement du point de fusion).

Détermination de la proportion d'isomères para et méta. — Nous avons transformé 2 g de produit brut de nitration en acides nitrobenzoïques par oxydation au moyen d'acide nitrique dilué ($d = 1,16$).

Après 12 heures d'ébullition, il se dépose par refroidissement des cristaux d'acide nitrobenzoïque que l'on sépare. Le filtrat est extrait à l'éther, l'extraction étherée lavée à l'eau carbonatée. Les eaux alcalines sont ensuite acidifiées par l'acide chlorhydrique, puis on extrait les eaux acides à l'éther, trois fois. L'éther séché et évaporé laisse comme résidu une nouvelle portion du produit d'oxydation.

La séparation des acides para et méta nitrobenzoïques a été effectuée suivant la technique donnée par Baker et Ingold (12) en utilisant :

Les différences de solubilité des acides ortho, méta et para nitrobenzoïques dans le chloroforme ;

Les différences de solubilité des sels de baryum des acides ortho, méta et para nitrobenzoïques dans l'eau.

Le mélange des acides nitrobenzoïques provenant de l'oxydation de 2 g de produit est trituré à 20° avec 15 g de chloroforme. La partie insoluble après trituration est constituée par de l'acide para nitrobenzoïque pratiquement pur.

L'extrait chloroformique est évaporé dans le vide et le résidu, dissous dans 150 cm³ d'eau est neutralisé exactement par une solution décimormale de baryte en présence de phénolphthaléine comme indicateur.

La solution des sels de baryum obtenue est concentrée jusqu'à faible volume (5 cm³) de sorte que le sel de baryum de l'acide méta nitrobenzoïque précipite et que le sel de baryum de l'acide ortho reste en solution.

Le précipité de sel de baryum de l'acide méta est filtré, lavé à l'alcool et l'éther, puis transformé en acide méta nitrobenzoïque par action d'acide chlorhydrique dilué. La solution chlorhydrique est extraite à l'éther. On sèche et on concentre l'éther qui abandonne l'acide méta nitrobenzoïque cherché.

En utilisant cette méthode, nous avons d'abord préparé un mélange synthétique 50/50 de méta et para nitro benzylaminoéthanol nitrates esters nitriques purs. 2 g ont donné par oxydation, avec un rendement de 70 0/0 des quantités égales (0,55 g) d'acide méta et para nitrobenzoïque. Cette expérience prouve que l'oxydation n'est pas sélective et qu'elle permet de retrouver les proportions d'isomères existant dans le mélange initial.

Appliquant alors la méthode à 2 g de produit brut de nitration nous avons obtenu, par oxydation (*), avec un rendement de l'ordre de 70 0/0, un mélange d'acides nitrobenzoïques à partir duquel nous avons isolé :

42 0/0 d'isomère para.
49 0/0 d'isomère méta.

B. — Nitration du benzylamino-diéthanol.*

Nous avons signalé dans un précédent mémoire (7) que l'action de l'acide nitrique à 36° B sur le benzylamino diéthanol, en vue de la préparation du nitrate de ce corps ne conduisait pas à un produit cristallisé, mais à une huile. La même conclusion avait été donnée pour le nitrobenzylamino-éthanol, nitrate ester nitrique.

Nous avons repris ce dernier essai dans les conditions suivantes :

Benzylamino diéthanol 1/20 mol..... 10 g
NO₂H à 100 5 × 2/10 mol 63 g

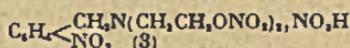
(*) L'oxydation par le permanganate alcalin que nous avons aussi essayée dans ce cas ne nous a pas donnée de bons résultats : elle était irrégulière et se faisait avec de mauvais rendements.

Nitration effectuée à -10° — 15° . Après introduction totale du benzylamino éthanol, on laisse remonter la température à 0° puis on verse sur l'eau glacée. On obtient une masse pâteuse. On décante l'eau, lave rapidement car le produit s'hydrolyse facilement, puis on reprend par l'alcool la masse pâteuse qui cristallise.

F = 104° (alcool) (petit tube) décomposition.

Trouvé N 17,91 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_{11}N_3$ 17,81

L'oxydation au permanganate conduit à l'acide méta nitro benzoïque. Le corps obtenu correspond donc à la formule :



Nous avons préparé d'ailleurs par une autre voie ce composé, ainsi que ses isomères ortho et para en faisant agir l'acide nitrique sur les méta, ortho et para nitrobenzylamino-diéthanol.

Ortho nitro benzylaminodiéthanol.

A. — Ortho nitro chlorure de benzyle $\frac{1}{10}$ mol..... 17,1 g
 B. — Diéthanolamine $\frac{3}{10}$ mol 31,5 g

On verse B dans A; la réaction est beaucoup moins exothermique avec la diéthanolamine qu'avec la monoéthanolamine. On porte 3 heures au bain-marie; après refroidissement, et lavage à l'eau, on obtient une huile qui cristallise par grattage.

F = 61° (eau ou benzène chaud).

Trouvé N 11,70 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_3$ 11,7

Chlorhydrate plaquettes F = 192° (alcool)

Nitrate F = 156° – 157° (alcool)

Orthonitro benzylamino diéthanol, nitrate, ester nitrique. — Par action d'acide nitrique concentré à basse température (-10°) sur le nitrate précédent, et précipitation dans l'eau glacée du produit de la réaction :

Trouvé N 17,69 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_{11}N_3$ 17,81

Ce produit s'hydrolyse rapidement dans l'eau avec mise en liberté d'acide nitrique.

Paranitro benzylamino diéthanol. — Même mode opératoire que pour le dérivé ortho.

Le produit brut obtenu F = 72° est transformé en chlorhydrate F = 123° – 124° à partir duquel on régénère la base que l'on fait recristalliser dans le benzène F = 76°

L'action de l'acide nitrique à 36° B en vue d'obtenir le nitrate, et de l'acide nitrique à 100 0/0 pour obtenir l'ester nitrique n'a pas permis d'obtenir de produit cristallisé.

Méta nitro benzylamino diéthanol. — Même mode opératoire que pour le dérivé ortho F = 70° (benzène). Chlorhydrate F = 158° (alcool à 95°) (petit tube).

Nitrate, ester nitrique. — Le produit résultant de l'action sur la base précédente de l'acide nitrique concentré à basse température donne par précipitation dans l'eau glacée un produit blanc, facilement hydrolysable que l'on peut recristalliser dans l'alcool à 95° .

F = 104° (petit tube) (décomposition).

Trouvé N 17,63 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_{11}N_3$ 17,81

Ce produit est identique à celui isolé dans la nitration directe du benzylamino-diéthanol.

C. — Nitration du phényléthylaminoéthanol.

Le phényléthylaminoéthanol a été préparé par action de la phényléthylamine sur la chlorhydrine du glycol (13). Nous l'avions obtenu en condensant des quantités équimoléculaires de chlorure de β -phényléthyle et de monoéthanolamine (7).

Nous avons amélioré le rendement en employant un excès de monoéthanolamine :

A. — Chlorure de β -phényléthyle $\frac{1}{10}$ mol..... 13 g
 B. — Monoéthanolamine $\frac{3}{10}$ mol 18,3 g

On verse en une seule fois la totalité de B dans A; contrairement à ce qu'on a observé pour la préparation du benzylaminoéthanol il n'y a pas élévation de température. On agite et facilite la miscibilité en ajoutant un peu d'alcool (15 cm³), puis on porte à l'ébullition au reflux pendant 8 heures. On évapore l'alcool sous vide, on acidifie par ClH à 10 0/0, on extrait à l'éther. L'extrait éthéré, séché et concentré laisse un très faible résidu de chlorure de β -phényléthyle: 0,3 g.

La solution acide concentrée et alcalinisée au tournesol jusqu'à neutralité par la soude à 36° B est extraite au chloroforme, en présence de CO₂Na₂.

L'extrait chloroformique séché et concentré laisse une huile qui est distillée. Après une faible tête on obtient le phényléthylaminoéthanol:

Eb₁₁ = 168°-170° Rendement: 70 0/0.
n_D²⁰ = 1,535 d₁₁ = 1,038

Nous avons identifié (7) par nitration de ce produit au moyen d'acide nitrique à 99-100 0/0 le paranitrophényléthyl aminoéthanol, nitrate-ester nitrique. F. (alcool absolu) 135°.

Nous avons cherché la proportion de cet isomère existant dans le produit brut de nitration, tel qu'il est obtenu par précipitation dans l'eau de la solution acide, avant toute recrystallisation.

A cet effet on a oxydé exactement dans les mêmes conditions le produit brut et le para nitro-phényléthyl aminoéthanol-nitrate-ester nitrique pur obtenu plus loin et en faisant le rapport des poids d'acide paranitrobenzoïque obtenus.

L'oxydation a été faite au moyen de permanganate de potassium en solution alcaline: suivant la technique de Holleman (14) et Gosshanhart et Ingold (6).

1 g de produit à oxyder est dissous dans 100 cm³ d'eau additionnée de 3 cm³ de soude à 10 0/0. On porte à ébullition pendant 8 heures en ajoutant petit à petit par fraction de 15 cm³, 150 cm³ d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à 3 0/0.

On attendait entre chaque addition de 15 cm³ de solution de permanganate que la coloration pourpre ait disparu.

On a ainsi trouvé 65 0/0 d'isomère para pur dans le produit brut de nitration.

Nitration du phényléthylamino-diéthanol. — Le phényléthylaminodiéthanol a été obtenu de la même manière que le phényléthylaminoéthanol: condensation de 1 molécule de chlorure de β -phényléthyle avec 3 molécules de diéthanolamine:

Eb₁₁ = 225° Rendement 62 0/0.
n_D¹⁸: 1,532 d₁₁: 1,077

Par action de l'acide nitrique à 100 0/0 dans les conditions habituelles, sur ce composé on a cherché à obtenir le nitrate de l'ester nitrique du nitrophényléthylaminodiéthanol. On n'a obtenu en précipitant dans l'eau le produit de la nitration qu'une huile qui est probablement la base nitrée, résultant de l'hydrolyse du nitrate.

Para nitro phényl-éthyl-amino-éthanol. — Obtenu par action de 1 molécule de para nitro chlorure de β -phényléthyle sur 3 molécules de monoéthanolamine, dans les mêmes conditions que celles employées à partir de nitrochlorure de benzyle et monoéthanolamine pour la préparation des nitrobenzylamino-éthanol.

F = 68° (benzène).

Chlorhydrate F = 154°-155° (alcool absolu)
Nitrate F = 102°-103° (alcool absolu)

Para nitro phényl-éthyl-amino-éthanol, nitrate, ester nitrique. — Action de l'acide nitrique concentré sur le nitrate précédent.

F = 135° (alcool absolu).

Nous avons vu plus haut qu'on l'isolait dans la nitration directe du phényléthylaminoéthanol.

Ortho nitro-phényl-éthyl-amino-éthanol. — On part de l'ortho nitro chlorure de β -phényléthyle (1 molécule) et de monoéthanolamine (3 molécules).

On transforme la base en chlorhydrate par l'acide chlorhydrique dilué. Par concentration et reprise à l'alcool on isole des cristaux F = 111°-112° (méthyl-éthyl-cétone).

Dosage: Trouvé Cl 14,41 Calculé pour C₁₁H₁₁O₂N₂Cl 14,40

La base libérée à partir du chlorhydrate est une huile qui se colore rapidement à la lumière, on l'a transformé immédiatement en *nitrate ester nitrique* (action de l'acide nitrique à 100 0/0).

F = 153°-154° (alcool à 95°).

Trouvé N 17,68 Calculé pour C₁₁H₁₁O₂N₂ 17,61

Phénylpropyl aminoéthanol $C_6H_5(CH_2)_2NHCH_2CH_2OH$.

On l'a obtenu comme ses homologues benzyl et phényl éthyl par condensation à 1 molécule de chlorure de phényl-propyle avec 3 molécules de monoéthanolamine, suivant le processus habituel.

$Eb_1 = 143^{\circ}-145^{\circ}$ Rendement: 73 0/0.

Nitration par l'acide nitrique concentré.

A. — Phénylpropylaminoéthanol	$\frac{4}{100}$ mol.....	7,16
B. — Acide nitrique	100 0/0 20 cm ³ .	

On coule A dans B, en agitant; température entre -10° et -5° . Après introduction totale de A, on agit 1/4 d'heure à 0° puis on précipite sur l'eau glacée. Une huile précipite puis cristallise, on la sépare des eaux mères acides.

Traitement du produit précipité. — Après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 45° le point de fusion se fixe à 132° .

Dosage d'azote:

Trouvé N 18,3 Calculé pour $C_9H_{11}(NO_2)(CH_2)_2NHCH_2CH_2ONO_2$, NO₂H 18,56

Il s'agit d'un dérivé dinitré dans le noyau.

Traitement des eaux-mères acides. — Après neutralisation à la soude, extraction à l'éther, on sèche la solution étherée et on précipite celle-ci par HCl gazeux, on obtient des cristaux de chlorhydrate F = $175^{\circ}-176^{\circ}$ (alcool à 95°).

Dosage:

Trouvé Cl 11,1 Calculé pour $C_9H_{11}(NO_2)(CH_2)_2NHCH_2CH_2ONO_2$, HCl 11,5

Il s'agit d'un dérivé mononitré dans le noyau. L'oxydation par le permanganate alcalin conduit à l'acide paranitrobenzoïque (F = 232°). Le groupe NO₂ est donc fixé en *para*.

III. — Nitration de l'éphédrine et de ses isomères.

1^o Nitration de l'éphédrine racémique dans le noyau sans estérification nitrique de la fonction alcool.

Le nitrate d'éphédrine (aiguilles blanches, F = 135°) a été nitré d'après Merck (8).

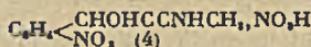
Nitrate d'éphédrine	$\frac{1}{20}$ mol	11,4 g
Sulfo-nitrique	Acide nitrique	d = 1,4 10 cm ³
	Acide sulfurique.....	d = 1,84 10 cm ³

On ajoute petit à petit le nitrate d'éphédrine dans le sulfo nitrique (température 5° à 10°). On reprécipite ensuite le produit de la réaction sur 25 g de glace. Après quelques heures le liquide qui s'est troublé laisse déposer des cristaux qui, par recristallisation lente dans l'alcool absolu, donneront des cristaux, F. $190^{\circ}-195^{\circ}$ (fusion et décomposition instantanée).

Dosage d'azote: Trouvé N 15,56 Calculé pour $C_{10}H_{13}O_3N_2$ 15,27

L'oxydation de ce produit fournit l'acide paranitrobenzoïque.

On a donc préparé le nitrate de para nitro éphédrine.



A partir de ce corps on a libéré la base F. 103° et préparé le chlorhydrate F = 260° (alcool absolu) (fusion et décomposition).

2^o Nitration avec estérification de la fonction alcool. — On peut estérifier la fonction alcool en effectuant la nitration de l'éphédrine par l'acide nitrique à 100 0/0 ou un sulfonitrique formé de volumes égaux d'acide nitrique à 97 0/0 et d'acide sulfurique à 66 B.

Nitrate d'éphédrine	$\frac{1}{10}$ mol	11,4 g
Acide nitrique à 100 0/0	$\frac{5}{10}$ mol	31,5 g

On introduit lentement le nitrate d'éphédrine dans l'acide nitrique en agitant et maintenant la température entre 5° et 0° . (Durée de l'opération: 35 minutes.)

On agite 15 minutes à 0° puis on précipite sur 100 g de glace. On obtient un précipité blanc cristallin que l'on essore et que l'on sèche à basse température. Poids : 10,5 g.

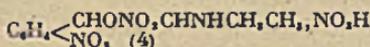
Par recristallisation lente dans l'alcool absolu (50 cm³ d'alcool absolu pour 1 g de produit), on obtient un dépôt de belles aiguilles :

Point de décomposition au petit tube 142° Produit A
Fusion et décomposition au bain de mercure 190°

Ce produit oxydé par le permanganate de potassium donne l'acide para nitro benzoïque :

Dosage d'azote : Trouvé 17,47 Calculé pour C₁₁H₁₁O₂N₂ 17,61

Il s'agit du nitrate de l'ester nitrique de la para nitro éphédrine :



3° *Pseudo-éphédrine, nitration avec estérification de la fonction alcool.* — Nous avons opéré dans des conditions analogues à celles de l'éphédrine en employant l'acide nitrique à 100 0/0 :

Pseudo-éphédrine 5 g
Acide nitrique à 100 16 cm³

La nitration a été faite entre — 5° et 0°. Le produit de la nitration a été précipité dans l'éther anhydre à — 10°. On obtient des cristaux blancs qui, après essorage et séchage à basse température, pèsent 5,5 g.

On recristallise dans l'alcool absolu dans des conditions absolument identiques à celles employées pour le nitrate de l'ester nitrique de la para nitro éphédrine. On obtient de belles aiguilles :

Point de décomposition au petit tube 145° Produit B
Fusion et décomposition au bain de mercure 190°

Dosage d'azote : Trouvé 17,4 Calculé 17,61

Afin de décider si ce produit était différent de celui obtenu dans les mêmes conditions avec l'éphédrine, nous avons traité chacun d'eux par la soude normale de manière à neutraliser le nitrate et à saponifier l'ester.

4° *Traitement à la soude des nitrates d'esters nitriques de nitro éphédrine et nitro pseudo-éphédrine.*

a) *Traitement du produit A.*

Produit A : 2 g.

Soude normale : 12,5 cm³ (soit 2 molécules de soude pour 1 molécule de A).

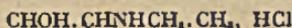
On agite et on laisse en contact 48 heures à la température ambiante dans un flacon bouché. Après ce laps de temps, on essore les cristaux formés et on les traite par l'éther. Une partie s'y dissout. On filtre la solution étherée, on la sèche sur SO₂Na, et concentre l'éther. Il se dépose des cristaux :

F = 98° (éther).

Chlorhydrate F = 260° (fusion et décomposition).

Trouvé Cl 14,2 Calculé pour C₁₁H₁₁O₂N₂Cl 14,4

Il s'agit du chlorhydrate de la para nitro éphédrine décrit plus haut :



b) *Traitement du produit B.*

Mêmes proportions que pour A, même durée de contact. Cependant l'action est différente. On obtient des cristaux beaucoup moins solubles dans l'éther que ceux obtenus à partir du produit A. La solution étherée, séchée, est divisée en deux portions :

La première est traitée par le gaz chlorhydrique. Aucun précipité ne se forme. Le produit ne présente pas de caractère basique ;

La deuxième est concentrée et laisse déposer des cristaux qui, après séchage, ont un point de fusion net de 122° :

Dosage d'azote : Trouvé N 16,4 Calculé pour C₁₁H₁₁O₂H₂ 16,47 (Dumas).

Il semble que les fonctions ester nitrique et amine réagissent l'une sur l'autre pour donner d'abord un composé cyclisé puis, peut-être, une nitramine (la réaction de Thiele et Lehmann sur les nitramines est positive).

5° *Nitration de l'isoéphédrine.* — Le nitrate d'isoéphédrine (cristaux blancs F. 129°-130°) a été nitré par l'acide nitrique à 100 0/0 de manière à nitrer le noyau et estérifier la fonction alcool :

Nitrate d'isoéphédrine	$\frac{1}{20}$ molécule	11,4 g
Acide nitrique 100 0/0	$\frac{5}{10}$ molécules	31,5 g

La nitration est faite entre — 5° et 0°. On précipite dans l'éther anhydre à — 10°. On essore les cristaux, on les lave à l'éther et on sèche à basse température :

Rendement : 15 g.

En recristallisant lentement à partir de l'alcool absolu, on obtient des cristaux polymorphes :

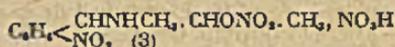
F = 190° (fusion et décomposition).

L'oxydation par le permanganate de potassium donne l'acide méta nitrobenzoïque :

F = 136° (mélange avec acide méta nitrobenzoïque pur ; pas d'abaissement).

Dosage d'azote : Trouvé N 17,47 Calculé pour $C_{10}H_{11}O_2N$, 17,61

Il s'agit donc du nitrate de l'ester nitrique de méta nitro isoéphédrine :



(1) J. BARBIÈRE, *Contribution à l'étude de la nitration des amino-alcools*. Thèse de Doctorat, Paris, 1943. — (2) NAOM et SOMMERFELD, *Dynamit D. G. Nobel* DRP 514-955, 516.284, 517-832, décembre 1929. — (3) J. EWINS-BROCH, 1914, 8, 209. — (4) SCHMIDT et WAGNER, 1904, 387, 37. — (5) GOSS INGOLD WILSON, *Chem. Soc.*, 1926, 129, 2440. — (6) GOSS HAN-HART INGOLD, *Chem. Soc.*, 1927, 130, 250. — (7) J. BARBIÈRE, *Bl.*, 1940, 7, 623. — (8) DALMER et OBERLIN (Merck), *DRP* 511-469; 521-729, C. 1931, 1361. — (9) CALLIERS, *Ephédrine et pseudo-éphédrine*. Thèse Marburg, 1912. — (10) EMDE et SPAENHAUER, *Helv. Chim. Acta*, 1930, 13, 3. — (11) MANSKE et JOHNSON, *Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 580. — (12) BAKER et INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1926, 129, 2462. — (13) CLIFFORD (Wing-Foot Co), *A. P.*, 2140 259, 12/1938; C. 1939, 1, 4123. — (14) HOLLEMAN, *R.*, 1915, 34, 263 et *R.*, 1914, 38, 23.

(Laboratoire de Chimie Thérapeutique Institut Pasteur).

ERRATUM

Tableau des poids atomiques 1942-1943 (*Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 217)

Page 217, 3^e colonne, 5^e ligne (Nb), au lieu de ; 98,91 lire ; 92,91.

Page 217. 8^e colonne, 16^e ligne (Ra) au lieu de ; 222,05 lire ; 226,05.

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 :

$C_{11}H_{11}O_4N$	Calc.	C 73,95	H 5,63	N 8,09	P. Mo. 5 150		
	Tr.	73,92	73,58	5,76	5,45	9,33	8,24;

