A[illegible] 5e série, t. 12, n° 4-5-6

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES

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

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

Rédacteur en chef adjoint : M. G. KRAVTZOFF

COMMISSION D'IMPRESSION :
G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux des séances de la Société..... p. 218 à 244
Mémoires (sommaire au verso)..... p. 245 à 452

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

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

SOMMAIRE DU N° 4-5-6

Les surstructures et les transformations ordre-désordre dans les alliages métalliques. Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France, le 8 Janvier 1943, par M. André Boullé 169

Structure des solutions de savon. Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France le 28 Janvier 1944, par D. Dervichian et F. Lachampt 189

Le spectre hertzien des molécules polaires. Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France le 12 Novembre 1943, par MM. Pierre Girard et Paul Abadie 207

Rapport sur les comptes de l'exercice 1944 présenté par la Commission des Finances, composée de MM. Duchemin, Thesmar, Jolibois, O. Bailly, Rapporteur; G. Dupont, Président et R. Delaby, Secrétaire général 218

Rapport sur l'activité du Bulletin de la Société Chimique de France durant l'année 1944 221

Extraits des Procès-verbaux des séances 223

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Anziani (P.). et Cornubert (R.). Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (XIV). Phénomènes d'orientation spatiale lors de la réduction de l'α-méthyl-cyclohexanone 359

Audubert (René) et Racz (Charles). Emission de rayonnement ultraviolet par combustion du carbone et mécanisme de l'oxydation du carbone 318

Bernard (Georges) (†) et Colonge (Jean). Préparation et étude des propriétés des glycols α-bitertiaires acétyléniques vrais 347

Bernard (Georges) (†) et Colonge (Jean). Essai de prépation d'α-glycols cétoniques 356

Berton (Alain). Perfectionnement, au point de vue de la sensibilité et de la précision, de la méthode de dosage de petites quantités d'arsenic par les papiers réactifs 296

Brasseur (P.). Phosphates obtenus par combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique 412

Brun. Note de laboratoire au sujet d'un mode de préparation des cymènes ... 452

Buu-Hoi et Cagniant (Paul). Les alcoyl-β-naphtyl-cétones 307

Buu-Hoi. Sur la constitution de l'homophtalimide et de ses dérivés 313

Carrière (Emile) et Guiter (Henri). Remarques sur quelques courbes de neutralisation d'acides complexes 329

Cornubert (R.), Anziani (P.), André (R.), De Demo (M.), Joly (R.) et Robinet (P). Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (15e mémoire). Etude stéréochimique des α.α'-diméthylcyclohexanones et de leurs dérivés 367

Gand (E.). Recherches sur les propriétés des halogénures d'alcoyle en solution. II. Réaction avec les sels d'argent et de mercure en solution aqueuse et dissociation ionique 303

Jean. Dosage colorimétrique du cuivre dans les aciers 437

Lantz (Robert). Étude de la sulfonation du naphtalène. III. Dosage des acides sulfoniques du naphtalène par nitration 245

Lantz (Robert). Etude de la sulfonation du naphtalène. IV. Sulfonation des acides monosulfoniques, désulfonation des acides disulfoniques 253

LES SURSTRUCTURES ET LES TRANSFORMATIONS ORDRE ⇄ DÉSORDRE DANS LES ALLIAGES MÉTALLIQUES

Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France, le 8 Janvier 1943,

par M. André BOULLÉ

Chef de Travaux à l'École Nationale Supérieure des Mines.

---

§ 1. — L'ensemble des alliages que peuvent former deux métaux purs A et B est représenté commodément par le diagramme de phases, tel celui représenté ci-dessous et relatif au système connu : cuivre-zinc.

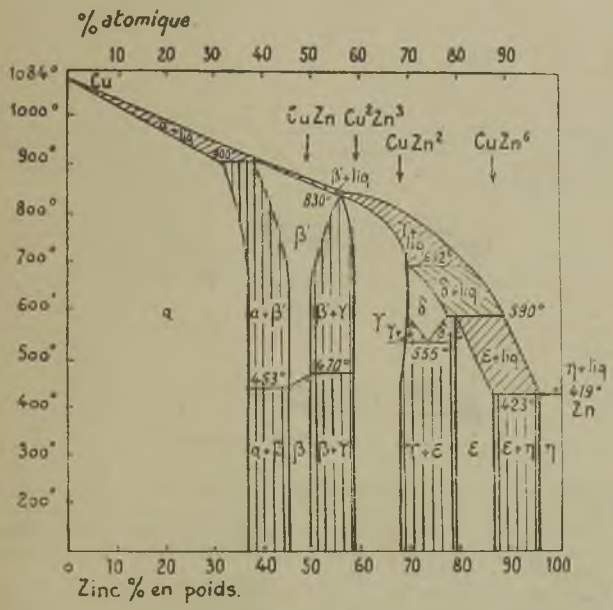


Fig. 1. — Diagramme de phases CuZn.

A une même température, la série continue des alliages que l'on rencontre lorsque l'on va d'un métal pur à l'autre métal pur (fig. 1) comprend des solutions solides α β γ... de concentrations variables et dans les lacunes de miscibilité, des mélanges de deux solutions solides de concentrations fixes : α + β, β + γ... On distingue comme constituants des alliages :

1° Les solutions solides extrêmes ou primaires telles que α et η dont les concentrations 0 pour α et 100 pour η s'identifient avec les métaux purs;

2° Les solutions solides intermédiaires ou secondaires telles que β, γ...

Du point de vue structural, ces deux types de solutions solides se différencient par le fait que le réseau cristallin du métal dissolvant est conservé dans une solution solide primaire; la phase α est cubique à faces centrées comme le cuivre alors qu'une solution solide secondaire a un réseau différent de celui des métaux composants : ainsi la solution secondaire β qui apparaît lorsque la solution primaire α est saturée possède une structure cubique centrée différente de celle du zinc

qui est hexagonale compacte et de celle du cuivre qui est cubique à faces centrées.

Comment se répartissent les atomes d'un élément métallique que l'on dissout dans un métal pur pour obtenir une solution solide? Deux éventualités se présentent :

— ou bien les atomes du métal dissous se logent dans les vides existant entre les atomes du métal dissolvant, ces atomes demeurent alors en place aux nœuds du réseau, c'est le cas des solutions solides d'insertion dont l'exemple le plus connu est l'austénite.

— ou bien les atomes du métal dissous prennent la place occupée par les atomes du métal dissolvant aux nœuds du réseau; c'est le cas général des solutions solides de substitution et si l'on effectue la dissolution sans précautions spéciales, la substitution a lieu au hasard, les atomes du métal dissous sont dispersés statistiquement aux nœuds du réseau du métal dissolvant.

§ II. — *Mise en évidence des surstructures.*

Mais cette distribution désordonnée des atomes du métal dissous peut être changée par des recuits et des refroidissements convenables en une distribution ordonnée dans laquelle les atomes d'une même sorte tendent à se concentrer dans un groupe particulier de positions atomiques, l'alliage présente alors ce que l'on appelle une surstructure qui apparaît au-dessous d'une température déterminée dite température critique, analogue au point de Curie des corps ferromagnétiques et si les traitements thermiques sont effectués avec des vitesses convenables, le phénomène est reversible.

Le premier exemple d'une telle répartition ordonnée est celui des alliages or-cuivre signalé par Bain en 1923; ainsi pour la composition Cu_3Au correspondant à une structure cubique à faces centrées et pour un recuit à $t < 400°$, les atomes d'or occupent les sommets des cubes tandis que les atomes de cuivre occupent le centre des faces (fig. 2). Il est possible d'établir cette localisation des deux espèces d'atomes dans des positions déterminées d'après l'examen des spectres X de poudres des alliages étudiés.

Fig. 2. — Structure Cu_3Au.

Le dépouillement de ces spectres permet, à partir de la formule fondamentale de Bragg $\lambda = 2\ d.\ \sin.\ \theta$, de dresser le tableau des équidistances absolues d des diverses familles de plans réticulaires; dans certains cas simples comme ceux de nombreux alliages il est possible, à partir des valeurs de d, de déterminer le système cristallin de la poudre étudiée.

Comment se présente le spectre de poudres d'un alliage possédant une surstructure? Un tel spectre est caractérisé par l'apparition de raies supplémentaires produites par de nouvelles réflexions qui étaient supprimées par interférence dans l'alliage à l'état désordonné. Voici, par exemple, une série de diagrammes obtenus par Jones et Sykes en 1939 (fig. 3) et correspondant aux diverses étapes du traitement thermique qui transforme la structure cubique à faces centrées désordonnée de Cu_3Au en une structure ordonnée; à mesure que l'ordre s'établit, les raies de surstructure apparaissent très floues d'abord, puis de plus en plus nettes.

Envisageons le cas simple d'un alliage AB équiatomique parfaitement ordonné, c'est-à-dire que tous les atomes A sont régulièrement placés aux positions α et tous les atomes B aux positions β (fig. 4). Supposons qu'un faisceau de rayons X monochromatiques tombe sur le cristal de telle manière que la différence de marche entre deux rayons réfléchis par deux plans α consécutifs soit égale à une longueur d'onde λ et que la différence de marche entre deux rayons réfléchis par deux plans α et β consécutifs soit égale à $\frac{\lambda}{2}$. Si pour les rayons X utilisés, les facteurs de réflexion des deux sortes d'atomes diffèrent notablement, il n'y aura pas interférence entre les faisceaux réfléchis par les plans α et β en opposition de phase et une raie appa-

raîtra sur le diagramme. Ce sera une « ligne de surstructure » et de la position de ces lignes par rapport aux raies normales on peut déduire la structure du superréseau.

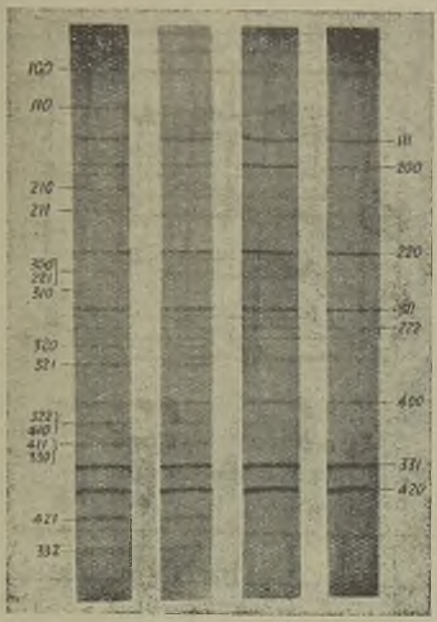


Fig. 3. — Diagrammes X d'alliage Cu_3Au.

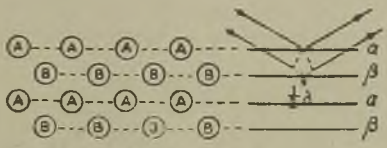


Fig. 4. — Schéma de formation des lignes de surstructure.

L'apparition des raies de surstructure exige, nous l'avons dit, des pouvoirs réflecteurs convenables des deux sortes d'atomes; un choix judicieux de la longueur d'onde permet la mise en évidence de surstructures même lorsque les pouvoirs réflecteurs sont assez voisins; ainsi, en utilisant la radiation Kα du zinc, Jones et Sykes ont montré, pour la première fois en 1937, la structure ordonnée des laitons β; le réseau est cubique centré avec un atome de zinc au centre du cube élémentaire dont les sommets sont occupés par des atomes de cuivre ou inversement. En 1939, Leech et Sykes, en utilisant la radiation Kα du cobalt, ont confirmé la surstructure Ni_3Fe que l'on prévoyait pour d'autres raisons.

Une surstructure apparaît donc comme le résultat d'une migration d'atomes à l'intérieur du réseau dans des conditions déterminées. Le système Fe-Al étudié par Bradley et Jay, en 1932, fournit un exemple très net de ces migrations. Le métal dissolvant est le fer α dont la structure est cubique centrée; pour mieux comprendre la répartition des atomes d'aluminium dans un tel réseau, envisageons une maille élémentaire constituée par huit cubes centrés du réseau du fer (fig. 5); on y distingue quatre sortes de positions atomiques représentées par les lettres *a b c d* mais, en réalité, ces positions sont équivalentes : les atomes *a* et *c* sont aux sommets des cubes élémentaires aux centres desquels se trouvent les atomes *b* et *d* et inversement. Les courbes ci-dessous donnent, en fonction de la composition de

l'alliage, le pourcentage d'atomes d'aluminium existant dans chaque position *a b c d* (fig. 6); quatre concentrations remarquables 18,5-25-37,5- 50 0/0, exprimées en 0/0 d'atomes d'aluminium, sont mises en évidence, elles correspondent aux observations suivantes :

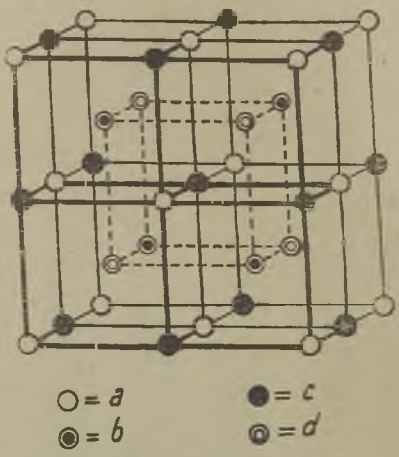


Fig. 5. — Structure Fe_3Al.

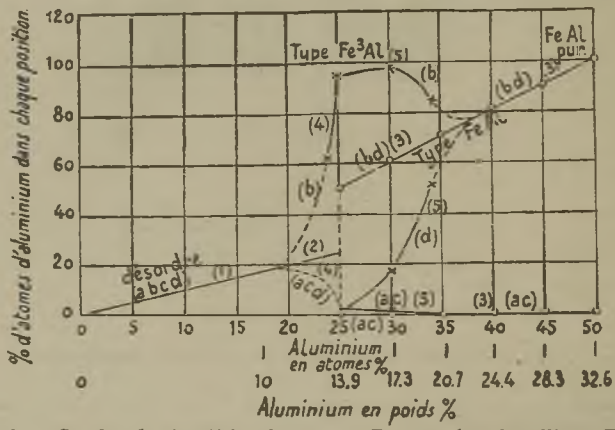


Fig. 6. — Courbes de répartition des atomes Fe et Al dans les alliages Fe-Al

1° *De* 0 *à* 18,5 0/0, que l'alliage soit trempé ou refroidi lentement, la répartition est toujours désordonnée, les deux sortes d'atomes sont distribuées au hasard, il y a autant d'atomes d'aluminium dans chacune des positions (*a*) (*b*) (*c*) (*d*), si bien que les courbes correspondantes coïncident;

2° *De* 18,5 *à* 25 0/0, la répartition demeure désordonnée pour les alliages trempés mais pour les alliages refroidis lentement, les atomes d'aluminium occupent de préférence les positions (*b*); cette ségrégation des atomes d'aluminium en position (*b*) se poursuit jusqu'à être totale pour la concentration 25 0/0, c'est-à-dire pour la composition Fe_3Al. La courbe correspondant à la position (*b*) se relève donc à partir de la concentration 18,5 0/0 et atteint sensiblement la valeur 100 pour la concentration 25 0/0, simultanément les courbes correspondant aux positions (*a*) (*c*) (*d*) s'infléchissent en restant confondues et se rapprochent de la valeur 0;

3° *De* 25 *à* 37,5 0/0 pour les alliages trempés, les atomes d'Al occupent de préférence et également les positions (*b*) et (*d*) et ceci se poursuit jusqu'à la concen-

tration 50 0/0; les courbes correspondant aux positions (*a*) et (*c*) restent pratiquement confondues avec l'axe des abscisses.

Pour les alliages refroidis lentement, les atomes d'aluminium occupent au début de préférence les positions (*d*), puis la répartition entre les positions (*b*) et (*d*) s'équilibre si bien que certains atomes semblent quitter la position (*b*) pour aller en position (*d*); pour la teneur 37,5 0/0, les courbes correspondant aux positions (*b*) et (*d*) se rejoignent avec celles tracées pour les alliages trempés;

4° *De* 37,5 *à* 50 0/0, aussi bien pour les alliages trempés que pour les alliages refroidis lentement, les atomes d'aluminium continuent d'occuper également les positions (*b*) et (*d*) jusqu'à ce que l'on atteigne la composition équiatomique Fe Al pour laquelle on retrouve la structure cubique centrée du fer α, les atomes de Fe se plaçant en (*a*) et (*c*) et les atomes d'aluminium en (*b*) et (*d*) aux centres des cubes (fig. 5).

D'autres exemples que celui du système Fe-Al pourraient être cités : le cas est fréquent où, par des traitements thermiques appropriés, il y a formation d'un super-réseau, mais jusqu'à présent, ils correspondent toujours aux compositions AB ou AB_3 (A_3B); ainsi qu'on peut le constater d'après la liste suivante :

Au Cu, Au Cu_3 - Au Pt - Au Mn - Au_3Mn - Ni_3Mn - Fe Ni, Fe Ni_3 - Fe Si Fe_3Si - Fe Al, Fe_3Al - Fe V - Fe Cr - Fe Pd - Cu Pd Cu_3Pd - Cu Pt - Cu Zn - Cd_3Mg, Cd Mg, Cd Mg_3.

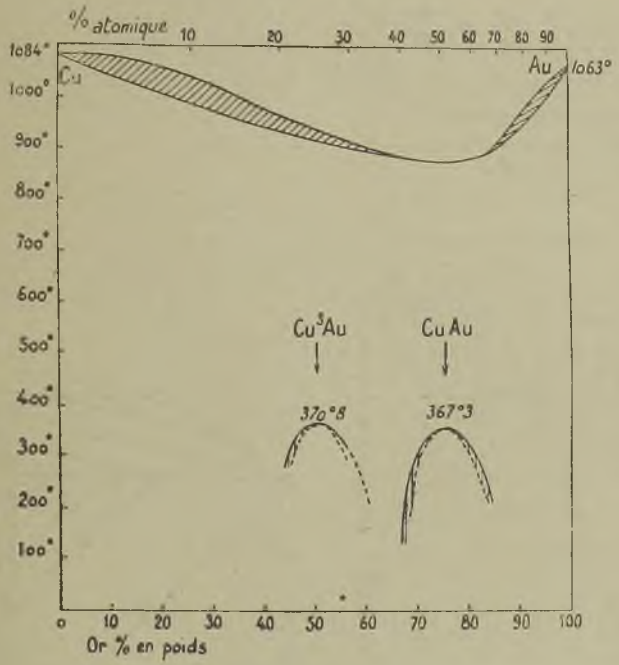


Fig. 6 *bis*. — Diagramme de phases CuAu

Les alliages les plus étudiés à ce point de vue sont ceux d'or et de cuivre qui forment une série continue de cristaux mixtes (fig. 6 *bis*); nous avons vu déjà la structure ordonnée Cu_3Au obtenue par recuit à 400° (fig. 2). Voici maintenant la structure cubique à faces centrées observée pour la composition Cu Au (fig. 7); d'après Johansson et Linde, il existe une autre phase de composition Cu Au qui se déduit de la précédente; on la désigne par Cu Au II pour la distinguer de Cu Au I; la maille élémentaire de Cu Au II est constituée par l'alignement de 10 cubes élémentaires de Cu Au I, autrement dit, deux des arêtes du réseau Cu Au I sont conservées mais la 3e est dix fois plus grande, l'ensemble est orthorhombique (fig. 8).

Le cas est fréquent où l'apparition de l'ordre entraîne l'existence d'une maille élémentaire formée par la répétition périodique du motif primitif à une beaucoup plus grande échelle. En même temps, il y a une modification dans la variation

du paramètre cristallin; cette variation est en général linéaire pour les phases α comme l'indique la loi de Vegard; dans le cas du système Fe-Al, le paramètre croît linéairement de 2,86 A_0 à 2,90 A_0 lorsque la concentration de l'aluminium passe de 0 à 18,5 0/0 et ceci quel que soit le traitement thermique; au delà de la concentration 18,5 0/0 et pour les alliages trempés, la courbe change de direction et s'abaisse brusquement lorsqu'on atteint la composition Fe_3Al correspondant à la surstructure décrite précédemment (fig. 9). Il se manifeste aussi lors de la formation d'un super-réseau une légère distorsion; ainsi pour les structures ordonnées Cu_3Au, Cu_3Pd, il y a une déformation suivant l'un des axes du cube, si bien que la structure devient tétragonale avec un rapport d'axe $c/a = 0,986$ (au lieu de 1).

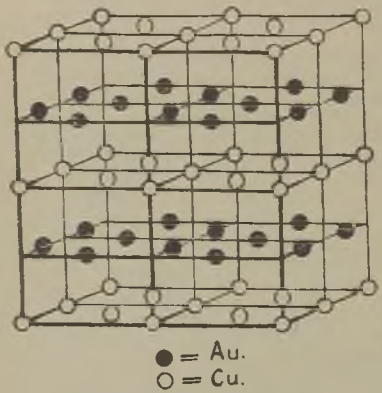


Fig. 7. — Structure CuAu I.

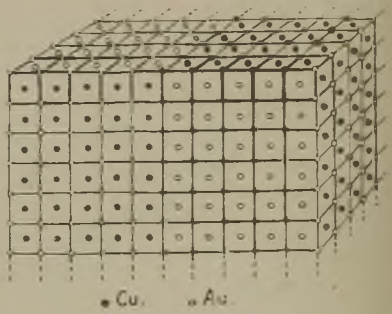


Fig. 8. — Structure CuAu II.

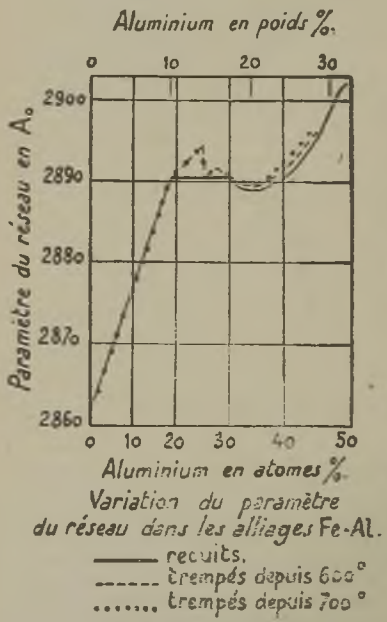


Fig. 9.
Variation du paramètre cristallin Fe-Al.

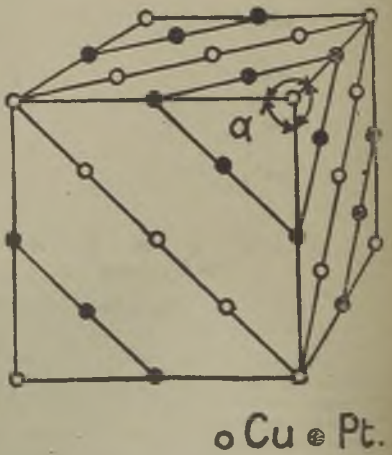


Fig. 10.
Structure CuPt.

Parfois la symétrie est complètement changée; dans l'alliage équiatomique Cu Pt, par exemple, un traitement thermique approprié provoque une ségrégation des atomes sur les plans perpendiculaires aux diagonales du cube (fig. 10); ces plans,

qui sont les plans de grande densité du réseau, sont alternativement occupés par les atomes de Cu et de Pt. En même temps, il y a une distorsion du réseau de telle sorte que la diagonale perpendiculaire aux plans précédents est plus courte que les autres, si bien que la cellule élémentaire qu'il faut envisager est un rhomboèdre centré à 32 atomes.

La formation d'un super-réseau dans un alliage ne comporte pas seulement un intérêt cristallographique, car en même temps que la répartition des atomes devient ordonnée, les propriétés des solutions solides sont profondément modifiées; l'étude de ces modifications a fait l'objet depuis une quinzaine d'années de nombreuses publications presque uniquement d'origine anglaise et allemande. C'est par l'existence des surstructures dont la notion est récente que l'on a pu expliquer certaines anomalies présentées par des alliages; inversement en mesurant les variations de constantes physiques comme la conductibilité électrique, on peut suivre l'établissement progressif d'une répartition ordonnée, c'est-à-dire les variations du degré d'ordre sous l'influence de divers facteurs : température, travail à froid, hautes pressions, etc..

Nous allons rapidement donner quelques exemples des changements dans les propriétés physiques des alliages résultant d'une répartition ordonnée.

§ III. — *Etude expérimentale des surstructures.*

Conductibilité électrique. — La formation d'un super-réseau se traduit par une diminution très nette de la résistance électrique qui prend des valeurs du même ordre que celle des métaux purs.

Voici les courbes obtenues pour des alliages or-cuivre.

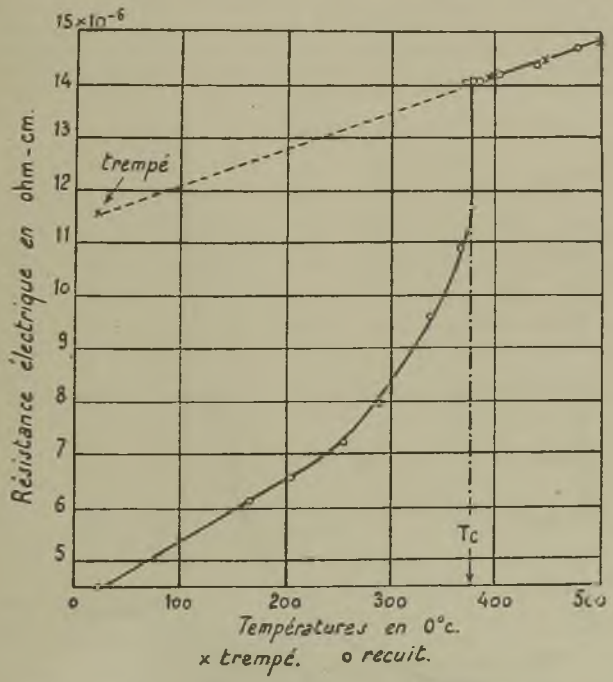


Fig. 11. — Courbe conductibilité électrique-température d'un alliage Cu₃Au.

Pour un même alliage Cu_3Au, en fonction de la température, on voit l'influence du recuit sur la conductibilité dont la valeur augmente avec la température et rattrape celle correspondant aux alliages trempés lorsqu'on atteint une certaine température dite température critique pour laquelle l'ordre a disparu (fig. 11).

Pour l'ensemble des alliages or-cuivre, les uns trempés à 650°, les autres recuits

à 200° après trempe, on peut tracer les courbes ci-dessous sur lesquelles on observe les valeurs très faibles de la conductibilité pour les compositions Cu_3Au et Cu Au (fig. 12).

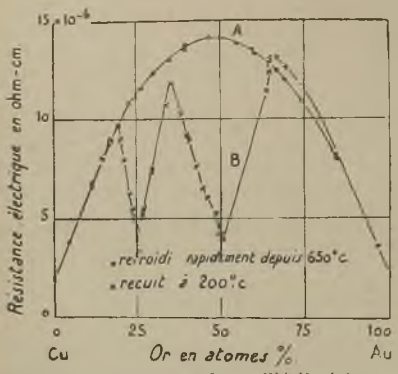


Fig. 12. — Courbe conductibilité électrique-composition pour les alliages Cu-Au.

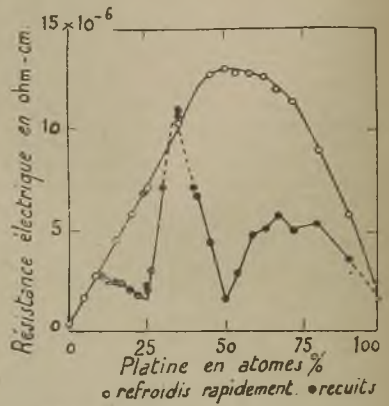


Fig. 13. — Courbe conductibilité électrique-composition pour les alliages Cu-Pt.

Des courbes analogues ont été établies pour les alliages Cu Pt (fig. 13). Les variations de la conductibilité électrique servent, nous l'avons dit, de mesure au degré d'ordre lorsque l'on modifie ce dernier par un facteur déterminé; outre la température, citons les déformations plastiques, les hautes pressions, etc...

Chaleur spécifique. — Lorsqu'un alliage est susceptible de présenter une surstructure par recuit, la chaleur spécifique subit une variation brusque au voisi-

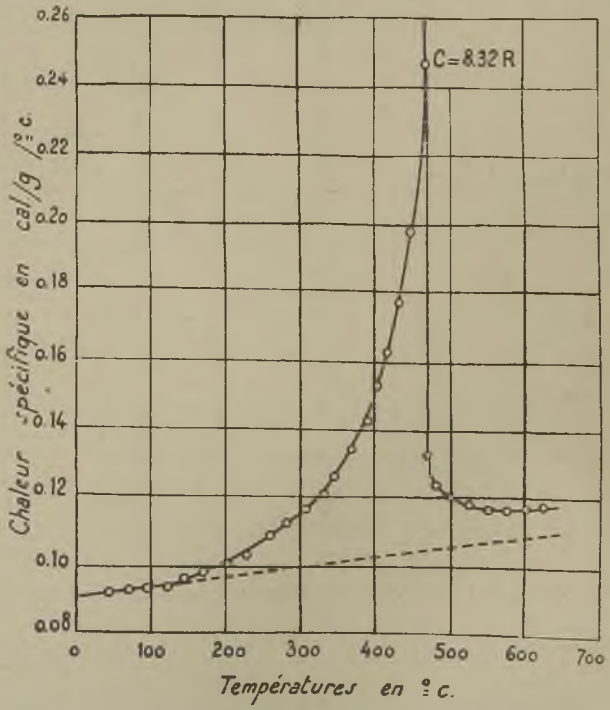


Fig. 14. — Courbe chaleur spécifique-température d'un laiton β.

nage de la température critique. Considérons par exemple les laitons β à 48,9 0/0 de Zn dont nous avons décrit la structure précédemment (fig. 14); au début du chauffage, la chaleur spécifique conserve des valeurs normales correspondant à celles que l'on peut calculer par la loi des mélanges; l'énergie calorifique fournie à l'alliage sert à augmenter l'agitation thermique des atomes aux nœuds du réseau; mais dès 200°, la chaleur spécifique augmente rapidement et finalement présente une véritable discontinuité à 460°-ε, température au-dessus de laquelle on sait que toute répartition ordonnée a disparu presque totalement; la chaleur spécifique reprend ensuite des valeurs à peu près normales.

Entre bien d'autres exemples, il convient de signaler que Leech et Sykes ont publié en 1939 une étude très complète des surstructures dans le système Ni-Fe; parmi les résultats qui laissaient prévoir la surstructure Ni_3Fe, ceux relatifs à la chaleur spécifique étaient particulièrement probants et nous avons vu que les spectres de rayons X avaient, depuis, confirmé l'existence du super-réseau Ni_3Fe.

Propriétés mécaniques. — Les propriétés mécaniques des alliages sont aussi modifiées lorsqu'un certain état d'ordre s'établit. C'est ainsi que pour un alliage équiatomique CuPt trempé puis recuit à 500° la dureté Brinell augmente rapidement avec la durée de recuit et atteint des valeurs doubles de celles de l'alliage trempé (fig. 15).

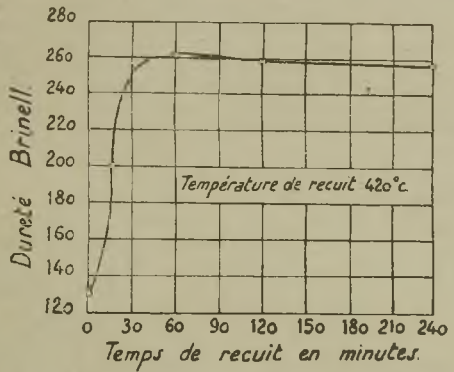


Fig. 15. — Courbe dureté Brinell-temps recuit pour un alliage CuPt.

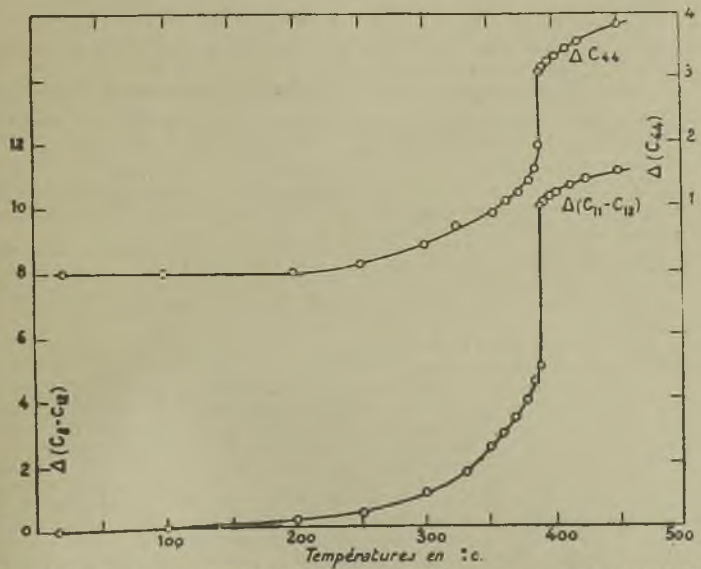


Fig. 15 bis. — Courbe constantes élastiques-température pour un alliage Cu_3Au.

Le module d'Young de l'alliage Cu_3Au trempé depuis 800° a la valeur E = 11,780 kg/mm², alors qu'après recuit à 203°, on trouve comme valeur limite E = 12,730 kg/mm². Relativement à ce même alliage Cu_3Au, Sydney Siegel a publié, en 1939, un mémoire très détaillé sur la détermination des constantes élastiques. Suivant une méthode très développée à l'heure actuelle, on opère sur des cristaux uniques de dimensions appréciables obtenus par refroidissement lent à partir de la fusion jusqu'à une température convenable où s'opère le grossissement; on atteint ensuite la température ambiante par un refroidissement très lent. En utilisant des oscillateurs piezo-électriques, Siegel a déterminé de 20° à 450° les fréquences de vibration longitudinale et les fréquences de torsion du cristal; à l'aide de relations connues, on déduit des valeurs trouvées pour les fréquences, celles du module d'Young et du module de rigidité; les courbes représentant les variations des constantes élastiques en fonction de la température montrent une discontinuité à la température critique (fig. 15 *bis*).

Déformation plastique. — Si l'on soumet à une déformation plastique un laminage, par exemple, les alliages présentant des surstructures, on constate que les lignes de surstructure dans les spectres X disparaissent; il en est ainsi pour l'alliage CuAu étudié par Dehlinger et Graf. Les variations de la conductibilité électrique traduisent les modifications produites par le travail à froid. Pour un alliage tel que Ni_3Mn ordonné par un recuit de 116 heures à 420°, la conductibilité augmente avec le travail à froid; celui-ci est évalué par la réduction (en 0/0) de la section droite (fig. 16): pour une réduction de la section de 95 0/0, l'alliage recuit a une conductibilité égale à celle de l'alliage trempé depuis 900° et ayant subi la même déformation plastique. Pour ce même alliage Ni_3Mn, la saturation magnétique augmente par recuit de 200 à 6.800 gauss mais par travail à froid, elle retrouve progressivement la valeur 200 gauss correspondant à l'alliage trempé (fig. 17).

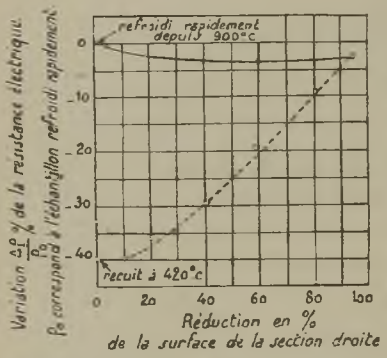


Fig. 16. — Courbe conductibilité électrique-travail à froid pour un alliage Ni_3Mn.

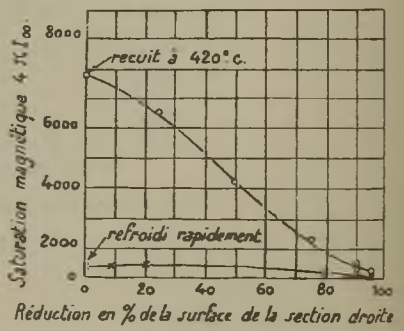


Fig. 17. — Courbe susceptibilité magnétique-travail à froid pour nu alliagé Ni_3Mn.

Des résultats obtenus dans l'étude du système Cu Pt, il semble que seul le travail à froid provoquerait le désordre statistique, une trempe même très rapide conserverait toujours un certain état d'ordre.

Propriétés magnétiques. — D'une manière générale, les propriétés magnétiques des métaux et alliages dépendent étroitement de la répartition géométrique des atomes et celle-ci est fortement influencée par les traitements thermiques. Néanmoins, les mesures montrent que les variations des grandeurs magnétiques en fonction du degré d'ordre sont toujours faibles.

Dans le cas d'alliages non ferromagnétiques tels que Cu Au on constate que la susceptibilité magnétique varie de 18 0/0 environ pour les compositions Cu_3Au et Cu Au, il y a augmentation pour Cu_3Au et diminution pour Cu Au (fig. 18).

Pour les alliages Cu Pd lorsque l'on dissout dans le cuivre (faiblement diamagnétique) du palladium jusqu'à la teneur 25 0/0 d'atomes, le diamagnétisme augmente d'abord légèrement pour les alliages trempés, puis au delà de la composition Cu_3Pd, la susceptibilité croît rapidement pour atteindre les hautes valeurs paramagnétiques du palladium pur (fig. 19). Le recuit provoque deux variations importantes pour les compositions 17 0/0 Pd et 37 0/0 Pd pour lesquelles les spectres X et les mesures de conductibilité révèlent l'existence de surstructures cubique à faces centrées (au voisinage de Cu_3Pd) et cubique centrée (au voisinage de Cu Pd).

Parmi les alliages ferromagnétiques deux sont intéressants à considérer : d'abord le système Fe-Ni pour lequel nous avons signalé la surstructure correspondant à

la composition Ni_3Fe; sur un alliage de cette teneur, Grabbe a étudié les variations de l'anisotropie magnétique; on sait, en effet, qu'un cristal de fer ou de nickel s'aimante facilement dans la direction (100) parallèle aux faces du cube et plus difficilement dans la direction (111); dans son mémoire paru en 1940, Grabbe

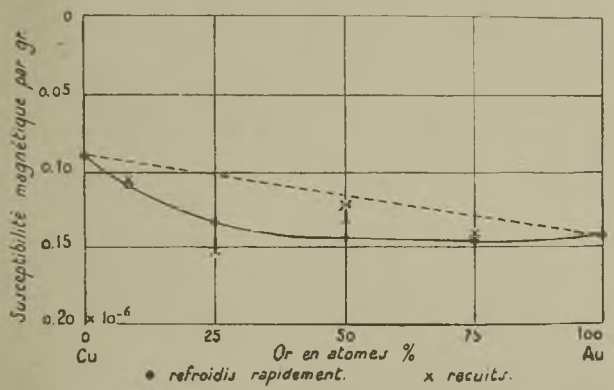


Fig. 18. — Courbe susceptibilité magnétique-composition pour les alliages Cu-Au.

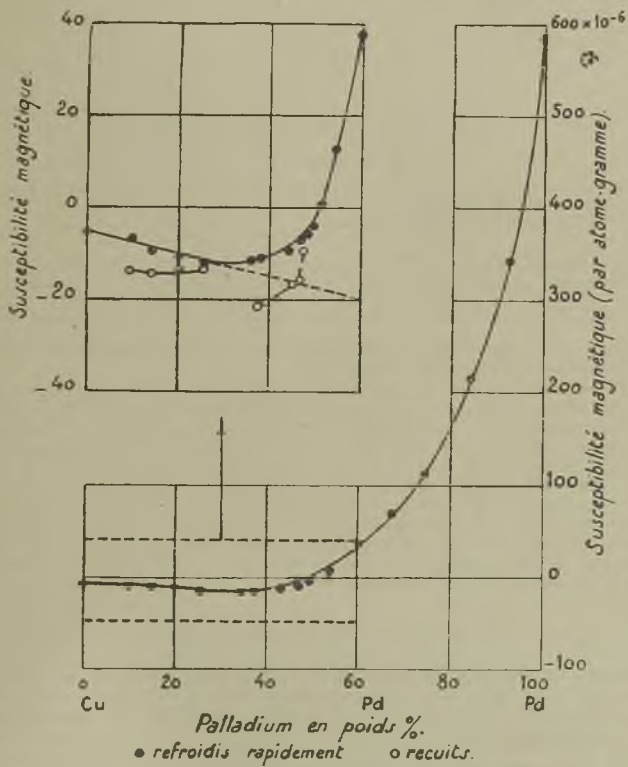


Fig. 19. — Courbe susceptibilité magnétique-composition pour les alliages Cu-Pd.

montre que l'anisotropie est peu sensible dans l'état désordonné où se trouve les alliages trempés mais pour des recuits à $t \leqslant 490°$ et pour des compositions voisines de Ni_3Fe, l'anisotropie se manifeste nettement, les directions de plus facile aimantation étant dans l'ordre (111) (110) (100).

Dans sa thèse parue en 1936, Fallot donne pour les alliages Fe-Si les courbes représentant en fonction de la concentration en Si les variations du point de Curie et du rapport $\frac{\sigma_0}{\sigma_{290°}}$ de l'aimantation au 0° et à 290° absolus (fig. 20); on trouve en particulier, une discontinuité pour le rapport $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 29° et une variation brusque pour les points de Curie lorsque la concentration en Si atteint 25 0/0, composition pour laquelle les spectres de rayons X montrent la surstructure Fe_3Si analogue à Fe_3Al.

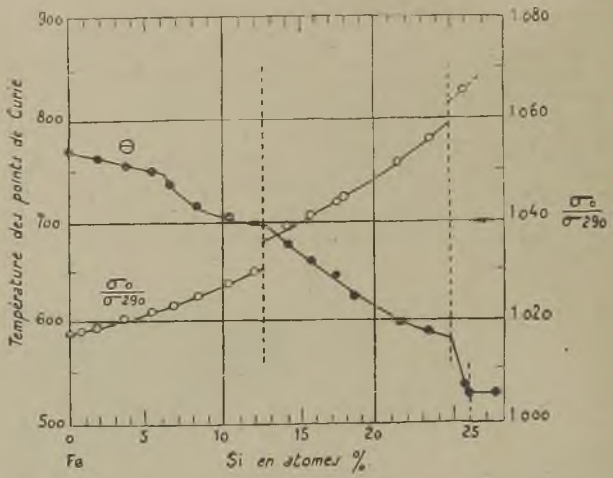


Fig. 20. — Variation en fonction de la compositin de certains alliages Fe-Si.
1°) du point de Curie Θ.
2°) de la saturation magnétique.

Les concentrations 6,25 et 12,5 0/0 sont également mises en évidence sur ces courbes sans qu'on puisse donner une explication certaine de la discontinuité du rapport $\frac{\sigma_0}{\sigma}$ 29° et du changement d'allure de la courbe des points de Curie; Fallot envisage des surstructures correspondant aux compositions Fe,Si et $Fe_{11}Si$ mais il est prématuré d'affirmer leur existence.

Ce rapide exposé montre de quelle manière importante sont perturbées les propriétés des alliages lorsqu'un arrangement ordonné se produit dans leur réseau L'étude expérimentale des surstructures est un bel exemple de coordination de recherches; des méthodes très diverses furent employées concurremment; et, dans certains cas difficiles, il n'était pas inutile d'avoir le recoupement de résultats obtenus par des voies différentes avant d'affirmer l'existence d'un super-réseau. Nous avons vu l'emploi de l'analyse cristalline par les rayons X, la mesure de la chaleur spécifique, la détermination des constantes électriques, mécaniques et magnétiques. D'autres méthodes furent utilisées : les unes anciennes comme la dilatométrie, la métallographie, les autres plus récentes comme la diffraction des électrons, la transmission des neutrons, etc...

§ IV. — *Notions théoriques.*

Les résultats expérimentaux accumulés depuis une quinzaine d'années sur les transformations ordre-désordre sont complétés depuis 1935 par des études théoriques qui s'efforcent d'interpréter les phénomènes observés; les unes seront basées sur la thermodynamique pure, les autres sur des calculs statistiques longs et pénibles, il ne saurait être question de les exposer ici. Aussi bien jusqu'à maintenant ces études ne peuvent non seulement expliquer complètement les faits observés, mais elles ne constituent pas un guide sûr pour le chercheur. Parmi les facteurs dont

on peut soupçonner l'influence prépondérante dans l'établissement d'un superréseau, les forces inter-atomiques sont à considérer en premier lieu. C'est en partant d'hypothèses relatives aux forces inter-atomiques que Bragg et Williams, d'une part, Bethe et Peierls, d'autre part, ont élaboré deux théories qui ont reçu des confirmations expérimentales satisfaisantes et dont voici rapidement les principes.

Prenons le cas simple d'un alliage équiatomique parfaitement ordonné, il se trouve alors dans un état d'énergie minimum; si un couple d'atomes A-B échange ses emplacements, l'énergie totale de l'alliage va croître de la quantité V nécessaire à cette permutation; d'après les notions élémentaires de statistique, pour l'alliage pris dans un certain état d'ordre, la probabilité d'échange d'un couple d'atomes différents est proportionnelle à $e^{-\frac{V}{KT}}$ où K est la Cte de Boltzman et T la température absolue. Si la quantité V était indépendante du degré d'ordre existant dans l'alliage, il y aurait, lorsque la température croît, une augmentation du désordre suivant une loi exponentielle; mais la diminution de l'ordre entraîne nécessairement une diminution des forces inter-atomiques, si bien que lorsque l'on atteint le désordre statistique, l'énergie V nécessaire pour la permutation de 2 atomes différents est nulle $V = 0$. On conçoit donc que cette dépendance de V avec le degré d'ordre provoque la variation rapide de ce degré d'ordre lorsque la température s'élève et explique ainsi l'existence d'une température critique.

Bragg et Williams désignent par S le degré d'ordre, $S = 1$ quand l'ordre est parfait et $S = 0$ quand le désordre statistique règne; ils désignent par V_0 la valeur maximum de V, c'est-à-dire pour $S = 1$, la valeur minimum est nulle $V = 0$ pour $S = 0$ lorsque tout arrangement ordonné est détruit. La relation la plus simple qui satisfasse à ces conditions est $V = V_0 . S$ Bragg et Williams l'ont adopté; ils définissent S comme la fraction des atomes occupant des positions incorrectes dans le réseau.

D'une manière plus précise, considérons un alliage équiatomique AB, appelons α et β les nœuds du réseau de telle manière qu'une fois l'ordre complet réalisé, tous les atomes A occupent les positions α et tous les atomes B les positions β. Dans un état quelconque partiellement ordonné une fraction $p . \frac{N}{2}$ des atomes A (N étant le nombre total d'atomes A et B) sont en position α tandis que la fraction $\frac{N}{2} . (1-p)$ sont en position β; autrement dit p est la probabilité de voir un atome A en position α. Quand l'ordre est parfait $p = 1$; pour le désordre statistique $p = \frac{1}{2}$; définit S par la quantité $S = 2\,p\text{-}1$ ou $S = p\text{-}(1\text{-}p)$, c'est-à-dire l'excès de la probabilité p en faveur de la répartition ordonnée sur la probabilité $(1\text{-}p)$ en faveur du désordre statistique. Cette définition du degré d'ordre envisage l'ensemble du cristal et suppose que l'énergie d'échange V est la même quelle que soit la position réciproque des atomes du couple A-B considéré; on dit couramment que la théorie de Bragg et Williams repose sur la notion « d'ordre de longue distance »; elle convient en particulier pour expliquer la présence des raies de surstructure dans les spectres de rayons X.

Bethe et Peierls puis Hume-Rothery considèrent, au contraire, la répartition des atomes dans un domaine restreint entourant un atome donné. Dans un réseau déterminé chaque atome a un certain nombre de voisins à distance fixe; ainsi dans le système cubique centré, un atome est entouré de huit voisins à la distance $a\sqrt{3}/2$ (a étant l'arête du cube), de six à la distance a et de douze à la distance $a\sqrt{2}$. La théorie de Bethe repose sur la notion d'un ordre local tel que l'énergie potentielle mutuelle d'une paire d'atomes diminue rapidement lorsque la distance entre les atomes augmente. Dans un réseau ordonné, chaque atome A est entouré uniquement d'atomes B et réciproquement, mais dans un état quelconque de l'alliage il y a des voisinages A-A, B-B et A-B auxquels correspondent les énergies d'échange V_A V_B V_{AB}, si bien que l'énergie totale de l'alliage pris dans cet état d'ordre est $V = \frac{1}{2}(V_A + V_B) - V_{AB}$.

D'une manière analogue à ce que nous avons dit pour le degré d'ordre de longue distance, on peut envisager dans un alliage équiatomique AB un atome déterminé entouré de z proches voisins, c'est-à-dire que les énergies potentielles mutuelles correspondantes ne sont pas négligeables. Pour l'ensemble du réseau, le nombre total de voisinages est $\frac{1}{2}$ Nz dont la fraction q seulement correspond au voisinage ordonné AB, un atome A étant alors entouré uniquement d'atomes B et réciproquement, on a donc $V_{AB} = \frac{1}{2} Nzq$ et $V_A = V_B = \frac{1}{4} Nz\ (1\text{-}q)$. Lorsque l'ordre

est complet $q = 1$, pour le désordre statistique $q = \frac{1}{2}$ et l'on définit « l'ordre local » par la quantité $\sigma = 2q - 1 = q\text{-}(1\text{-}q)$, expression analogue à celle donnée pour S.

Ce bref exposé théorique ne porte que sur des alliages équiatomiques AB; les calculs sont déjà plus pénibles lorsqu'il s'agit d'un alliage de composition A_2B. Plusieurs mémoires à base de statistique ont généralisé les notions précédentes mais la difficulté croît très vite dès que l'on envisage d'autres compositions que celles observées pratiquement et aussi d'autres réseaux que ceux appartenant au système cubique.

A partir de ces deux conceptions d'ordre de longue distance et d'ordre local, il est possible de concevoir un processus de mise en ordre dans un réseau; lors du recuit, par exemple, d'un alliage maintenu à l'état désordonné par trempe, les premières permutations d'atomes s'effectueront entre proches voisins pour constituer des noyaux ordonnés, sortes de germes dont les dimensions croissent lorsque la température s'élève; un ordre local s'établit mais l'ensemble des noyaux est dispersé d'une manière quelconque dans le cristal; à des températures plus hautes les limites des domaines ordonnés s'estompent puis disparaissent et l'ordre de longue distance est réalisé. Un tel processus se déroule effectivement; la présence de ces noyaux est mise en évidence par les variations de conductibilité lors du recuit, il se manifeste alors à une température donnée une extra-résistance inversement proportionnelle aux dimensions des noyaux, dimensions que l'on peut évaluer à 10 distances atomiques dans le cas particulièrement net des alliages Cu-Pd. Les variations de chaleur spécifique et la photométrie des spectres X permettent aussi, et d'une manière plus sensible, d'évaluer la dimension des noyaux et d'en suivre le développement; les raies des diagrammes X en particulier deviennent d'autant plus nettes que l'ordre de longue distance progresse plus avant. C'est ainsi qu'en 1939 Borelius, Johansson et Linde, en soumettant des monocristaux de Cu_3Au à des traitements thermiques convenables, ont observé l'existence de domaines partiellement ordonnés dont les dimensions moyennes sont de l'ordre de 6 distances atomiques seulement, ceci pour des températures comprises entre 100° et 200°, c'est-à-dire entre la limite de diffusion et la température critique Tc. Borelius appelle « états intermédiaires » ceux que l'on observe ainsi en dessous de la température critique, il montre l'importance de leur étude, en particulier pour les alliages ferromagnétiques tels que le Permalloy ou l'acier Heusler dans lesquels la présence des noyaux ordonnés peut entraîner l'existence d'un champ coercitif considérable qu'il convient en général d'éviter dans les applications pratiques.

Ainsi la formation d'un super-réseau se poursuit suivant le mécanisme général de séparation d'un constituant d'une solution solide; cette séparation débute toujours par la production de germes qui attirent aussitôt certains atomes du réseau pour former une nouvelle agglomération.

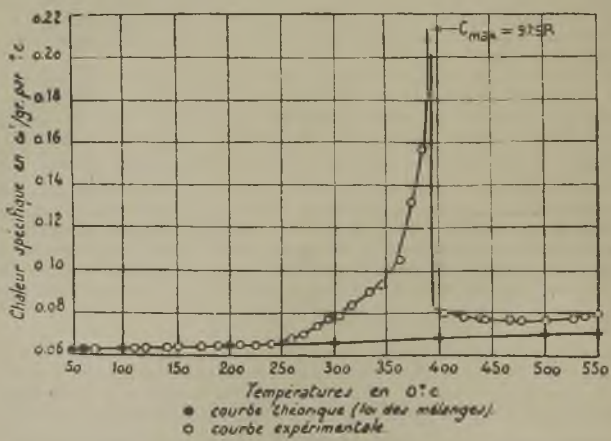


Fig. 21. — Courbe chaleur spécifique-température pour un alliage Cu_3Au.

Lorsque l'on poursuit le recuit de l'alliage jusqu'à la température critique et au delà, nous retournons à l'état désordonné; l'ordre de longue distance est le

premier détruit mais l'ordre local peut subsister encore; c'est ainsi que l'on interprète les courbes obtenues dans la mesure de la chaleur spécifique; nous avons vu précédemment la courbe relative à un laiton β, voici une courbe analogue pour l'alliage Cu_3Au (fig. 21); pour élever la température de cet alliage il faut lui fournir une certaine quantité de chaleur, l'énergie correspondante est utilisée au début pour augmenter l'agitation thermique des atomes aux nœuds du réseau, la chaleur spécifique conservant des valeurs normales; puis lorsque la température croît, l'énergie nécessaire pour vaincre les forces d'ordre et permettre les permutations d'atomes devient plus grande, tout se passe comme s'il y avait une anomalie de la chaleur spécifique ou encore comme s'il existait une capacité calorifique supplémentaire par rapport à celle prévue par la loi des mélanges. Cette énergie et cette chaleur spécifique liée au rangement des atomes dans le réseau sont appelées, de ce fait, « configurationnelles ». L'intégration de la courbe précédente permet d'évaluer l'énergie totale qu'il faut dépenser pour détruire tout arrangement ordonné; on voit que au delà de Tc, la courbe ne rejoint pas immédiatement la courbe théorique et cela correspond au fait qu'une certaine énergie supplémentaire est nécessaire pour réaliser la disparition des noyaux locaux encore ordonnés. Les considérations sur la chaleur spécifique de certains alliages constituent une confirmation de la théorie de l'ordre local d'après Bethe et Peierls.

L'architecture interne d'un alliage subit donc des modifications profondes avec les traitements thermiques; il est commode d'envisager pour chaque alliage deux températures θ_1 et θ_2, $\theta_1 < \theta_2$ telles que : 1° Au-dessus de θ_2 les échanges d'atomes deviennent très nombreux, si bien qu'une trempe rapide conservera en général l'état désordonné qui règne à haute stempérature; 2° Au-dessous de θ_1 les permutations d'atomes ne peuvent pratiquement plus se produire, la limite de diffusion est atteinte, la vitesse avec laquelle les atomes changent de place devient négligeable pour que les propriétés mesurables de l'alliage puissent être modifiées dans un temps raisonnable. Autrement dit, l'échange des atomes peut être comparé à certain processus chimique d'activation qui se déclanche à partir d'une température déterminée; la mobilité des atomes augmente à partir de θ_1, jusqu'au moment où le désordre est atteint à θ_2. Dans la théorie de Bragg et Williams, l'énergie V nécessaire pour l'échange de 2 atomes différents d'une même paire est minimum et nulle lorsque le degré d'ordre S = 0, valeur qui est atteinte à la température critique, si bien que dans ce cas θ_2 et T_c sont confondues. Pour Bethe et Peierls, le désordre statistique n'est réalisé qu'à une température θ_2 supérieure à T_c; au-dessus de T_c, si la répartition n'est plus ordonnée dans l'ensemble du réseau, il subsiste, comme nous venons de le dire, des noyaux juxtaposés dans lesquels existe un certain état d'ordre; il faut élever la température à θ_2 nettement au-dessus de T_c pour obtenir la disparition de ces noyaux.

La considération des trois températures θ_1, θ_2 et T_c permet en général de prévoir, lors du refroidissement d'une solution solide, laquelle des trois éventualités suivantes peut se produire : ou bien la solution solide reste désordonnée, ou bien elle s'ordonne suivant une surstructure ou bien enfin la solution solide phase homogène se sépare en deux phases de composition différente. Ainsi :

1° Si $T_c < \theta_1$, aucun traitement thermique ne peut faire apparaître une structure aux températures où, thermodynamiquement, elle serait stable, les échanges d'atomes ne sont pas possibles;

2° Si $\theta_1 < T_c < \theta_2$ le refroidissement lent donnera une surstructure tandis que la trempe ne maintiendra qu'un ordre partiel;

3° $\theta_2 < T_c <$ P. F. (point de fusion de l'alliage); la solution se solidifiera à l'état désordonné mais suivant la vitesse du refroidissement ultérieur, il y aura apparition d'une surstructure ou séparation de phases;

4° P. F. $< T_c$ dès la solidification, on aura surstructure ou séparation de phases suivant le signe de la quantité $V = \frac{1}{2}(V_A + V_B) - V_{AB}$ que nous avons rencontrée précédemment. Lorsque l'énergie de liaison entre atomes différents est plus grande que l'énergie liant les atomes semblables, la quantité V est $< o$, une surstructure se produira; on connaît, en particulier, l'exemple de l'alliage Cu_3Sb qui reste ordonné jusqu'à son point de fusion; au contraire si la quantité V est $< o$, la séparation de phases se réalisera.

Nous avons constaté, par les exemples cités dans l'étude des propriétés physiques que les surstructures apparaissent plus nettement lors du recuit des alliages considérés que lors de leur refroidissement Le recuit, d'ailleurs, entraîne toujours, pour un alliage quelconque, de profondes modifications; l'une d'entre elles, observée pour un certain nombre de solutions solides binaires, est particulièrement importante à considérer; il s'agit du « durcissement structural » qui résulte de l'opération du « revenu » et qui correspond au cas où il est possible d'obtenir par trempe une phase α plus ou moins sursaturée par rapport à une autre phase β; la forme de la courbe de saturation de α — qui sépare les domaines des phases α et β — montre si l'on peut conserver la solution solide hors d'équilibre à la température ambiante.

L'élévation de température lors du revenu provoque alors la précipitation en particules très fines de la phase β. Cette précipitation est accompagnée d'un durcissement appelé « durcissement structural » qui est mis très souvent à profit pour améliorer les propriétés des alliages. La notion de surstructure a permis d'expliquer certains faits constatés dans le recuit des alliages légers. Tout d'abord il est connu que, dans la plupart des solutions solides susceptibles de se décomposer par vieillissement, les atomes dissous se trouvent en très petit nombre par rapport aux atomes du solvant. Par suite, ils sont à grande distance les uns des autres et pratiquement isolés si l'on admet leur répartition statistique dans la solution solide. Aussi en aucun point du réseau les atomes dissous ne peuvent réaliser une concentration suffisante pour pouvoir former spontanément la phase précipitée.

Ceci conduit à la première idée d'une migration et d'une concentration préalable des atomes dissous au sein même de la solution solide et précédant ainsi toute précipitation effective. De plus, comme la phase précipitée a une structure bien définie, il est logique de penser que cette concentration ne se fera pas au hasard dans le réseau, mais qu'elle cherchera à reproduire presque intégralement la structure du précipité ou tout au moins à reproduire une forme parallèle et de même orientation. On arrive ainsi à l'idée d'une répartition ordonnée en phase homogène de la solution solide où, initialement, les atomes étaient répartis absolument au hasard.

C'est, en premier lieu, MM. Lacombe et Chaudron, dans une étude de la décomposition des solutions solides aluminium-magnésium à haute teneur en magnésium (12 et 13,5 0/0), qui émirent l'hypothèse d'une migration des atomes de magnésium, qui viennent occuper dans le réseau de la solution solide primitive des positions privilégiées. On obtiendrait ainsi un état ordonné de la solution solide précédant la précipitation proprement dite de la phase Al_2Mg_3. Cette hypothèse était fondée sur le fait qu'au début du revenu on observe à 140° et 200° une augmentation anormale du paramètre de la solution solide alors qu'aucun précipité n'est visible au microscope. Ces maxima anormaux se signalaient par une grande finesse des raies des spectres X permettant le dédoublement facile du doublet $K\alpha_1\alpha_2$. Par la suite ces mêmes auteurs étendirent la notion d'ordonnancement des atomes dissous aux solutions aluminium-cuivre et aluminium-zinc: il est possible, en particulier de disposer une maille quadratique dans le réseau cubique de la solution solide elle-même, les atomes de cuivre se plaçant uniquement aux 8 sommets de la maille tétragonale.

Pour le même système Al-Cu, M. Guinier, qui avait d'abord douté de la possibilité d'existence d'une surstructure dans les solutions solides de faibles concentrations en atomes dissous, est parvenu tout récemment à mettre en évidence deux étapes successives lors du revenu de mono-cristaux dont on suit les transformations par une méthode de diffusion de rayons X monochromatiques. Il y a d'abord rassemblement des atomes de cuivre dissous en petits amas plans d'épaisseur très faible distribués de façon irrégulière mais disposés parallèlement aux plans (100) du cristal de la solution solide. Puis la surstructure apparaît, constituée par une phase quadratique à base centrée de paramètres $a = a_0$ et $c = 2\ a_0$ (a_0 étant la maille de la solution solide); cette phase quadratique précéderait la formation du super réseau décrit par MM. Chaudron et Lacombe, autrement dit on observe trois étapes intermédiaires avant d'aboutir à la précipitation de la véritable phase d'équilibre correspondant au diagramme d'état, c'est-à-dire à Al_2Cu. Ces études permettent de généraliser l'idée de surstructure à des alliages présentant des concentrations en atomes dissous relativement faibles et ainsi que nous l'avons dit, il faut envisager d'abord une migration de ces atomes dissous vers certaines régions de la solution solide de manière que dans de telles régions leur concentration soit suffisante pour former la phase précipitée; la surstructure apparaît ensuite, mais elle reste localisée dans des domaines de faible étendue et n'est pas cohérente dans toute la masse de la solution solide comme dans le cas général.

§ V. — *Stabilité des surstructures.*

Connaissant les conditions dans lesquelles une surstructure peut se produire, il est intéressant maintenant de savoir qu'elle est la stabilité de l'édifice obtenu; les facteurs principaux qui influent sur cette stabilité sont ceux que l'on rencontre lors de l'étude générale sur la miscibilité réciproque de deux métaux. Ainsi nous terminerons cet exposé par des considérations d'une plus grande portée s'étendant à la structure des alliages en général. Parmi les facteurs qui limitent l'étendue en concentration des solutions solides formées par deux métaux, deux sont particulièrement importants à considérer, savoir: la grandeur des rayons atomiques et la concentration des électrons de valence. Hume Rothery, d'après ses recherches sur les alliages Cu-Ag, en 1935 et 1936, a montré que la formation d'un domaine étendu de solutions solides est possible lorsque les diamètres des atomes diffèrent

de moins de 13,5 à 14 0/0. Le schéma projeté représente les diamètres atomiques des métaux; on a tracé les droites horizontales correspondant aux diamètres atomiques du cuivre et de l'argent ±13,8 0/0 (fig. 22) on voit ainsi les métaux qui peuvent s'allier dans un domaine étendu de concentration soit au cuivre, soit à l'argent, certains, comme le zinc, se trouvent dans la zone favorable à la fois pour Cu et Ag et de fait le zinc donne des solutions solides étendues avec chacun d'eux.

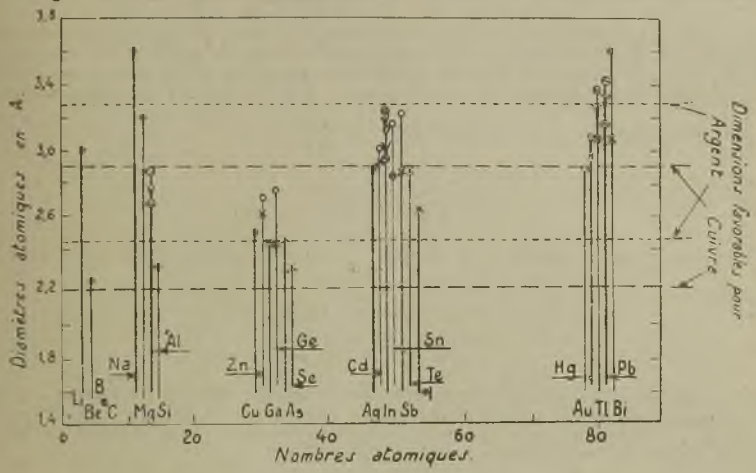


Fig. 22. — Schéma des diamètres atomiques.

En somme, la réceptivité du réseau du métal dissolvant pour des atomes étrangers est annulée dès que leurs dimensions atteignent une certaine valeur. Si dans une solution solide obtenue dans le cas favorable ci-dessus (différence des diamètres atomiques inférieure à 14 0/0) une surstructure apparaît, sa stabilité sera d'autant plus grande que la différence entre les diamètres des atomes du métal dissolvant et du métal dissous sera plus élevée en restant $<$ 14 0/0; on conçoit, en effet, que plus la déformation du réseau du métal dissolvant est importante, plus la tendance à produire un rangement ordonné pour diminuer les tensions internes se manifestera. De fait, on observe des surstructures stables dans des systèmes tels que Cu-Au Fe-Al dans lesquels les dimensions des atomes sont dans les limites favorables et non dans le système Ag-Au pour lequel les diamètres atomiques des deux métaux sont presque égaux. Dans ce dernier cas, la déformation du réseau est très faible et les atomes peuvent s'échanger si librement qu'un rangement régulier est à peine plus stable qu'un rangement quelconque; cette circonstance a été mise à profit en 1938 et 1939 par Hultgren et Tarnopol dans leur étude sur l'influence qu'exercent sur l'énergie d'ordre les interactions entre atomes et les tensions dans le réseau; les tensions internes, facteur géométrique, peuvent être éliminées si l'on remplace dans un alliage or-cuivre une fraction des atomes d'or par des atomes d'argent de diamètres sensiblement égaux; il est ainsi possible d'évaluer la partie de l'énergie relative aux seules forces atomiques, c'est ce qui a été fait dans l'étude d'une série d'alliages contenant 50 0/0 de cuivre, 0 à 5 0/0 d'argent, 45 à 50 0/0 d'or. On peut donc dire que la formation d'un super-réseau consiste en un nouveau rangement atomique dans lequel les atomes se groupent avec une énergie plus faible, d'où pour l'alliage une stabilité plus grande que dans un rangement quelconque.

Avec l'influence de la grandeur des rayons atomiques, la considération des électrons de valence due à Hume-Rothery constitue les facteurs les plus importants relativement à la formation des solutions solides, à leurs limites de concentrations et à leur structure. Un métal doit être envisagé non comme un assemblage d'atomes métalliques, mais plutôt comme un groupement d'ions métalliques maintenus ensemble par l'attraction des électrons de valence interposés. On appelle concentration des électrons de valence le rapport du nombre total des électrons de valence au nombre total des atomes présents; Hume-Rothery a constaté que ce rapport est voisin de 1,4 pour les solutions solides primaires saturées, c'est-à-dire lorsque la solution secondaire β apparaît. De fait on trouve que pour toutes les phases β le rapport est toujours voisin, mais inférieur à 3/2, valeur qui caractérise le réseau de cubes centrés des phases β; prenons un exemple, celui des laitons β, dont la

composition est voisine de CuZn; l'atome de cuivre (monovalent dans la classification) possède un électron de valence, l'atome de zinc, deux électrons de valence, la concentration des électrons de valence telle que nous l'avons définie est bien $\frac{e}{a} = \frac{3}{2}$, il en est de même pour les alliages : Cu_3Sn, AgCd, etc...

$$\frac{5+4}{6} = \frac{3}{2}, \quad \frac{1+2}{2} = \frac{3}{2}$$

A l'autre extrémité du diagramme, les solutions solides ε à structure hexagonale, occupent une position analogue aux solutions β; dans le système cuivre-zinc, la phase ε apparaît lorsque la solution primaire η (analogue à α) est saturée, c'est-à-dire quand la concentration en cuivre dépasse 3 0/0. Pour les solutions solides ε, la valeur du rapport $\frac{e}{a} = 7/4$ ainsi dans les alliages :

$$CuZn_3 \quad , \quad Ag_5Al_3$$
$$\frac{(1+6)}{(1+3)} \quad \frac{(5+9)}{8}.$$

Pour les solutions solides γ, le rapport $\frac{e}{a}$ prend la valeur 21/13; ainsi dans les alliages

$$Cu_5Zn_8 \quad Ag_5Cd_8 \quad Cu_9Al_4$$
$$\frac{5+16}{5+8} \quad \frac{5+16}{5+8} \quad \frac{9+12}{9+4}$$

la structure est ici beaucoup plus compliquée, la maille cubique est formée à partir de l'empilement de 27 cubes élémentaires contenant 54 atomes (fig. 23 *a*); la structure γ s'obtient en enlevant deux atomes particuliers et en donnant un déplacement convenable aux atomes restants (fig. 23 *b*).

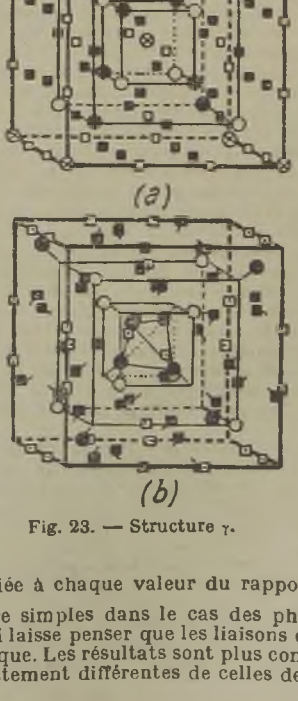


Fig. 23. — Structure γ.

Nous voyons donc associée à chaque valeur du rapport $\frac{e}{a}$ une structure déterminée; rapport et structure simples dans le cas des phases β, ε... à caractères métalliques marqués, ce qui laisse penser que les liaisons entre les atomes différents sont encore du type métallique. Les résultats sont plus compliqués pour les phases γ dont les propriétés sont nettement différentes de celles des solutions β, la conduc-

libilité électrique et la dureté sont plus grandes, le module d'élasticité est supérieur à celui des métaux purs; même dans le cas de constituants paramagnétiques, l'alliage est fortement diamagnétique; ces constatations permettent de penser que les liaisons entre atomes s'éloignent du type métallique pour se rapprocher du type de covalence. Aussi distingue-t-on souvent pour les solutions solides secondaires entre les phases β, ε à caractère métallique marqué, considérées comme solutions secondaires proprement dites et les phases telles que γ à caractère métal lique atténué désignées sous le nom de composés intermétalliques.

Nous avons dit précédemment qu'un métal doit être regardé non comme un assemblage d'ato es métalliques, mais comme un groupement d'ions métalliques maintenus ensemble par l'attraction des électrons de valence. Pour préciser cette conception, Hume-Rothery envisage l'existence d'un réseau d'électrons de valence en inter-pénétration dans le réseau d'atomes de telle manière que le rapport $\frac{e}{a}$ soit satisfait (fig. 24). On peut, par exemple, placer dans le réseau cubique centré des phases β des électrons soit au milieu des arêtes, soit au centre des faces de telle manière que le rapport $\frac{e}{a} = \frac{3}{2}$.

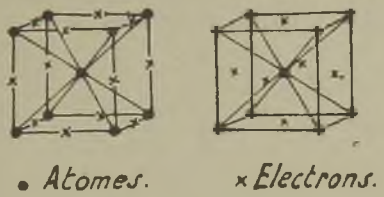


Fig. 24. — Réseau d'électrons.

Norbury, en 1939, a repris l'idée de Hume-Rothery et l'a développée en envisageant pour les composés inter-métalliques, en particulier, la possibilité d'un remplacement partiel d'atomes par des électrons et réciproquement, un tel remplacement ne modifie pas le nombre total atomes + électrons, mais change la valeur du rapport $\frac{e}{a}$ en dégradant la symétrie du réseau; ainsi peut s'expliquer la complication de la structure γ caractérisée par la valeur 21/13 du rapport $\frac{e}{a}$; cette structure se déduit alors de la structure cubique centrée des phases β de compositionCuZn; nous avons dit qu'elle résultait de l'empilement de 27 cubes élémentaires, ce qui donne d'abord une grande maille à 54 atomes; il faut ensuite enlever deux atomes particuliers et donner un déplacement convenable aux atomes restants. Norbury précise que dans la cellule à 54 atomes et 81 électrons (27 Cu × 1 + 27 Zn × 2), s'il s'agit des laitons, il suffit pour obtenir la cellule γ de remplacer deux atomes par deux électrons, ce qui est possible en substituant six atomes de cuivre, soit six électrons par quatre atomes de zinc, soit 8 électrons; cet échange ne modifie pas le nombre d'atomes + électrons, soit 54 + 81 = 135 ou 52 + 83 = 135, mais le rapport $\frac{e}{a}$ passe de la valeur 21/13 = 84/52 = 1,615 à 83/52 = 1,596 et la formule du composé inter-métallique s'écrit d'après Norbury $Cu_{11}Zn_{21}$ (27 — 6, 27 + 4) au lieu de Cu_5Zn_8 comme l'indique Hume-Rothery.

Le tableau suivant résume les résultats :

$\frac{3}{2} = \frac{81}{54} = 1,5$	Cu Zn($Cu_{27}Zn_{27}$)	Phase β	50 0/0 Zn en atomes	
$\frac{83}{52} = 1,596$ (Norbury)	$Cu_{11}Zn_{21}$	— γ	59,6	—
$\frac{21}{13} = \frac{84}{52} = 1,615$ (H. Rothery)	Cu_5Zn_8	— γ	62,5	—

Nous voici arrivés à la limite des idées actuelles sur la structure des alliages; on voit que dans le cas général, la considération du rapport $\frac{e}{a}$ ou du nombre $e + a$

fixe la structure de l'alliage beaucoup plus que la nécessité d'un arrangement régulier, lequel ne peut même pas être réalisé avec certaines proportions des constituants, comme nous venons de le constater dans l'exemple des laitons γ. L'apparition d'une surstructure correspond, au contraire, au cas où l'influence des forces d'ordre prédomine l'influence des facteurs $\frac{e}{a}$ ou $e + a$.

Conclusion.

L'étude des structures présente non seulement un grand intérêt pratique en apportant une solution à certaines questions métallurgiques tant du point de vue fabrication qu'emploi des alliages, mais elle a fourni des données précises sur les conditions dynamiques à l'intérieur d'un cristal métallique, c'est-à-dire sur l'équilibre entre la tendance de l'agitation thermique à produire un état cahotique et la tendance opposée des forces inter-atomiques à établir la régularité.

Une bibliographie complète de la question des surstructures pourra être consultée dans une brochure qui sera publiée prochainement (*Actualités scientifiques*, Hermann, Editeur) et qui dès maintenant est déposée au Centre National de la Recherche Scientifique où l'on peut obtenir un micro-film.

STRUCTURE DES SOLUTIONS DE SAVON

Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France le 28 Janvier 1944

par D. DERVICHIAN et F. LACHAMPT

Introduction.

L'intérêt industriel évident des savons masque l'intérêt théorique capital de leurs solutions. Au cours de ces dernières années, des renseignements précis sur la structure moléculaire et micellaire des savons sont venus s'ajouter à ce que l'on savait déjà sur la structure fine des corps gras. Du fait de leur constitution moléculaire simple, les sels alcalins des acides gras constituent donc un modèle type de colloïdes lyophiles dont on peut facilement interpréter les propriétés générales.

L'étude des solutions de savon intéresse donc autant le physico-chimiste que le biologiste; mais, par contre-coup, la connaissance plus précise de la constitution et de la structure de ces solutions colloïdales ne peut rester ignorée du chimiste industriel, car elle vient confirmer et éclairer de façon troublante les résultats acquis par le savonnier au cours des siècles.

Le mérite des premières études physico-chimiques d'ensemble sur les savons revient à Mc Bain et à ses collaborateurs (1). Un grand nombre de faits accumulés par leurs recherches constituent la base expérimentale la plus importante. Étudiant tout d'abord la conductibilité des solutions de savon, Mc Bain interprète sa variation en fonction de la concentration en faisant intervenir d'une part des molécules ou des ions libres et d'autre part des micelles provenant de leur association. Aux concentrations faibles, il envisage l'équilibre entre ces deux espèces de particules et étudie le passage des unes aux autres. Pour les concentrations plus élevées, il définit les différentes phases rencontrées dans la pratique par les savonniers et en détermine les domaines d'existence en fonction de la température et de la concentration.

Il faut donner une grande place à Lottermoser (2) et à Hartley (3), en particulier, parmi les auteurs qui ont poursuivi et complété ces travaux et qui ont apporté plus de précisions dans la transition et l'équilibre entre ions et micelles. Lawrence (4) a cherché à expliquer par la structure moléculaire des corps gras celle de la micelle, apportant en même temps la signification du point de Krafft et proposant certains modes d'association de « petites micelles » pour donner naissance à de « grandes micelles ». L'école de Thiessen (21) s'est consacrée plus particulièrement à l'étude de la structure micellaire par la diffraction des rayons X. Ainsi que nous allons le voir, les solutions de savon coagulées ne sont que des suspensions de micro-cristaux, la solution ne devenant à proprement parler colloïdale qu'au-dessus d'une certaine température de clarification (point de Krafft), où sont libérées les micelles ayant une structure particulière. Or, tant que les analyses aux rayons X avaient porté sur des solutions au-dessous du point de Krafft, les résultats obtenus n'avaient donné aucun renseignement nouveau sur la structure micellaire (5). De plus, l'emploi du mot « micelle » pour désigner les agglomérats de toute nature accroissait la confusion. En 1939, Stauf, Kiessig et Philippoff ont étudié systématiquement aux rayons X des solutions de savon à différentes concentrations et à différentes températures. Leurs résultats ont contribué largement à éclaircir la question au point de pouvoir mettre d'accord des thèses jusque-là adverses.

C'est en nous basant en grande partie sur ces résultats et sur nos connaissances des couches monomoléculaires que nous essayons ici de donner une explication d'ensemble et complète de l'édification de la structure micellaire de ces solutions et de leurs propriétés générales.

Position du problème.

Un savon ne se dissout dans l'eau qu'au-dessus d'une température définie par la nature de l'acide gras et du cation alcalin. C'est ainsi que le palmitate de sodium est insoluble dans l'eau à la température ordinaire, mais donne une solution limpide aussitôt que l'on dépasse 65°. En laissant refroidir cette solution elle se trouble soit immédiatement, soit au bout d'un temps plus ou moins long et peut donner au préalable un gel transparent. Le trouble est indépendant de la concentration;

celle-ci ne modifie que la consistance de l'ensemble, mais, qu'il s'agisse d'un coagulat concentré à 70 0/0 ou bien dilué à 1 ou 2 0/0, l'hétérogénéité optique apparaît au cours du temps.

En chauffant à nouveau, le trouble disparaît dès que l'on atteint le point précédemment défini. Le fait important est que cette température, appelée « point de Krafft » est à peu près indépendante de la concentration. Cela indique qu'il ne s'agit pas d'un accroissement ordinaire de la solubilité, mais d'une véritable transformation de structure analogue à la fusion. Ainsi que l'avait remarqué Krafft (6), la température de transformation, qui varie néanmoins de plusieurs degrés dans le domaine des très fortes concentrations, est beaucoup plus voisine du point de fusion de l'acide gras correspondant que de celui du savon anhydre. Exemple : point de fusion de l'acide palmitique : 62°, point de Krafft du palmitate de sodium : 60 à 65°, point de fusion du savon anhydre : environ 280°.

Au-dessus du point de Krafft, les solutions de savon peuvent présenter trois phases qui se distinguent uniquement par leur contenu en eau. L'une de ces phases est optiquement isotrope, les deux autres anisotropes, rétablissant la lumière entre nicols croisés; chacune existe dans un domaine de concentration bien défini. En dehors de ces domaines, c'est-à-dire pour des concentrations globales intermédiaires entre celles de deux phases qui se suivent, apparaissent des zones de démixtion où les phases coexistent et se séparent. C'est ainsi que pour le palmitate de sodium à 90° par exemple la solution isotrope existe jusqu'à la concentration de 20 0/0 en savon. Puis vient une zone de démixtion menant à la première phase anisotrope (*middle soap* des Anglais ou *klump Seife* des Allemands) dont le domaine est compris entre 30 0/0 et 50 0/0. Après une seconde zone de démixtion, apparaît la seconde phase anisotrope (*neat soap* ou *kern Seife*) qui se maintient entre 60 0/0 et 70 0/0. Plus haut encore, c'est le savon anhydre (*curd soap* ou *geronnener Kern*) qui se sépare de la précédente phase (*).

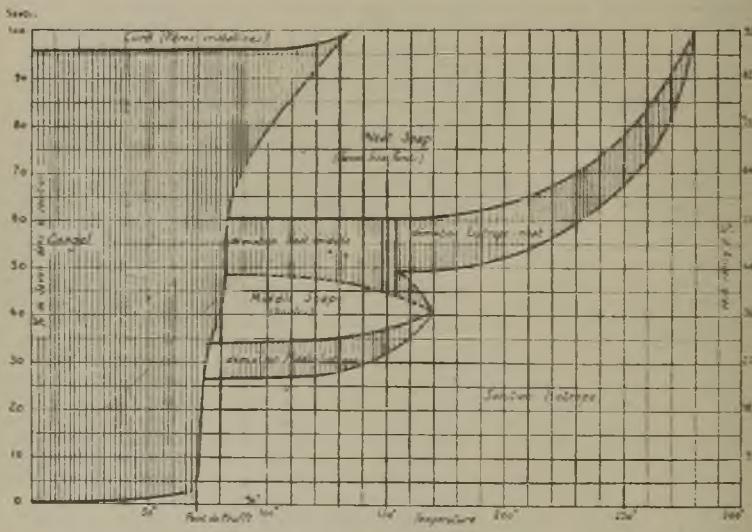


Fig. 1.

Système Palmitate de Na-Eau (d'après Mc Bain). — Diagramme d'existence des différentes phases isotropes et anisotropes à différentes températures (abscisses) et concentrations (ordonnées). Les aires blanches représentent les domaines d'existence des phases pures. Les parties hachurées représentent les zones de démixtion.

Le diagramme de la figure 1 résume ces particularités : les ordonnées correspondent aux concentrations, alors que les abscisses représentent les températures. Les aires hachurées sont les domaines de concentration et de température où se

(*) Le groupement des Techniciens de la Savonnerie a proposé l'emploi en français des termes suivants pour désigner les différentes phases :

Savon médian pour middle soap.
Savon lisse pour neat soap.
Savon cristallin pour curd soap.

produisent les démixtions, les espaces blancs sont les domaines d'existence des différentes phases. On remarque qu'une ligne, plus ou moins verticale, laisse à gauche les températures où l'ensemble se prend en gel et coagule et pour lesquelles il n'y a pas à proprement parler de solution colloïdale. L'abscisse de la frontière verticale de séparation correspond précisément à la température du point de Krafft. Toute l'aire située à gauche de cette frontière est en fait une zone de démixtion, la gélification ne représente qu'un état métastable et, dans le cas idéal de la coagulation complète, les deux phases en présence sont la solution isotrope et le savon anhydre en fins cristallites à l'état de suspension; d'où l'aspect trouble. Les lignes verticales qui parcourent la région gauche du diagramme joignent donc les domaines d'existence des deux phases : la phase isotrope dans le bas et la phase Curd dans la partie supérieure. Les fibres dont l'enchevêtrement donne le caillot qui apparaît à la coagulation ne sont imprégnées qu'extérieurement par l'eau et c'est de cristallites de la phase anhydre qu'elles sont constituées. Il est néanmoins malencontreux que l'on ait désigné une phase par le mot « curd » qui, en anglais signifie caillot. A la suite de Mc Bain, nous continuerons dans le diagramme à désigner par « curd » le savon anhydre, mais nous appellerons « coagel » le coagulat.

Nous avons fait toutes réserves quand à la formation de ce coagulat. En descendant au-dessous de la température de Krafft, la solution très souvent, au lieu de se troubler et bien que conservant son apparence limpide, devient rigide : c'est le gel. En fait, la durée précédant l'apparition du gel est d'autant plus longue que la solution est plus diluée. De même, pour figer rapidement l'ensemble en un gel, il faut abaisser la température d'autant plus bas que la solution est plus diluée. C'est ainsi que, par exemple, pour le palmitate de sodium la gélification se produit à 52° pour une solution à 6 0/0, 48° pour 3 0/0, 43° pour 1 0/0 et 38° pour 0,5 0/0. Toutes les propriétés des solutions de savon au-dessus du point de Krafft nous conduisent à admettre qu'il s'agit de solutions colloïdales, c'est-à-dire, que le sel de l'acide gras dissous se trouve, non pas à l'état de dispersion moléculaire ou ionique, mais à l'état de micelle, agglomération de molécules ionisées. Mais il est tout aussi évident qu'aux très grandes dilutions le savon dissous peut être complètement dispersé à l'état de molécules ou plus exactement d'ions.

A quelles concentrations et dans quelles conditions le passage de l'état de solution moléculaire à l'état de solution micellaire se fait-il? Est-ce par stades successifs, c'est-à-dire, par formation d'agglomérats relativement petits donnant ensuite des agglomérats plus importants possédant une structure différente? Quel peut être le mode d'arrangement des molécules dans les micelles? S'agit-il d'ailleurs d'associations de molécules pour donner des micelles neutres, ou au contraire, d'ions pour donner des micelles ionisées et chargées? Voilà les diverses questions que les différents chercheurs ont eu à se poser.

L'étude de la conductibilité a permis en premier lieu d'apporter des renseignements sur la structure des solutions de savon. La figure 2 reproduit les courbes de la conductibilité moléculaire en fonction de la concentration, relatives au myristate et au myristyl-sulfate de sodium.

On sait que les solutions de savon, telles que le myristate de sodium, formé d'un acide faible et d'une base forte, sont hydrolysées en milieu dilué, alors que les solutions des alcoyl-sulfates telles que le myristyl-sulfate de sodium, constitué par la même chaîne paraffinique mais terminé par un groupement acide beaucoup plus fort, ne le sont pas.

Myristate de sodium : $CH_3-(CH_2)_{12}-COO\ Na$

Myristyl-sulfate de sodium : $CH_3-(CH_2)_{13}-OSO_3Na$

De ce fait, alors qu'au-dessous de la concentration du point I, c'est-à-dire aux grandes dilutions, la conductibilité des solutions d'alcoyl-sulfate varie régulièrement comme celle des électrolytes forts ordinaires, la conductibilité moléculaire des sels d'acides gras croît anormalement avec la dilution, par suite de la libération accrue des ions OH par hydrolyse du savon (7). On voit sur les deux courbes de la figure 2 qu'une discontinuité (point I) apparaît pour une concentration d'environ 0,01 M. A partir de ce point et pour les plus fortes concentrations les deux types de corps donnent des courbes identiques dans leur forme générale.

Sur l'état du savon dissous, dans le domaine de concentration inférieur au point I, l'unanimité est faite : nous admettons actuellement que les molécules de savon sont ionisées, donnant d'une part l'ion à chaîne paraffinique terminé par le groupe COO^- et d'autre part l'ion Na^+ ou K^+.

Comment interpréter la chute dans la conductibilité à partir du point I et jusqu'au point II? Au moment où Mc Bain abordait la question, la partie allant jusqu'au point I était inconnue et l'on aurait pu croire que la chute que nous observons à partir du point II n'était que la suite d'une chute uniforme sans aucune discontinuité depuis les dilutions infinies. On admettait aussi à cette époque que

les solutions d'électrolyte n'étaient que partiellement ionisées et que, d'une façon générale, la chute de la conductibilité moléculaire avec l'accroissement de la concentration en électrolyte était due à une diminution de l'ionisation. Il était donc tout naturel pour Mc Bain d'interpréter cette chute progressive de la conduc-

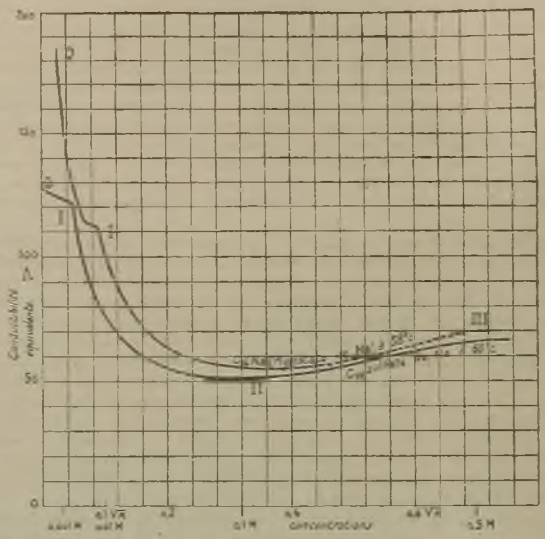


FIG. 2.

Courbes des conductibilités moléculaires du myristate de sodium (7) et du myristyl-sulfates de sodium (8) en fonction de la concentration. En ordonnées sont portées les conductibilités moléculaires, en abscisses, la racine carrée des concentrations moléculaires.

tibilité moléculaire des solutions de savon par l'apparition croissante des molécules neutres.

Grâce à la découverte par Lottermoser et Püschel (8) de la partie de la courbe correspondante aux très grandes dilutions (0 à I) et ayant en vue les idées actuelles sur la constitution des électrolytes, Hartley (3) place au point I l'apparition des micelles par l'association des ions jusque-là libres; ces micelles formées d'ions sont elles-mêmes complètement ionisées. Elles représentent pour Hartley des particules plus ou moins sphériques dans lesquelles les chaînes paraffiniques des molécules sont toutes dissimulées vers l'intérieur, alors que les groupements polaires COO^- se trouvent au contact de l'eau et tapissent la surface de la micelle d'un grand nombre de charges négatives; ce qui, dans l'ensemble, constitue une charge superficielle dont la densité est relativement très grande par rapport à la dimension de la particule.

La conséquence de cette forte densité de charge superficielle est que chaque micelle est entourée d'un nuage d'ions de signes positifs (gegenions) qu'elle retient et transporte. Le transport de ce nuage de gegenions, dont l'existence est d'ordre statistique, ne s'effectue que si la vitesse de déplacement de la micelle est petite par rapport à la durée de formation du nuage, ce qui est le cas dans les conditions expérimentales d'établissement de la courbe (3).

Considérons la région remontante de la courbe à partir du point II et vers III. C'est dans ce domaine que Mc Bain faisait apparaître les premières micelles. Ayant admis la coexistence de molécules et d'ions dans le domaine précédent, il était amené naturellement à conclure qu'il apparaissait simultanément en II, d'une part, *des micelles ioniques* formées par l'association des ions et, d'autre part, *des micelles neutres* formées par l'association des molécules non ionisées. Les micelles ioniques seraient plus petites que les micelles neutres et c'est surtout à ces dernières qu'il faudrait attribuer les propriétés colloïdales.

Pour résumer, dans les deux théories on admet à partir d'une certaine concentration la formation de micelles au dépens de molécules ou d'ions. La différence réside dans le point choisi pour la première apparition de ces micelles : pour Hartley,

elles commencent à se former en I, pour Mc Bain en II; de plus pour Hartley, n'existent que des micelles ionisées alors que pour Mc Bain coexistent toujours et apparaissent simultanément des micelles ioniques et des micelles neutres.

Nous n'avons cité que les deux théories les plus marquantes et auxquelles se ramènent avec quelques variations de détails un certain nombre d'autres. Pour Lottermoser et Frotscher (9), par exemple, entre I et II apparaissent des micelles exclusivement neutres se chargeant ensuite à partir de II, ce qui expliquerait l'accroissement de la conductibilité moléculaire qui se traduit par une remontée de la courbe. Pour Howell et Robinson (10) comme pour Mc Bain, c'est bien en II qu'apparaissent les micelles, mais celles-ci sont exclusivement ioniques; de plus, dès le point I, par suite de l'espace restreint offert aux gros ions que constituent les molécules de savon, celles-ci sont groupées en assemblages fugaces dont les probabilités d'existence sont d'autant plus grandes qu'on se rapproche du point II. A ces agglomérations fugitives d'ions on a donné le nom de « prémicelles ».

Retenons cependant l'interprétation de Lawrence (4) qui, admettant l'existence de petites et de grandes micelles, apporte quelques précisions nouvelles sur le mode de formation des grandes par agrégation des petites. De plus pour lui, les petites micelles, aussi bien que les grandes, ne sont pas sphériques et possèdent une structure qui varie avec la température.

L'étude par la diffraction des rayons X devait apporter des précisions un peu plus grandes sur le domaine d'existence et la structure fine des micelles.

La solution isotrope.

Rappelons la structure feuilletée des cristaux d'acides gras, déterminée par la diffraction des rayons X. Il existe en premier lieu une grande période (D) correspondant à la hauteur de deux molécules et dont la valeur croît avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne. A côté de cette grande période existent deux autres, plus petites (d_1 et d_2) correspondant aux distances latérales entre les chaînes des molécules voisines. Ces deux petits intervalles ne varient à peu près pas d'un acide gras à l'autre (fig. 3).

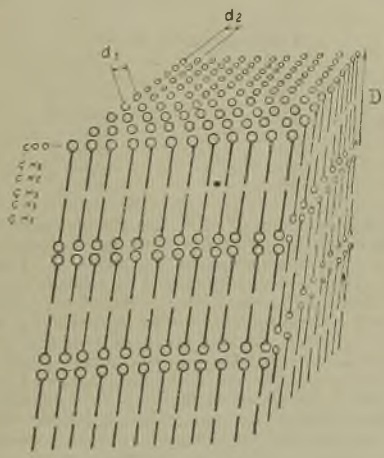


Fig. 3.

Réseau cristallin des acides gras. — D représente le grand intervalle périodique suivant la direction d'allongement des molécules. d_1 et d_2 sont les deux petits intervalles latéraux correspondant aux distances entre files voisines de molécules. Ainsi qu'on le voit, chacun des petits intervalles correspond à une série différente de ces files de molécules.

Des solutions de savon de concentration allant des plus grandes dilutions jusqu'au savon anhydre ont été soumises à l'analyse par les rayons X à différentes températures. Ces recherches systématiques sont dues à J. Stauff (11). Kiessig et Philippoff (12) ont effectué des mesures analogues avec l'oléate de soude. Tant que l'on se trouve au-dessous de la température de Krafft, les diagrammes révèlent deux petites périodes, d_1 et d_2, et une grande période D dont la valeur ne change pas avec la concentration, restant toujours égale au grand intervalle donné par les

cristaux de savon anhydre. On savait depuis assez longtemps que les cristaux anhydres de savon, de même que ceux des cristaux d'acides gras, étaient formés par l'empilement de feuillets constitués chacun d'une double couche de molécules parallèles et disposées bout à bout par leurs extrémités paraffiniques, de telle façon que les deux faces, supérieure et inférieure de chaque feuillet contenaient les groupements polaires (fig. 3). Rappelons que c'est à l'épaisseur de ce feuillet élémentaire, c'est-à-dire à la hauteur de deux molécules que correspond la valeur de la grande période D. On sait qu'elle croît avec le nombre d'atome de carbone de la chaîne. Quant aux petites périodes, d_1 et d_2, elles traduisent les deux séries de distances latérales entre chaînes de molécules voisines dans le réseau cristallin.

En opérant au-dessus du point de Krafft, les diagrammes de diffraction se modifient. Tout d'abord les deux petits intervalles se confondent en un seul d correspondant à une valeur intermédiaire de 4,6 Å. De plus on constate, et c'est là le fait nouveau capital, que le grand intervalle D' croît avec la dilution jusqu'à atteindre des valeurs dépassant de 50 0/0 l'épaisseur initiale du double feuillet élémentaire. L'interprétation la plus vraisemblable est d'admettre qu'entre les feuillets du savon anhydre s'intercalent des molécules d'eau en couches d'autant plus épaisses que la solution en contient davantage (fig. 4). Le tableau ci-après reproduit les grands intervalles correspondant à différentes dilutions du laurate de sodium. Il est certain que la structure des solutions qui donne lieu à la diffraction des rayons X est une structure stratifiée et que dans chacune des strates, des molécules d'acide gras sont disposées parallèlement et régulièrement.

Concentration en 0/0	Intervalle D' à 75° C
Laurate de Na.	
4,5	—
9	—
13,5	env. 40-42 Å
22	39,0
35	35,6
70	32,0
100	(29,8)
Tétradécylsulfate de Na.	
3	—
7,5	—
12	—
18	env. 60-65 Å
40	55,0
60	48,2
80	42,4
100	(38,3)

Stauff constate expérimentalement que les grands intervalles disparaissent à des concentrations inférieures au point III (voir fig. 2), tandis que les petits intervalles subsistent jusqu'à la concentration du point II. Les intensités des raies dues à ces petits intervalles ont été mesurées et comparées à différentes concentrations. La concentration où ces raies disparaissent au voisinage du point II est déterminée par Stauff en extrapolant la courbe de variation des intensités en fonction de la concentration. Voulant concilier les idées de Hartley et de Mc Bain, Stauff admet aussi bien l'existence des petites que des grandes micelles et c'est dans cet esprit qu'il cherche à interpréter les résultats obtenus par l'analyse aux rayons X. Grands et petits intervalles ne pouvant être mis en évidence que dans un réseau cristallin développé dans toutes les directions, il pense, que seules les grandes micelles peuvent être responsables aussi bien des grands que des petits intervalles. Il conclut donc que les grandes micelles apparaissent au point II. Comme de I à II la solution est certainement colloïdale et comme l'on n'y constate néanmoins plus aucune interférence, Stauff conclut que les micelles existant dans ce domaine sont d'une autre nature que celles qu'on a appelé « grandes micelles ». De sorte que les petites micelles pourraient avoir la forme que leur avait attribué Hartley, étant constituées par l'agglomération des molécules en particules plus ou moins sphériques, avec tous les groupements polaires dirigés vers l'extérieur.

En tous cas, conclut Stauff, les grandes micelles ne peuvent pas être constituées par une simple agglomération des petites, les deux variétés étant de natures différentes.

Il nous semble que dans l'esprit de Stauff, l'idée de « grande micelle » se confond avec la particule cristalline qui constitue la fibre des coagels de savon, fibre dont la structure avait été déterminée avec précision par Thiessen et Spychalski (21). C'est la micelle ainsi considérée qui serait gonflée progressivement par introduction d'eau entre les feuillets superposés.

Bien qu'ainsi gonflée et contenant, dans certains cas, 8 à 10 couches d'eau intercalées, la micelle, pour Stauff, conserve une individualité et son ensemble est responsable des interférences dues au grand intervalle aussi bien qu'aux distances latérales.

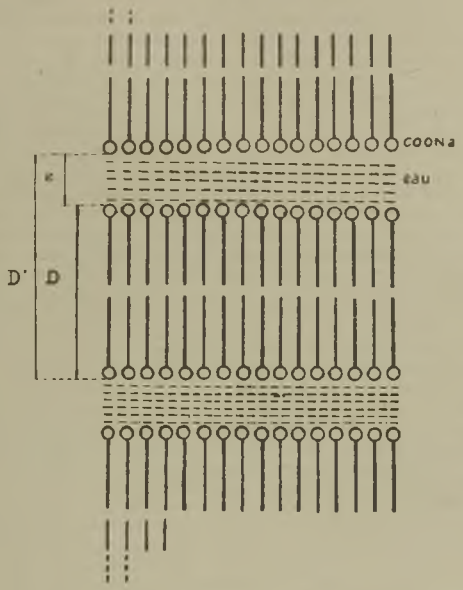


FIG. 4.

Interprétation de l'accroissement du grand intervalle d'après Stauff.

C'est au contraire le double feuillet élémentaire qui figure dans le schéma de Stauff que l'un d'entre nous (13) a identifié avec la micelle, cherchant à expliquer ainsi d'une façon plus satisfaisante les différentes particularités révélées par la diffraction des rayons X. De ce point de vue nous admettrons que les molécules, d'abord libres, se réunissent à partir du point I (nous en verrons la raison plus loin) en micelles constituées seulement de deux couches monomoléculaires planes accolées par leurs groupes CH^3 et présentant deux grandes faces externes tapissées par les groupes ionisés COO^- (fig. 5). La concentration augmentant, le nombre des micelles devient tel qu'il n'y a plus assez de molécules d'eau pour les tenir suffisamment éloignées et indépendantes les unes des autres et, au point II, une structure commence à apparaître. Mais l'arrangement des micelles doit être con-

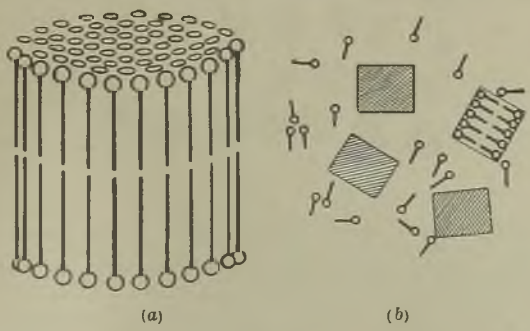


FIG. 5.

a) Micelle élémentaire (schématique).
b) Équilibre entre micelles élémentaires et molécules libres.

sidéré d'une façon analogue à l'association de molécules anisométriques dans la conception actuelle des liquides. Chaque micelle est disposée avec ses grandes faces parallèles et à égale distance de celles de ses voisines, mais l'ordre n'étant pas rigoureux, à partir d'une certaine distance, le désordre devient sensible (fig. 6). Ce n'est que vers le point III que l'eau entre les feuillets étant réduite à 3, 2 ou 1 couche moléculaire seulement, l'ordre se maintient suffisamment loin pour que la solution devienne anisotrope et qu'apparaissent successivement les phases *middle soap* et *neat soap* de Mac Bain. De même que dans un liquide, l'ordre moléculaire à petite distance n'entraîne pas l'existence de petits cristaux juxtaposés, de même, les groupes de micelles, que nous venons d'envisager, ne constituent pas des individus bien définis, d'autant plus que le nombre des micelles ordonnées autour de l'une d'entre elles diminue lorsque croît la dilution. On comprend dès lors les particularités observées par Stauff dans la diffraction des rayons X. La grande période, conséquence de l'arrangement des micelles, croît avec la dilution, mais simultanément les anneaux de diffraction correspondants diminuent d'intensité, jusqu'à disparaître vers 0,6 M, par suite du fait que le nombre des micelles ordonnées en chaque point et en conséquence celui des plans diffusants parallèles est trop restreint pour pouvoir donner lieu à des interférences. Mais, s'il ne l'est plus pour les plans des COO^-, ce nombre peut être encore suffisant en ce qui concerne les plans de réflexions correspondant aux distances latérales entre les chaînes, puisque chaque micelle contient un nombre relativement élevé de molécules. Néanmoins, il arrive que vers 0,2 M, le nombre des micelles ordonnées est trop faible, même pour donner les interférences latérales.

Nous avons vu que les grands intervalles s'évanouissaient pour les concentrations inférieures à environ 0,6 M indiquant par là qu'au-dessous de cette concentration l'ordre, c'est-à-dire l'empilement des micelles, était moins bien marqué. Il est naturel de penser que cet empilement est fonction de la quantité d'eau qui peut baigner latéralement les micelles leur laissant une liberté plus ou moins grande dans leurs mouvements réciproques. Un calcul élémentaire, d'une conception peut-être simpliste, peut donner une indication inattendue. La diffraction des rayons X nous donne en effet la valeur de la grande période pour chaque concentration. Puisque nous connaissons l'épaisseur de la micelle elle-même (épaisseur des doubles feuillets dans le savon anhydre), nous pouvons en déduire, sans aucune hypothèse supplémentaire, l'épaisseur d'eau intercalée entre les micelles élémentaires empilées. Connaissant ainsi le volume d'eau localisé entre les feuillets et, d'autre part, la quantité totale d'eau contenue dans la solution, nous pouvons, par un simple calcul, déterminer, pour chaque concentration, le volume d'eau

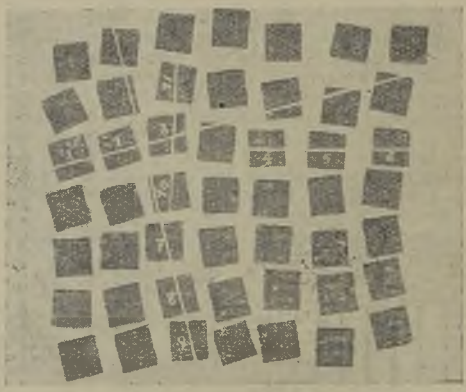


Fig. 6.

Ordre relatif à petite distance et désordre à grande distance. — Avec une tolérance maximum arbitrairement imposée, les micelles 1, 2, 3, peuvent être considérées comme alignées. Celles qui sont plus éloignées sont de plus en plus désordonnées par rapport à ces trois, mais, relativement à l'une quelconque d'entre elles, la micelle 5 par exemple, les voisines immédiates 4 et 6 peuvent tout aussi bien être considérées comme ordonnées. Il en est de même de 7, 8, 9 et de 10, 3, 11. On comparera avec le cas d'un milieu parfaitement cristallisé, où l'ordre se poursuit à grande distance, qu'illustre la figure 9. L'exiguité de la figure nous oblige à ne considérer comme ordonnées que les micelles immédiatement voisines d'une micelle donnée; en réalité l'ordre relatif doit se poursuivre plus loin. De même, il faut transposer le problème du plan dans l'espace à trois dimensions.

disposé latéralement autour des différentes micelles, c'est-à-dire calculer la distance latérale moyenne entre les différentes piles de micelles élémentaires.

Ce calcul, effectué pour chacune des concentrations étudiées par Stauff, montre que la disparition du grand intervalle correspond au domaine des concentrations où l'espace qui sépare latéralement les micelles est du même ordre de grandeur que leur diamètre. Prenons un exemple. Pour le tétradécyl-sulfate de Na l'apparition de l'empilement se produit vers 20 0/0; à cette concentration la grande période est d'environ 65 Å et correspond par suite à une épaisseur d'eau de 25 Å entre les feuillets, puisque les micelles élémentaires ont une épaisseur de 40 Å. Quel que soit alors le diamètre des micelles, le calcul simpliste précédent conduit à la conclusion que la distance latérale moyenne entre les micelles est approximativement égale aux 2/3 du diamètre de la micelle (*). De sorte que les différents disques superposés ne peuvent pas, au-dessus de cette concentration, quitter facilement la pile, du fait d'une espèce d'empêchement stérique : pour parler par image, la colonne que constitue l'empilement des petites micelles n'a pas la place de s'écrouler.

De notre point de vue, *la seule particule ayant une existence définie est donc la micelle élémentaire formée par l'accolement de deux couches de molécules* (fig. 5). Comme elle persiste aux concentrations où toute interférence a disparu, on peut la confondre avec ce que l'on a appelé « petite micelle ». Toutefois nous insistons sur sa forme applatie par opposition à la représentation sphérique envisagée par Hartley.

Et ceci se justifie. En effet, ainsi que nous le verrons, le point de Krafft correspond au passage de l'état solide à l'état smectique (liquide *anisotrope*). La fusion proprement dite donnant naissance à un véritable liquide *isotrope* ne se produit qu'à une température plus élevée. Il s'agit bien entendu de l'état moléculaire *à l'intérieur de la micelle* et ceci indépendamment de l'état de la solution qui, suivant la concentration micellaire, peut être optiquement isotrope ou anisotrope par suite de l'arrangement relatif des micelles.

On comprendrait, dès lors, qu'étant constituées d'une phase smectique, liquide anisotrope, la forme d'équilibre des micelles ne soit pas la sphère, comme ce serait le cas pour des gouttelettes d'un liquide ordinaire isotrope, d'autant plus que l'une des formes d'équilibre des liquides smectiques est justement la forme plane (gouttes à gradins de Grandjean).

Passage de la dispersion moléculaire à la solution micellaire. Dimensions de la micelle.

Par quel mécanisme se fait la transition de l'état de molécules libres en solution à l'état de molécules rassemblées en micelles? On peut envisager une couche monomoléculaire formée à la surface de l'eau (fig. 7 *a*) comme une micelle infiniment grande. En effet, les molécules s'y trouvent dans les mêmes conditions que dans la micelle (fig. 7 *b*), leurs groupements polaires baignés dans les deux cas par l'eau et leurs chaînes paraffiniques dissimulées à l'intérieur : l'intérieur pour la couche monomoléculaire étant constitué par le côté supérieur tourné vers l'air. Les actions latérales entre chaînes sont les mêmes dans les deux cas. Or, une solution de savon donne, par adsorption, une couche monomoléculaire à sa surface libre. L'existence de cette couche a un sens statistique : à chaque instant des molécules venant de l'intérieur de la solution par l'effet de l'agitation thermique, frappent la surface libre, s'y rangent, s'orientent, mais n'y demeurent qu'un temps plus ou moins long, car elles ont tendance à se dissoudre et, à chaque instant, un certain nombre d'entre elles quittent la surface pour rentrer au sein de la solution. Mais alors que le nombre de molécules venant de l'intérieur ne dépend que de la concentration de la solution et reste par suite constant, le nombre de molécules quittant la surface est d'autant plus grand que la concentration superficielle est elle-même plus grande. L'équilibre est atteint lorsque le nombre de molécules quittant la surface est compensé par le nombre de celles qui, dans le même temps, viennent l'enrichir de l'intérieur. En fait, le nombre des molécules se dissolvant n'est pas simplement proportionnel au nombre de celles qui sont présentes à la surface, car la vie moyenne de chaque molécule à la surface dépend de la concentration superficielle de la couche (14); mais, en définitive, la concentration superficielle à l'équilibre est fonction de la concentration de la solution.

On constate expérimentalement qu'au voisinage de la concentration du point I, la densité superficielle correspond à un état condensé de la couche d'adsorption.

(*) Si, pour fixer les idées, on admet qu'il y a une trentaine de chaînes paraffiniques dans chaque feuillet, le diamètre de chaque micelle sera d'environ 30 Å et pour la concentration envisagée l'espace latéral moyen sera de l'ordre de 20 Å.

Celle-ci ne peut plus s'enrichir à partir de ce moment puisque les molécules sont incapables de s'y resserrer davantage et que tout nouvel apport entraîne une

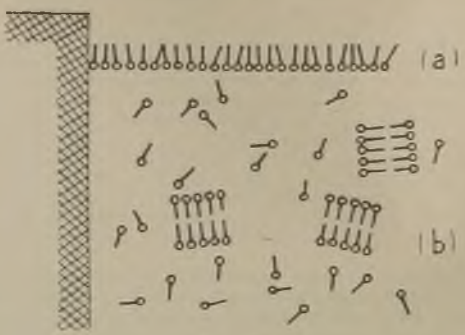


Fig. 7.

Les molécules constituant la couche superficielle de la solution sont représentées en (*a*). Celles organisées en micelles, en (*b*). La couche et les micelles sont alimentées par les molécules libres.

tendance plus grande au départ : la couche est saturée. Il suffit de se reporter aux courbes des tensions superficielles en fonction de la concentration des solutions de savon (fig. 8) pour constater qu'en effet le minimum est atteint à la concentration I (M/100 à M/1000 suivant le savon et suivant la température), alors que le minimum de la conductibilité et des autres propriétés se produit, ainsi qu'on le voit sur la même figure, à la concentration II (environ M/10) : pour la concentration I, la surface est définitivement constituée. Si donc nous envisageons la couche monomoléculaire d'adsorption comme une micelle unique occupant toute la surface, nous pouvons dire que c'est par elle que prend naissance la *première micelle* de la solution. A partir du moment où un nouvel apport de molécules, par accroissement de la concentration ne peut plus trouver de débouché vers la surface (étant donné que la couche qui s'y trouve est saturée) c'est dans le sein même de la solution que s'accoleront les molécules et qu'apparaîtront les micelles.

Cette association en micelles ne se fait d'ailleurs pas suivant un processus nouveau, puisque dans chacune des couches qui constituent le double feuillet de la micelle élémentaire, les molécules se trouvent, ainsi que nous l'avons dit, dans les mêmes conditions que dans la couche monomoléculaire d'adsorption : deux couches s'adsorbent mutuellement l'une sur l'autre, leurs groupements polaires étant baignés par l'eau comme ceux de la couche qui se trouve à la surface libre (fig 7). Tout va donc se passer comme dans un équilibre de deux phases, c'est-à-dire comme pour la condensation d'une vapeur où, tant que la condensation se poursuit, la phase dispersée conserve la même pression saturante, c'est-à-dire la même concentration. Ici, tant que se fera la transformation de la solution vraie à la solution micellaire, la concentration des molécules libres restera constante. Ainsi, bien que le nombre de micelles croisse de plus en plus avec la concentration, la solution contiendra toujours, par exemple, M/1000 de savon à l'état de molécules libres : de sorte qu'arrivé à la région de transformation II, correspondant à une concentration totale d'environ M/10, 1/100 seulement des molécules se trouveront à l'état libre.

Qu'est-ce qui limite les dimensions de la micelle élémentaire ? C'est là une question de compromis entre cohésion et affinité. Le nombre de molécules rassemblées dans la micelle est tel que si quelques-unes de celles-ci la quittaient, les dimensions des faces polaires s'en trouveraient réduites. Il s'en suivrait une diminution de l'affinité pour l'eau alors que la cohésion latérale vis-à-vis d'autres micelles ou de molécules libres qui viendraient la rencontrer resterait la même : il y aurait tendance à la condensation, c'est-à-dire accroissement de la micelle. Si, au contraire, un plus grand nombre de molécules était associé, c'est l'affinité pour l'eau qui serait accrue et ceci entraînerait l'édifice à se dissoudre (pour les mêmes raisons qu'un solide ordinaire se dissout) : la grosse particule ainsi imaginée se disloquerait pour atteindre la taille optimum. Affinité et cohésion restant constantes à une température donnée, nous déduirons que la dimension des micelles ne doit pas varier beaucoup avec la concentration. Toutefois si la cohésion ne varie pas, l'affinité, elle, décroît avec la concentration (c'est ce qui explique la saturation dans les cas des solutions ordinaires); par suite les micelles auraient tendance à se développer lorsque la concentration croît. Lorsque celle-ci devient de plus en plus importante,

les doubles feuillets se développent donc de plus en plus latéralement et tendent vers la structure des lames de Perrin. Par ailleurs, lorsque la température s'élève,

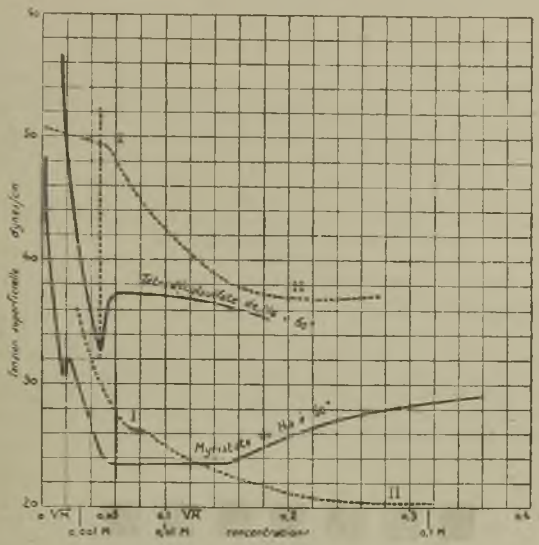


Fig. 8.

Variation de la tension superficielle des solutions de Myristate de Na (9 *bis*) et de Tétradécylsulfate de Na (9) en fonction de la concentration (exprimée en $\sqrt{M}$). Les courbes pointillées reproduisent, pour être comparées, celles de la figure 2 relatives à la conductibilité. On voit que le minimum de la tension superficielle est atteint, dans les deux cas, avant la concentration du point critique de la formation des micelles (I). Toutes les courbes ont été établies pour la température de 60°.

la cohésion décroît et l'affinité croît; autrement dit, les deux actions s'ajoutent pour entraîner la formation de micelles de plus en plus petites. On conçoit qu'à la limite on puisse atteindre une température pour laquelle, à des concentrations relativement élevées, tout le savon est dispersé à l'état moléculaire. Cette température est d'ailleurs fonction du poids moléculaire de l'acide gras, puisque la cohésion est d'autant plus faible que la chaîne moléculaire est plus courte. Ceci expliquerait le fait que la structure colloïdale, c'est-à-dire la constitution micellaire, ne fait son apparition que pour les termes supérieurs à l'acide caproïque (C_6) (15).

Structure des phases concentrées.

Nous avons vu qu'à partir d'une certaine concentration, le nombre de micelles devenait tel qu'il n'y avait plus assez de molécules d'eau pour les tenir suffisamment éloignées et indépendantes les unes des autres et qu'alors apparaissait un certain ordre qui, à faible distance autour de chaque micelle, était l'équivalent d'une association d'une certain nombre de particules en un édifice plus ou moins grand, celui-ci n'ayant qu'un sens statistique. Mais l'ensemble reste encore optiquement isotrope, puisqu'il comprend un très grand nombre de ces édifices orientés dans toutes les directions possible et que chacun d'eux est trop petit pour se comporter comme un milieu anisotrope.

Mais à mesure que la concentration en savon croît, les micelles élémentaires étant plus proches deviennent de moins en moins indépendantes et l'ordre se maintient suffisamment loin pour que la solution devienne anisotrope. En se rapportant aux chiffres expérimentaux de Stauff et calculant la quantité d'eau comprise entre les feuillets, on s'aperçoit que celle-ci se rapproche de plus en plus de la presque totalité de l'eau existant dans la solution. On est donc obligé d'admettre qu'il existe de moins en moins d'eau latéralement entre les micelles. Tout se passe comme si les feuillets prenaient des dimensions beaucoup plus grandes. On pourrait ainsi arriver à concevoir des feuillets d'une seule venue, à dimensions macroscopiques, entre

lesquels ne subsistent plus que quelques couches de molécules d'eau. Ceci peut d'ailleurs se déduire, aussi bien d'un simple calcul à partir de la proportion d'eau présente, que de la détermination de l'épaisseur des feuillets par les rayons X. Ainsi en prenant le cas du laurate de Na, on trouve que, dans une solution à 70 0/0 de savon, il n'y a place entre les feuillets que pour une seule couche de molécules d'eau intercalée. A 35 0/0 il n'y a encore que 3 à 4 couches et il faut arriver aux environs de 10 0/0 pour avoir 8 couches.

C'est aux environs de 20 0/0 qu'apparaît la première phase anisotrope appelée *middle soap*. En effectuant le calcul simple auquel nous faisons allusion plus haut, on s'aperçoit, qu'indépendamment du diamètre que peut avoir la micelle, la distance latérale moyenne entre micelles est, pour cette concentration, du même ordre de grandeur que le diamètre du disque micellaire. On pourrait donc dire d'une façon imagée, qu'au-dessus de cette concentration, les espèces de colonnes représentant les « grandes micelles » n'ont pas la place pour s'écrouler et s'éparpiller, du fait que les différents disques superposés ne peuvent quitter facilement la pile par un espèce d'empêchement stérique (fig. 9).

Il faut s'attendre à ce que les propriétés de la solution varient brusquement lorsqu'on arrive dans le domaine des fortes concentrations. En effet, alors que pour des épaisseurs d'eau intercalées, constituées d'un nombre suffisamment grand de couches les changements produits par l'addition ou la soustraction d'une couche ne peuvent être que continus, il n'en est plus de même lorsque l'on passe, par exemple, d'une seule couche de molécules d'eau intercalée entre les micelles, à deux ou de deux à trois. Dans ce cas, la structure particulière des premières strates d'eau intervient certainement pour influencer la structure de l'ensemble. Cela permettrait d'interpréter les propriétés différentes ainsi que les transitions de la phase isotrope à la phase *middle* et de celle-ci au *neat soap*.

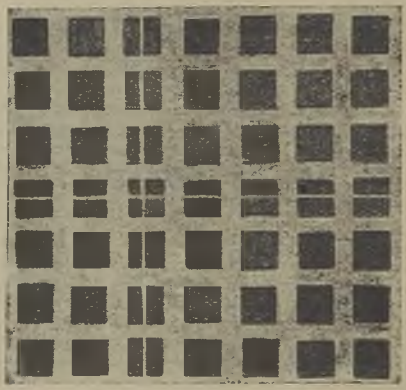


FIG. 9.

Ces changements de phase peuvent se produire par évaporation de l'eau de la solution, surtout s'il s'agit de bulles de savon où le volume du liquide est négligeable par rapport à la surface. On connaît les très belles expériences de Jean Perrin (16) sur la stratification des lames de savon. Avec le temps ces lames évoluent et apparaît brusquement une superposition de feuillets colorés par les phénomènes d'interférence. Ces feuillets ont des contours parfaitement arrondis et cette constatation, ainsi que d'autres considérations, avait amené Perrin à conclure qu'elles correspondaient certainement à une phase liquide. Après tout ce que nous venons de dire, il est facile de comprendre que ces fameuses stratifications représentent la superposition des couches de micelles élémentaires telles que nous les avons définies; micelles qui se trouveraient accolées côte à côte en des plans continus. Ceci est d'ailleurs tout à fait en accord avec les résultats de Perrin qui, ayant déterminé l'épaisseur du feuillet élémentaire de ses lames stratifiées, avait trouvé qu'elle correspondait à la double hauteur de la molécule d'acide oléique. On peut dire que les expériences de Perrin ont donné une vision directe de la structure feuilletée des solutions de savon. En ce qui concerne l'évolution de la lame au cours du temps, évolution due certainement à la concentration par évaporation de l'eau, nous ne pourrions mieux faire que de citer Perrin :

L'amincissement se produit, on voit un instant apparaître les colorations à graduations continues des bulles de savon; puis il semble que la lame frissonne; du liquide se ramasse en divers points de la lame sous forme de globules...; en même temps, par une sorte de réarrangement paisible, mais général, les plages à teintes plates apparaissent dans toute la lame.

On trouve bien là les indices de la formation d'une phase nouvelle. Parmi les phases concentrées anisotropes, seuls le *middle soap* et le *neat soap* sont de véritables solutions colloïdales. Nous n'avons mentionné la phase dite « curd » que comme limite supérieure; elle correspond ainsi que nous l'avons vu à du savon anhydre et son étude ne rentre pas dans le cadre du présent article spécialement consacré aux solutions. Signalons simplement que le savon anhydre se présente sous différentes formes cristallographiques conditionnées par la température et le mode de cristallisation. Il existe en particulier une phase lamellaire anhydre mentionnée pour la première fois par Mc Bain (17) et qui fait son apparition particulièrement au sein des solutions de savon de potassium. Il s'agit dans ce cas de cristallites au même sens que ceux qui constituent les fibres des coagels.

Signification du point de Krafft.

Avant d'entreprendre l'étude de la gélification et de la coagulation, il est nécessaire de donner la signification du point de clarification de Krafft. La constance de la température à laquelle se produit cette transformation ainsi que son indépendance relative de la concentration indiquent qu'il s'agit d'un changement dans l'intérieur de la micelle. Il faut considérer dans le cristal des savons deux réseaux différents qui s'interpénètrent (fig. 3). D'une part, le réseau ionique constitué par l'ensemble des groupements COO^- et des ions Na^+ disposés sur des plans parallèles et auquel correspond le grand intervalle dont nous avons déjà parlé; d'autre part, le réseau paraffinique représenté par l'ensemble des chaînes hydrocarbonées des molécules. Ainsi que nous l'avons dit à plusieurs reprises, ces chaînes hydrocarbonées sont disposées parallèlement côte à côte, mais les distances latérales entre elles ne sont pas les mêmes dans les différentes directions.

Un plan parallèle aux strates coupe l'ensemble des chaînes paraffiniques suivant un réseau de points dont la maille élémentaire est un rectangle centré. Cela revient à dire que les molécules sont plantées par leur bout aux sommets et aux centres d'un carrelage de rectangles jointifs pavant le plan d'intersection envisagé (fig. 10). On voit ainsi qu'il existe suivant la direction deux intervalles différents pour la distance entre deux rangées de molécules voisines. Par contre, au cas où il n'existe qu'un seul intervalle, c'est-à-dire où la distance entre les rangées de molécules voisines est la même dans toutes les directions, correspond un réseau hexagonal centré (fig. 10 *b*).

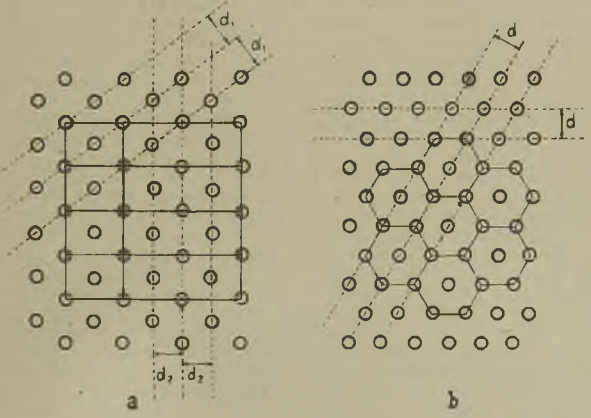


Fig. 10.

a) *Réseau plan rectangulaire ;* il existe deux distances différentes entre une molécule et ses plus proches voisines. Il y correspond deux périodes latérales, d_1 et d_2.
b) *Réseau hexagonal centré:* toutes les molécules immédiatement voisines d'une molécule donnée sont à égale distance de celle-ci. Il ne peut exister qu'une seule valeur pour *d*.

Bien que, d'une façon générale, la fusion apparaisse comme une discontinuité brusque à laquelle correspond une température précise, définie sans ambiguité, on admet actuellement qu'avant d'atteindre le point de liquéfaction, les molécules du solide peuvent passer par des états intermédiaires. En particulier dans le cas des molécules allongées, celles-ci, sous l'action de l'agitation thermique, peuvent d'abord osciller autour de leur axe d'allongement, puis, avec l'élévation de température, subir même des rotations complètes. Ces oscillations et rotations ne peuvent se produire sans modifier la structure cristalline du solide. En effet, si les interactions, d'abord non isotropes, entre une molécule et ses voisines immédiates, se traduisent par un arrangement suivant un réseau rectangulaire, la rotation des chaînes autour de leur axe donne à chacune une symétrie de révolution, entraîne des interactions en moyenne égales, par suite des distances intermoléculaires égales dans toutes les directions et impose l'arrangement des molécules dans un réseau hexagonal centré.

Pour certaines substances il existe même des états intermédiaires fluides cristallisés (cristaux liquides de Lehmann) entre l'état de liquide ordinaire et l'état solide. Un de ces états, qui nous intéresse particulièrement, l'état smectique, se caractérise par la persistance d'une période cristalline dans une seule direction de l'espace (contrairement au solide cristallisé dans lequel on peut toujours définir trois périodes dans trois directions rectangulaires), en ce sens que les molécules sont disposées en couches sur une série de feuillets parallèles équidistants. Dans chacun de ces feuillets les molécules sont orientées sans périodicité particulière. On a pu dire qu'un corps dans l'état smectique n'était cristallisé ou solide que dans une seule direction. De tels liquides ne donnent pas des gouttes sphériques, puisque les actions des forces de cohésion ne sont pas équivalentes dans toutes les directions, mais peuvent dans certains cas se disposer en gouttes à gradins (gouttes de Grandjean). C'est à cela que nous avons fait allusion dans notre interprétation de la forme plane des micelles des solutions de savon.

Lawrence avait suggéré (4) que le point de Krafft devait être considéré comme correspondant au premier stade dans la libération progressive des molécules avant d'atteindre la fusion complète, identifiant même le nouvel état avec la phase smectique. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus par Stauff confirment ce point de vue. En effet, suivant que les solutions de savon sont étudiées à 20° ou 75°, on observe sur les diagrammes soit deux petits intervalles correspondant à deux séries de distances latérales entre les chaînes, soit un unique intervalle dont la valeur est intermédiaire entre celle des deux précédents. Or à 20° on se trouve nettement au-dessous et à 75°, au-dessus de la température de Krafft. Nous pouvons donc dire que *le point de Krafft correspond au passage de l'état cristallisé solide à un état, si ce n'est smectique, du moins ne présentant plus le même arrangement rigide des molécules à l'intérieur des feuillets.*

Remarquons que le savon anhydre ne présente pas de transformation aussi marquée lorsqu'on atteint la température du point de Krafft. C'est que dans ce cas les groupements polaires ne sont pas au contact de l'eau. La transformation qui se produit dans l'état de solution micellaire doit être rapprochée de ce que nous savons à propos des couches monomoléculaires de corps gras, étalées à la surface de l'eau. La température de fusion des acides gras étalés en couches monomoléculaires est de beaucoup inférieure à celle de la substance cristallisée (18). Cela se conçoit aisément si l'on ne perd pas de vue que la fusion de ces corps gras correspond au relachement aussi bien du réseau paraffinique (liaison entre les chaînes) qu'à celui du réseau ionique (liaison entre les COO Na) et que, dans la couche monomoléculaire, le réseau ionique est inexistant puisque les groupements COO, directement en contact avec l'eau, n'ont pas de correspondants opposés. Dès lors, la couche monomoléculaire, cristal développé suivant le réseau paraffinique seul, se liquéfie dès que seule la cohésion entre chaînes est rompue. D'ailleurs à l'action de l'agitation thermique, qui en s'élevant annule progressivement les forces de cohésion, vient s'ajouter la répulsion latérale entre les groupements polaires des molécules voisines puisque ceux-ci sont ionisés et possèdent des charges de même signe. On comprend dès lors que la température de fusion, dépendant de cette répulsion supplémentaire, varie avec la nature et la concentration de l'atmosphère ionique répartie autour des groupements polaires. (Dans un langage ancien nous parlerions du degré d'ionisation des groupements COO Na.) Suivant donc que la couche monomoléculaire est étalée sur l'eau contenant des ions Na^+ ou K^+, le point de fusion sera différent, mais en tout cas de beaucoup inférieur au point de fusion de l'acide gras normalement développé suivant les trois directions. Dans la micelle des solutions de savon chacun des deux feuillets de molécules, avec tous ses groupes polaires au contact de l'eau, s'identifie avec la couche monomoléculaire étalée à la surface de l'eau (fig. 7). Néanmoins, les groupes CH_3 de l'autre extrémité des molécules au lieu d'être libres au contact de l'air sont accolés aux groupes semblables de la couche placée au-dessus. Il n'est donc pas étonnant que la température de libération des chaînes soit différente de celle que l'on mesure

dans les couches monomoléculaires, tout en étant cependant bien inférieure à celle du savon anhydre. C'est là encore une présomption en faveur de la structure toujours lamellaire de la micelle dans tous les domaines de la concentration.

Pour nous résumer et fixer les idées, nous dirons que le point de Krafft correspond à la température de libération des chaînes. Celles-ci entrant en rotation, aucune cristallisation n'est possible dans la direction latérale des chaînes moléculaires, mais, du fait de la persistance des forces de cohésion, les molécules ne jouissent pas encore d'un degré de liberté aussi poussée que dans un liquide isotrope et se trouvent rassemblées dans chaque micelle sous forme d'une goutte plate. Dès que l'on se trouve au-dessous du point de Krafft, les chaînes figées dans le réseau paraffinique peuvent cristalliser et les micelles s'accoler et se développer latéralement.

Mécanisme de la gélification et de la coagulation.

La propriété caractéristique fondamentale d'un gel est sa rigidité. Il n'est pas superflu d'insister ici sur les différences entre rigidité et viscosité, car on confond très fréquemment ces deux propriétés. La glycérine, liquide très visqueux, est dépourvue de rigidité; par contre, une solution à 0,05 0/0 de gélose, quoique mobile comme de l'eau, comporte une certaine rigidité. Dans un liquide visqueux, la moindre force est capable de provoquer une déformation permanente, tandis que dans un liquide rigide la déformation disparaît avec la cause qui l'a provoqué, pourvu, bien entendu, que l'on ne dépasse pas sa limite élastique (19). La viscosité d'une solution peut s'interpréter en faisant intervenir les dimensions plus ou moins grandes des molécules ou des micelles de la substance dissoute, mais la rigidité implique l'existence d'un véritable édifice, enchevêtrement ou échafaudage de l'ensemble des molécules mises en solution.

On sait depuis longtemps, qu'à l'apparition de la rigidité près, la gélification des solutions de savon conserve toutes les propriétés de la phase dont on est parti. C'est ainsi que la tension de vapeur, la conductibilité électrique, le coefficient osmotique et la transparence optique sont conservés. De plus, d'une façon générale

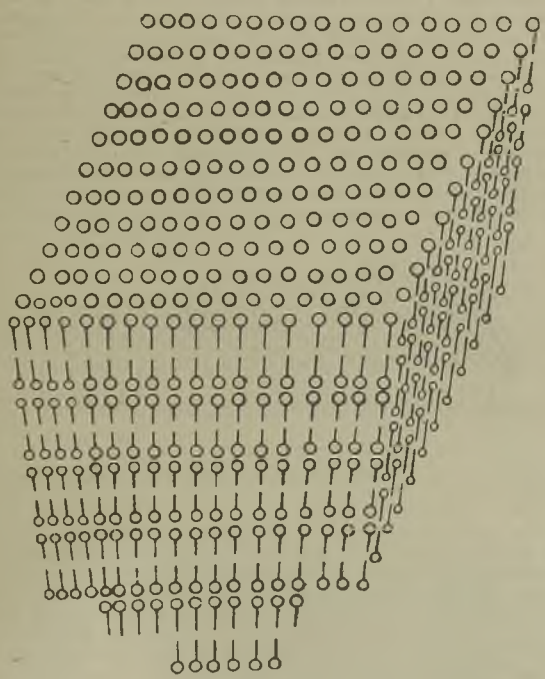


Fig. 11.

Structure des fibres de « Curd » d'après Thiessen et Spychalski.

est conservée l'isotropie ou l'anisotropie optique de la solution initiale plus ou moins concentrée.

Les renseignements sur la structure intime du gel sont peu précis. La rigidité semble indiquer l'existence d'un véritable échafaudage qui n'est compatible qu'avec une forme allongée ou en tout cas très anisométrique des particules.

Thiessen (20) a étudié la biréfringence à l'écoulement qui apparaît dans les solutions d'oléate de Na. Cette double réfraction s'accentue rapidement au cours du temps semblant indiquer que les particules vont en s'allongeant pendant la phase qui précède la prise en masse. Par ailleurs la transformation solution-gel se fait avec dégagement de chaleur comme au cours d'une cristalliastion; il y a donc en tout cas apparition d'un ordre supérieur par suite d'un réarrangement. Tout ce que nous venons de dire concerne le gel, phase métastable; le stade final de coagel est trouble, son examen ultramicroscopique y laisse apparaître un feutrage de fins cristallites. Les fibres de coagel ont été étudiées par les rayons X par Thiessen et Spychalski (21). Elles ont une structure cristalline identique à celle du savon anhydre : grande période correspondant à la hauteur de deux molécules placées bout à bout, deux petites périodes correspondant aux distances latérales entre les chaînes paraffiniques. La figure 12 dessinée d'après le mémoire de ces deux auteurs montre que la plus grande face des cristallites contient exclusivement des groupements COO Na alors que les faces latérales moins développées, contiennent les chaînes paraffiniques. Les groupes CH_2 entre lesquels apparaissent de place en place les groupes COO Na sont dissimulés à l'intérieur du cristal.

D'après le diagramme de la figure 1, lors de la coagulation, la démixtion se fait entre les cristaux de *curd* d'une part et la solution isotrope très diluée d'autre part. En fait, la cristallisation s'opère avec d'autant plus de lenteur que le milieu est très visqueux; de sorte que le coagel contient toujours une grande proportion de gel dans lequel se trouve pris l'entrelac cristallin constitué par la phase *curd*.

C'est l'enchevêtrement de ces cristallites qui accroît la rigidité de l'ensemble du coagulat et qui est la cause de son apparence trouble.

L'un d'entre nous (22) a montré que la micelle élémentaire telle que nous l'avons définie permet de représenter la structure du gel et de rendre compte du mécanisme qui préside à la transition de la solution colloïdale au coagel, en passant par la phase métastable de gel. Il faut en même temps mettre à profit la notion des deux réseaux ioniques et paraffiniques qui s'interpénètrent dans les cristaux des corps gras. L'édifice cristallin qui apparaît dans le coagel (*curd*) ne peut évidemment se constituer qu'à partir des micelles, autant par empilement sur les grandes faces polaires que par accolement sur les faces latérales paraffiniques. Le cristallite schématisé par la figure 12 contient un grand nombre de micelles empilées et accolées latéralement. La micelle élémentaire par ses deux grandes faces constitue un germe du réseau ionique, alors que considérée latéralement, elle représente une amorce du réseau paraffinique ou homopolaire. On conçoit dès lors que des différences, beaucoup plus marquées qu'avec les cristaux ordinaires, se fassent sentir dans la vitesse de croissance des différentes faces, à tel point que le réseau paraffinique puisse être entièrement édifié et les faces polaires rester encore en

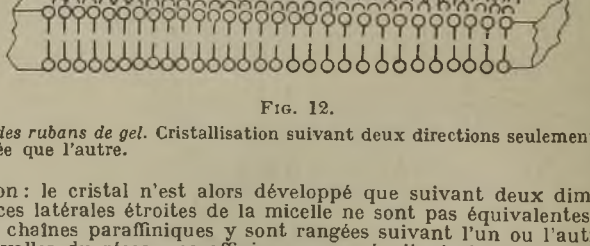


Fig. 12.

Structure des rubans de gel. Cristallisation suivant deux directions seulement, l'une étant plus favorisée que l'autre.

sursaturation : le cristal n'est alors développé que suivant deux dimensions. De plus, les faces latérales étroites de la micelle ne sont pas équivalentes entre elles, puisque les chaînes paraffiniques y sont rangées suivant l'un ou l'autre des deux petits intervalles du réseau paraffinique; on prévoit ainsi que le double feuillet puisse comporter une direction de croissance plus rapide et que le développement donne naissance à des rubans plutôt qu'à des feuillets (fig. 13). On comprend que ce développement latéral par cristallisation ne puisse se faire qu'à partir du moment où les chaînes paraffiniques sont figées dans leur réseau, c'est-à-dire, lorsque la température est inférieure au point de Krafft. Nous pouvons dès lors interpréter les différentes propriétés du gel. L'enchevêtrement des rubans, microcristaux à deux dimensions, doit être responsable de la prise en masse. L'accroissement de

la double réfraction à l'écoulement, pendant le temps qui précède la prise en masse, alors que la conductibilité ne varie pas, avait amené Thiessen à la conclusion que les micelles s'accolaient par leurs faces latérales et qu'ainsi le nombre total des groupes polaires superficiels ne variait pas sensiblement. Rappelons cependant que, pour Thiessen, les micelles initiales sont déjà constituées par l'empilement d'un grand nombre de doubles feuillets, analogues aux micro-cristaux de coagel dont il avait déterminé la structure avec Spychalski. Pour nous, cette remarque prend une signification encore plus grande, du fait que le réseau paraffinique seul s'est développé et que le nombre des groupes ionisés en contact avec l'eau peut d'autant moins varier qu'il est, et reste toujours, égal au nombre total des groupes polaires de l'acide gras, aucun de ceux-ci n'étant dissimulé à l'intérieur de la micelle. On comprend aussi que pour un rayon lumineux traversant le milieu, les conditions sont exactement les mêmes que les micelles élémentaires soient séparées ou rassemblées latéralement; une différence ne pourrait s'observer que si le réseau ionique se formait par empilement sur les grandes faces polaires.

Le développement exclusif du réseau paraffinique dans le gel laisse le réseau ionique dans un état de sursaturation. La coagulation, qui suit au bout d'un temps plus ou moins long, correspond ainsi à la cessation du déséquilibre métastable par le développement après coup du cristal dans la troisième dimension, celle qui correspond à l'empilement suivant le réseau ionique. L'accolement des faces ioniques se fait au hasard des rencontres, soit des micelles élémentaires, soit des portions de ruban de gel. Ainsi apparaissent les micro-cristaux qui, par la forme même des éléments dont ils dérivent, ont la structure filamenteuse et feuilletée des fibres du coagel. Mais ces accolements ne se faisant que sur certaines portions des rubans de gel, on conçoit qu'entre les micro-cristaux se poursuivent des parties libres de rubans non accolées constituant des régions amorphes ayant conservé tous les caractères du gel. Une fois encore la structure des savons reproduit des faits connus pour d'autres colloïdes : on sait que dans les fibres de cellulose ou des kératines on est amené à envisager, d'une façon analogue, des régions ordonnées en cristallites entre lesquelles existent des régions amorphes parcourues par les prolongements non ordonnés des chaînes moléculaires engagées dans les micro-cristaux.

Conclusion. — Ainsi, grâce à la connaissance des structures moléculaires, il est possible d'expliquer et de prévoir à peu près toutes les particularités du comportement des savons qui, à première vue, ont pu paraître inexplicables. Nous avons montré le mécanisme du passage de la solution moléculaire à la solution colloïdale. Puis, la micelle, formée simplement d'un double feuillet de molécules, nous a permis de reconstituer toutes les phases isotropes et anisotropes des solutions de savon en faisant appel à des considérations sur l'ordre à petite et grande distance. En faisant varier l'épaisseur de la couche d'eau interposée entre les micelles nous avons abouti graduellement au dernier stade que représente le savon anhydre. Nous avons vu que l'état particulier que constitue le gel n'est en somme qu'une cristallisation suivant deux directions seulement par accolement latéral des micelles élémentaires alors que la coagulation correspond à l'édification cristalline par empilement ultérieur ou simultané des micelles suivant la troisième direction. Mais cette cristallisation n'est possible qu'à partir du moment où les molécules se trouvent figées dans le réseau paraffinique de chaque micelle; ceci ne se produisant qu'au-dessous d'une certaine température définie par la nature du savon, *le point de Krafft*, dont nous avons relevé toute l'importance. Tant que l'on n'envisage pas cette transition fondamentale de l'état de *suspension micro-cristalline* à l'état de *solution colloïdale micellaire*, la plus grande confusion risque de demeurer dans les esprits. Les conclusions de certains travaux, par ailleurs très précis et méticuleux, perdent malheureusement tout sens du fait que cette notion fondamentale a été ignorée. C'est ainsi, par exemple, que l'on a été dérouté et que l'on a conclu à la complexité inextricable des faits en constatant que les solutions assez diluées de palmitate de potassium possèdent une viscosité anormale alors que celles d'oléate de potassium, aux mêmes concentrations, suivent la loi de Poiseuille. La raison en est tout simplement, qu'à la température ordinaire, la première de ces « solutions » de savon se trouve au-dessous et la seconde au-dessus du point de Krafft : l'une est un gel ou un coagel, l'autre une solution micellaire.

(1) J. W. Mc Bain et C. S. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 426.; J. W. Mc Bain, L. H. Lazarus et A. V. Pitter, *Z. Phys. Chem.*, 1930, A. **147**, 87; J. W. Mc Bain, R. D. Vold et M. J. Vold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1866; J. W. Mc Bain, *Nature*, 1940, **145**, 702. Les premiers articles de Mc Bain sur les savons remontent à 1912 et se trouvent pour la plupart dans le *J. Chem. Soc. de Londres*. Nous ne citons ici que les plus récents et les plus importants. Le second article cité contient une bibliographie assez complète. Le dernier résume le point de vue le plus récent de Mc Bain. — (2) Lottermoser et coll., *Kolloid Beihefte*, 1937, **45**, 253 et 303. — (3) Hartley, Collie et Samis, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 795; Hartley, *Aqueous Solutions of paraffin-chain salts* (Hermann Edit., Paris, 1936). — (4) A. S. C. Lawrence, *Trans. Faraday Soc.*, 1935, **31**, 189. — (5) Becker

et JANKEL, *Z. Phys. Chem. A.*, 1921, **99**, 267; P. KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* 1929, **3**, 307. — (6) F. KRAFFT et H. WIGLOW, *Berichte*, 1895, **28**. 2566; F. KRAFFT, *Berichte*, 1899, **32**, 1596. — (7) P. EKWALL, *Zeit. Phys. Chem. A.*, 1932, **161**, 195. — (8) LOTTERMOSER et PUSCHEL, *Kol. Zeit*, 1933, **63**, 175. — (9) LOTTERMOSER et FROTSCHER, *Kol. Zeit.*, 1933, **63**, 303. — (9 *bis*) LOTTERMOSER et SCHLADITZ, *Kol. Zeit.*, 1933, **63**, 295. — (10) HOWELL et ROBINSON, *Proc. Roy. Soc.* A, 1936. **155**, 386. — (11) STAUFF, *Kol. Zeit.*, 1939, **89**, 224. — (12) KIESSIG et PHILIPPOFF, *Natur Wiss.*, 1939, **27**, 593. — (13) D. DERVICHIAN, *J. Chim. Phys.*, 1941, **38**, 63 et *C. R.*, 1943, **217**, 299. — (14) D. DERVICHIAN, *J. Chim. Phys.*, 1933, **30**, 468. — (15) MAYER, SCHAEFFER et TERROINE, *C. R.*, 1908, **146**, 484. — (16) J. PERRIN, *Ann. Phys.*, 1918, **10**, 167. — (17) Mc BAIN, dans *Alexander's Colloid Chemistry*, 1926, p. 137. — (18) D. DERVICHIAN, *J. Phys.*, 1939, **10**, 333. — (19) J. DUCLAUX, *Traité de Chim. Phys.* (Hermann édit., Paris, 1934), chapitre III, Rigidité, p. 9. — (20) THIESSEN, *Zeit. Phys. Chem.*, 1931, A. **156**, 457. — (21) THIESSEN et SPYCHALSKI, *Zeit. Phys. Chem.*, 1931, A. **156**, 435. — (22) D. DERVICHIAN, *C. R.*, 1943, **217**, 299.

LE SPECTRE HERTZIEN DES MOLÉCULES POLAIRES

Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France le 12 Novembre 1943

par MM. Pierre GIRARD et Paul ABADIE

Les spectres que reproduisent les figures ci-après se situent dans la région des fréquences hertziennes. Ils sont constitués par des courbes de dispersion représentant les variations de la constante diélectrique du milieu étudié en fonction de la fréquence hertzienne.

Noue avons aussi relevé des courbes d'absorption représentant les variations de l'absorption de l'onde électromagnétique par le milieu en fonction de cette fréquence.

On ne trouve dans la littérature que très peu de données expérimentales relatives à la dispersion et à l'absorption dans le hertzien. Et ces données se limitent le plus souvent à de courts segments de courbes de dispersion ou d'absorption.

Une des raisons de cette rareté des données expérimentales est que les régions de λ qui correspondent à la dispersion et à l'absorption sont pour de nombreuses molécules comprises entre un centimètre (ou quelques centimètres) et quelques mètres. Or c'est seulement dans ces dernières années que les radioélectriciens ont su produire par le moyen de magnétrons ou de tubes à modulation de vitesse d'électrons des ondes centimétriques entretenues.

Le problème de l'étude de la dispersion ne se trouve d'ailleurs pas résolu du fait qu'on dispose d'ondes centimétriques : il faut encore pour de telles longueurs d'ondes établir des méthodes de détermination précise de la C. D. et de l'absorption et cela n'a pas été la moindre difficulté de notre travail.

Mais à défaut d'expériences, on trouve dans la littérature des vues théoriques dont nous donnerons quelque idée.

Actuellement, on distingue parmi les molécules, celles dont les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas; de telles molécules ont un moment permanent — et celles dont les centres de gravité des charges de signe opposé coïncident et qui n'ont pas de moment permanent.

La méthode dont il sera question ne s'applique qu'aux premières. Mais c'est la très grande majorité.

Si nous soumettons de telles molécules à l'action d'un champ électrique, les dipôles permanents tendront à s'orienter parallèlement au champ dans la mesure où l'agitation thermique ne contrariera pas cette orientation. Le milieu sera polarisé, et la valeur de sa C. D. mesurera son degré de polarisation. Cependant, on ne doit pas oublier qu'une fraction de la valeur de cette C. D. est imputable, non pas à la polarisation d'orientation, mais à la polarisation de déformation, c'est-à-dire au déplacement des atomes dans la molécule, et au déplacement des électrons à l'intérieur des atomes, sous l'action du champ. Mais dans cet exposé, quand nous parlerons de la C. D., nous entendrons la fraction le plus souvent très prépondérante, de la C. D. liée à la polarisation d'orientation, négligeant la fraction liée à la polarisation de déformation.

La théorie de la polarisation dipolaire de Debye attribue aux molécules dipoles qu'il suppose sphériques, une certaine inertie, caractérisée par un temps de relaxation qui est fonction — en outre de la viscosité du milieu — du volume de la molécule.

Si le champ électrique est alternatif — si c'est, par exemple, un champ de haute fréquence — l'inertie du dipôle s'opposera à ce que pour une trop grande valeur de cette fréquence, il suive les oscillations du champ; il n'en aura pas le temps, peut-on dire.

C'est seulement à partir d'une fréquence assez basse qu'il commencera de le faire, son orientation dans le champ n'étant encore que partiellement atteinte. A mesure que diminuera la fréquence, cette orientation sera plus complètement atteinte, jusqu'à ce qu'elle le soit intégralement pour une fréquence encore plus basse. En outre, le déphasage entre le champ et la polarisation d'orientation qu'entraîne l'inertie du dipôle s'accompagne de pertes diélectriques, d'une absorption de l'énergie électro-magnétique par le milieu. Cette absorption part de 0, passe par un maximum et retombe à 0. La variation de la constante diélectrique et la variation de l'absorption de l'onde électromagnétique par le milieu en fonction de la fréquence, sont donc deux manifestations distinctes, mais étroitement solidaires, d'un même processus, à savoir l'orientation du dipôle dans le champ alternatif.

La figure 1 où la C. D. (la fraction de cette C. D. dépendant de la polarisation d'orientation) est portée en ordonnée ainsi que l'angle de pertes (absorption) et le logarithme des longueurs d'onde en abscisse, schématise cette représentation.

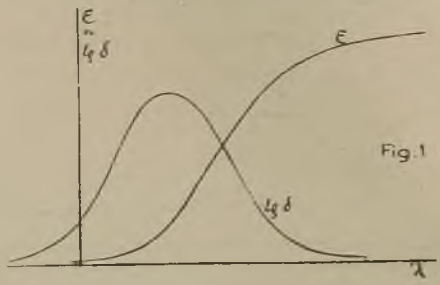


Fig. 1

Nous avons dit que la théorie de Debye suppose des molécules sphériques.

En 1934, un important mémoire mathématique de Francis Perrin (*) étendant la théorie de la dispersion diélectrique en haute fréquence aux molécules de forme ellipsoïdale, prévoit pour de telles molécules 3 régions de dispersion et 3 temps de relaxation, alors que pour des molécules de forme sphérique, on n'a à faire, comme l'énonce la théorie de Debye, qu'à une région de dispersion et à un temps de relaxation dont la grandeur varie avec la position de la courbe de dispersion sur l'axe des abscisses.

Toutefois, si l'ellipsoïde est de révolution, c'est seulement à 2 régions de dispersion et à 2 temps de relaxation qu'on doit s'attendre. Un ellipsoïde pouvant être allongé comme un cigare ou aplati comme un disque, c'est, en passant de la sphère à l'ellipsoïde, une grande variété de forme qu'on peut schématiser. Mais il faudra, pour qu'on puisse atteindre ces formes, à partir des courbes expérimentales de dispersion, que les différences entre celles-ci soient assez marquées, quand on passe d'un modèle géométrique à l'autre.

Si elles se traduisent par de simples variations dans la pente d'une courbe de Debye, on ne saurait en faire état pour l'établissement d'une méthode spectrale. Sur la grandeur de ces différences, la théorie de Francis Perrin ne nous renseigne pas. Mais nous verrons tout à l'heure que ces différences — à en juger par les exemples que nous avons étudiés — sont fort importantes et ne laissent aucun doute sur le nombre de régions de dispersion.

Ce n'est d'ailleurs pas seulement du nombre de ces régions de dispersion que nous tiendrons compte pour parvenir à une représentation de la forme et de l'architecture de la molécule, mais de toutes les caractéristiques des courbes de dispersion.

Méthodes de mesures.

Avant d'aborder l'étude des spectres hertziens de quelques-unes des molécules que nous avons étudiées, nous indiquerons l'essentiel des méthodes de mesure auxquelles nous avons eu recours pour la détermination de la C. D. et de l'absorption en fonction de la longueur d'onde (λ).

Nous le ferons ici brièvement, la description des résultats étant davantage que la description des méthodes susceptible d'intéresser les chimistes.

Trois méthodes furent utilisées, différentes suivant les régions de (λ); leur recoupement donnant des résultats concordants.

Pour les ondes à partir de 3 mètres c'est la méthode de résonance, bien connue et décrite dans les traités, à laquelle nous eûmes recours.

Pour les ondes de 17 cm à 3 mètres, nous avons utilisé une méthode de fils de Lecher dérivée de la méthode connue sous le nom de deuxième méthode de Drude.

Deux fils de Lecher parallèles et de longueur variable sont constitués par deux tubes pleins coulissant dans deux tubes creux. Perpendiculairement à ce premier système est couplé un deuxième système portant à son extrémité un couple thermoélectrique relié à un galvanomètre. Le premier système court-circuité à une de ses extrémités est couplé à l'oscillateur de façon assez lâche, à l'autre extrémité il est fermé par le condensateur de mesures. Lorsque celui-ci est plein du liquide à étudier on constate que la déviation du galvanomètre passe par un maximum pour des positions du condensateur distantes de un demi λ. Si le liquide n'absorbe pas, la détermination de la C. D. se fait par comparaison avec d'autres liquides ne présentant aucune absorption. Si le liquide est absorbant la détermination est plus difficile. M. Abadie a eu l'idée d'utiliser la forme de la courbe donnée par

(*) *Journal de Physique et Radium*, 1934, 5, 497.

l'élongation du galvanomètre en fonction de l'allongement des fils de Lecher à partir d'une certaine origine. Il a appelé cette courbe en cloche courbe de résonance. Si on assimile le condensateur à une capacité c shuntée par une résistance r on peut, à partir du maximum de la courbe de résonance et de sa largeur, déterminer des quantités proportionnelles à c et r, connaissant c on passe par le moyen de liquides étalons à la valeur de ε'.

Pour les ondes allant de 2,5 cm à 17 cm nous avons utilisé le système d'ondes stationnaires produites par une ligne double à conducteurs coaxiaux contenant le liquide à étudier lorsqu'un piston mobile se déplace dans ce dernier. C'est une méthode analogue à la méthode connue sous le nom de première méthode de Drude. La courbe représentant les élongations du galvanomètre en fonction de la position du piston dans le liquide est une sinusoïde amortie. La distance des maxima donne la demi λ dans le liquide et la loi de décroissance de ces maxima permet de déterminer l'indice d'absorption à l'aide de certains termes correctifs. A partir de 17 cm le recoupement se fait avec la deuxième méthode de Drude, et c'est à 3 mètres que se fait le recoupement avec la méthode de résonance. Ces deux recoupements donnent des résultats très concordants.

Résultats expérimentaux.

C'est seulement quand nous avons été à même de relever des courbes entières de dispersion et d'absorption, au lieu de segments de courbes qu'on trouve dans la littérature, que nous avons compris qu'il y avait là les bases d'une méthode spectrale.

Bien que nous ayons en général relevé simultanément les courbes de dispersion et d'absorption, nous nous sommes basés le plus souvent, pour l'établissement des spectres hertziens des molécules cristalloïdes et leur interprétation, sur les données de la dispersion; pour cette seule raison que nos courbes de dispersion étaient généralement plus précises que nos courbes d'absorption. Cependant, lorsque les conditions expérimentales furent telles que c'étaient cette fois les courbes d'absorption qui présentaient le plus de précision, c'est elles que nous avons utilisées.

Voici la marche que nous avons suivie pour l'interprétation des spectres établis sur les données de la dispersion.

Tout d'abord, nous considérons le nombre des régions de dispersion. En ordonnée nous portons la valeur de la C. D. dépendant de la polarisation d'orientation, et en abscisse les logarithmes des λ. A une seule région de dispersion, correspond un modèle sphérique et à deux régions de dispersion correspond un modèle ellipsoïdal, l'ellipsoïde étant de révolution (fig. 2, 3, 4). A trois régions de dispersion correspond pond un ellipsoïde à trois axes inégaux (fig. 6, courbes II, III, IV).

A chaque région de dispersion correspond une modalité d'oscillations de la molécule. S'il n'existe qu'une seule région de dispersion, c'est-à-dire si la molécule est sphérique, il n'existe qu'une modalité d'oscillation consistant en une rotation de la molécule sur elle-même. S'il existe deux ou trois régions de dispersion, c'est-à-dire si la molécule est ellipsoïdale, il existe deux ou trois modalités d'oscillation suivant que l'ellipsoïde est de révolution ou qu'il a trois axes inégaux. Par exemple dans le cas d'un ellipsoïde de révolution allongé qui est le modèle géométrique des alcools en chaînes droites que nous étudierons d'abord, il existe deux modalités d'oscillation. D'une part une rotation de l'ellipsoïde sur lui-même autour du grand axe se rapportant comme nous le verrons à la première région de dispersion; d'autre part, les oscillations du grand axe de l'ellipsoïde correspondant à des déplacements dans un plan.

Nous devons en second lieu considérer la hauteur de chaque courbe délimitant chaque région de dispersion. Cette hauteur représente pour chaque modalité d'oscillation la grandeur de la C. D. liée à la polarisation d'orientation.

Or, en l'absence de bases théoriques sûres reliant la C. D. à la polarisation (les équations de Lorentz-Lorenz et de Debye ne peuvent être appliquées aux liquides sans beaucoup de réserve) on peut admettre comme conforme à l'expérience, que la C. D. liée à la polarisation d'orientation est proportionnelle au carré du moment permanent (μ^2).

Si la molécule est sphérique et qu'il n'y a qu'une région de dispersion, la hauteur de la courbe de dispersion sera donc proportionnelle au carré du moment permanent de la molécule.

Si la molécule est ellipsoïdale, la hauteur de chaque région de dispersion sera proportionnelle à une composante du carré du moment permanent suivant un axe de symétrie de l'ellipsoïde.

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution (qui est le modèle géométrique d'un monoalcool à chaîne droite), il devient alors facile de déterminer l'angle α que fait le moment permanent de la molécule, c'est-à-dire dans le cas d'un alcool primaire qui est celui que nous avons étudié, le groupement terminal CH_2OH, avec le grand axe de symétrie de l'ellipsoïde.

Il suffit de porter suivant le grand axe et suivant le petit axe des grandeurs qui sont entre elles comme chaque hauteur de chaque région de dispersion et on a aussitôt $tg\alpha$ et σ.

Enfin il y a lieu de considérer pour chaque région de dispersion et par conséquent pour chaque modalité d'oscillation un temps de relaxation et un coefficient de frottement. Nous aurons ainsi trois temps de relaxation τ_1, τ_2 et τ_3 se succédant par ordre de grandeur. Le plus petit correspond à la première région de dispersion et il doit être rapporté à l'oscillation de moindre frottement; le plus grand τ_3 correspond à la troisième région de dispersion et il doit être rapporté à l'oscillation de plus grand frottement. Le rapport de deux temps de relaxation consécutifs est égal au rapport des longueurs d'onde correspondant aux demi-hauteurs de deux régions de dispersion consécutives. Pour un ellipsoïde de révolution qui est le modèle géométrique d'un alcool en chaîne droite le rapport $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ nous renseignera aussitôt sur la longueur de la chaîne carbonée.

En effet, ce rapport croît comme le coefficient de frottement des oscillations du grand axe de l'ellipsoïde, ce coefficient croissant lui-même avec la longueur de l'ellipsoïde.

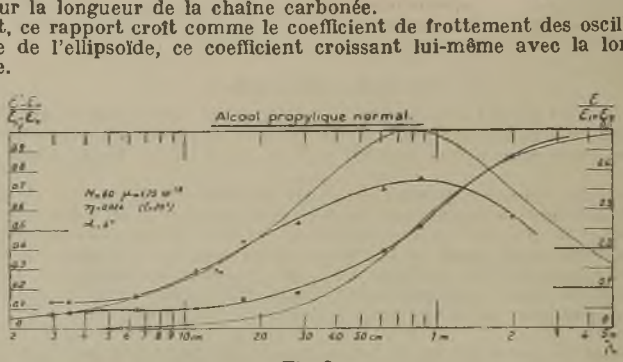


Fig. 2.

La figure 2 représente le spectre de l'alcool propylique à 20°, nous avons relevé simultanément sa courbe de dispersion (en gros trait) qui comprend en réalité deux courbes de dispersion et sa courbe d'absorption également en gros trait. (Nous verrons tout à l'heure ce que représentent les courbes en traits fins).

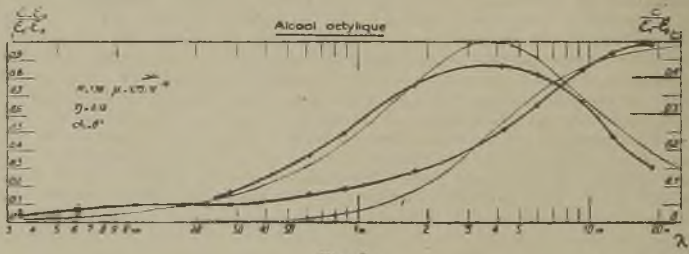


Fig. 3.

La figure 3 représente le spectre de l'alcool octylique. Par rapport à l'alcool propylique les régions de dispersion et d'absorption sont déplacées vers les grands λ; alors que nous n'avions que le segment terminal de la première courbe de dispersion de l'alcool propylique, nous avons ici presque entièrement cette première courbe de dispersion.

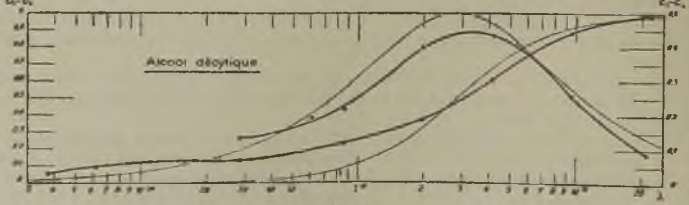


Fig. 4.

La figure 4 représente le spectre de l'alcool décylique déplacé encore davantage vers les grands λ. En considérant à la fois l'absorption et la dispersion, il apparaît que ces courbes présentent un air de famille particulier aux alcools en chaînes droites.

Nous allons maintenant analyser un de ces spectres, celui de l'alcool octylique. Les courbes en traits fins, courbes de dispersion et courbes d'absorption, sont celles calculées à partir des équations de la théorie de Debye en donnant au rayon de la molécule une valeur arbitraire. Nous voyons d'abord qu'au lieu d'une courbe de dispersion et d'un temps de relaxation prévus par la théorie, l'expérience donne deux courbes de dispersion et deux temps de relaxation. C'est que le théorie de Debye suppose des molécules sphériques et qu'en fait elles sont ellipsoïdales. Les deux courbes de dispersion nettement délimitées par le plateau auquel aboutit la première courbe suggèrent l'hypothèse d'un ellipsoïde de révolution allongé.

A la première courbe de dispersion et au plus petit temps de relaxation correspond l'oscillation de plus petit frottement. C'est ici la rotation de l'ellipsoïde sur lui-même autour du grand axe. A la deuxième courbe de dispersion et au plus grand temps de relaxation correspond l'oscillation de plus grand frottement, c'est-à-dire les oscillations du grand axe dans un plan indéterminé puisque la section de l'ellipsoïde est circulaire. La petite hauteur de la première courbe de dispersion indique une faible amplitude de la première modalité d'oscillation, alors que les oscillations du grand axe sont de grande amplitude. Le rapport des hauteurs de chaque région de dispersion donne pour l'angle que fait le moment permanent, c'est-à-dire le groupement alcool, avec le grand axe de symétrie, une valeur de 16°. Cet angle est le même pour l'alcool propylique et l'alcool octylique.

Si nous nous plaçons au plateau de la deuxième courbe de dispersion (vers λ = 20 mètres) nous voyons que l'oscillation correspondant à l'ordonnée totale, c'est-à-dire à la somme des ordonnées des deux courbes, est une oscillation complexe. Elle est la résultante de la première et de la deuxième modalité d'oscillation.

Mais ici la réaction de la première modalité d'oscillation sur la seconde est négligeable en raison de sa faible amplitude.

Le rapport des deux temps de relaxation $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ nous renseigne sur la longueur de la chaîne carbonée. La figure 5 permet la comparaison de la valeur de ce rapport pour l'alcool propylique et pour l'alcool octylique. L'allongement du plateau de l'alcool octylique et l'allongement de sa deuxième courbe de dispersion conduisent à une valeur de ce rapport environ trois fois plus grand pour cet alcool que pour l'alcool propylique. Pour l'alcool décyclique ce rapport $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ serait encore plus grand. Cependant si nous savons tout de suite reconnaître quel est l'alcool le plus long nous ne savons pas mesurer sa longueur.

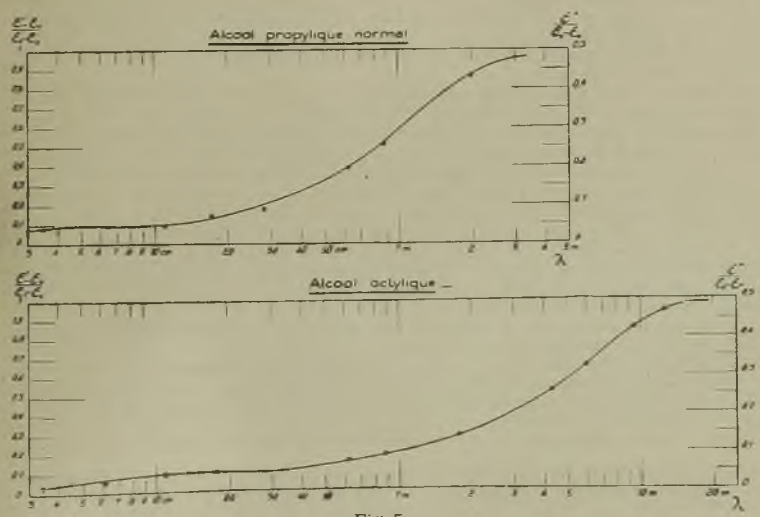


Fig. 5,

Solutions d'alcool.

Les spectres que nous venons de projeter sont des spectres d'alcools purs. Si maintenant nous diluons ces alcools dans un diluant non polaire, comme le benzène, l'hexane ou l'huile de vaseline, et que nous relevions de nouveau leurs spectres, nous assistons à un phénomène remarquable.

Le spectre hertzien de chaque alcool change complètement : la forme géométrique et l'architecture de la molécule se modifient et fait remarquable, cette modification n'est pas uniforme, mais varie suivant la structure moléculaire du diluant. La molécule d'alcool va nous apparaître comme une molécule plastique extraordinairement déformable et ceci est d'autant plus digne d'attention qu'on peut la comparer à d'autres molécules, molécules benzéniques ou polyalcools, que la dilution ou une élévation modérée de température ne déforment que très peu.

Sur la figure 6 la courbe n° 1 représente (en gros trait) le spectre de l'alcool octylique pur que nous venons d'analyser. La courbe n° 2 se rapporte à sa solution dans l'huile de vaseline, la courbe n° 3 dans l'hexane, la courbe n° 4 dans le benzène. Nous n'avons reproduit que les spectres de dispersion, l'absorption n'étant pas assez forte et la constante diélectrique statique trop petite pour un relevé précis de l'absorption.

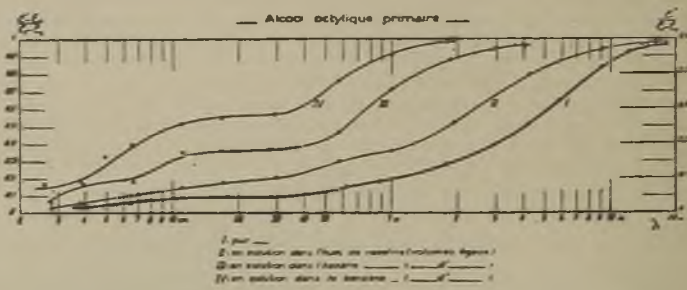


Fig. 6.

En passant du spectre d'alcool pur au spectre des différentes solutions nous voyons apparaître au lieu de deux régions de dispersion trois régions de dispersion délimitées par des plateaux plus ou moins distincts. En ce qui concerne la courbe IV, la 1re région de dispersion étant déplacée vers les très courts λ nous n'en avons qu'un segment terminal. Ainsi pour toutes ces solutions le modèle géométrique de la molécule d'alcool change; on passe de l'ellipsoïde de révolution à l'ellipsoïde à trois axes inégaux. C'est pour la solution dans l'huile de vaseline que la déformation est la moins marquée, ce qui s'explique par le grand volume de la molécule du diluant et son grand rayon d'action qui lui interdisent un approche immédiat de la molécule d'alcool (*).

La dilution de l'alcool dans des diluants fluides comme l'hexane et le benzène déplace les régions de dispersion vers les courts λ. C'est ainsi que pour la solution benzénique ce déplacement est assez accusé, comme nous le disions plus haut, pour que nous n'enregistrions plus que le segment terminal de la première courbe de dispersion. Et ceci suggère l'observation suivante : nous aurions pu être tentés pour le spectre 1 relatif à l'alcool pur d'interpréter la première région de dispersion comme correspondant aux oscillations du groupement CH_2OH à l'intérieur de la molécule et la deuxième région de dispersion comme correspondant aux oscillations de la molécule entière dans le champ alternatif. Mais s'il en était ainsi, le temps de relaxation de ces oscillations intramoléculaires qui ne dépend que de frottements internes ne devrait pas être influencé par la viscosité du milieu. Ce déplacement vers les courts λ avec la dilution nous oblige à penser que le spectre entier avec ses deux régions de dispersion se rapporte à la molécule considérée comme un ensemble rigide oscillant dans le champ alternatif.

Les déformations que nous venons d'analyser nous familiarisent avec la notion de plasticité de certaines espèces moléculaires. Mais leur intérêt probablement le plus profond est qu'il nous devient possible par l'enregistrement de telles déformations de détecter au sein d'une solution les interactions qui s'exercent entre molécules de sortes différentes. C'est la première fois que de façon aussi directe une

(*) La comparaison de 1 et de 2 conduit à penser que le modèle de l'alcool pur n'est peut-être pas exactement comme nous l'avons supposé pour plus de simplicité un ellipsoïde de révolution et que la deuxième courbe de 1 plate et longue correspond peut-être à 2 régions de dispersion et à 2 temps de relaxation d'ailleurs peu différents.

méthode nous permet de pénétrer dans ce domaine complètement inexploré des interactions moléculaires.

Parmi les diverses modalités d'interaction, celle qui captive le plus l'intérêt du chimiste, c'est l'affinité chimique.

Dans les exemples que nous venons d'étudier, les deux espèces moléculaires en présence (alcools-hydrocarbures) n'ont aucune affinité chimique l'une pour l'autre. Mais on est conduit à se demander ce que seraient de telles interactions, par quelle déformation ou par quelle absence de déformation elles se manifesteraient si les molécules en présence présentaient les unes pour les autres une telle affinité chimique. Du point de vue qui nous guide on peut tout au moins définir ce que devraient être les conditions d'une telle expérience. Il faudrait que des deux sortes de molécules en présence les unes fussent polaires — et déformables — et les autres pas. Il faudrait en outre que le coefficient de vitesse de la réaction soit très petit afin qu'on ait le temps de faire les mesures. On trouve dans la littérature un certain nombre de systèmes chimiques satisfaisant à ces trois conditions : réaction de l'amylène sur l'acide acétique, réaction de l'aniline et du sulfure de carbone, etc... La fluidité de ces systèmes aura pour effet de déplacer leurs régions de dispersion vers les très courtes longueurs d'onde, ce qui, sans la rendre impossible, compliquera la tâche de ceux qui aborderont cette captivante étude.

Alcool benzylique et nitrobenzène.

Nous allons aborder maintenant les spectres hertziens de deux molécules benzéniques : l'alcool benzylique et le nitrobenzène.

Leur étude se trouve facilitée par ce que nous savons de la pièce maîtresse de l'édifice moléculaire, c'est-à-dire l'anneau benzénique, qui est un disque plat dont les modalités d'oscillation sont faciles à imaginer.

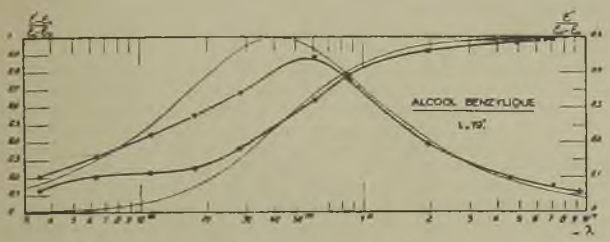


Fig. 7.

La figure 7 reproduit le spectre de l'alcool benzylique; les courbes en traits fins sont toujours celles calculées dans l'hypothèse d'une molécule sphérique. Le spectre de dispersion montre deux régions de dispersion et peut-être trois. La première région aboutit à un plateau, le coude anormal de la courbe limitant la deuxième région — bien différente de la 2e courbe des alcools normaux — indique la possibilité d'une troisième région de dispersion se distinguant peu de la seconde.

A la première région de dispersion correspondent le plus petit temps de relaxation et le plus petit coefficient de frottement. L'oscillation du disque benzénique consiste ici en une rotation autour d'un axe perpendiculaire passant par son centre.

A la deuxième région de dispersion correspondent de plus grandes valeurs du temps de relaxation et du coefficient de frottement. Les oscillations du disque benzénique s'effectuent ici de part et d'autre d'une normale à l'axe passant par le centre. La C. D. correspondant à la hauteur de la première courbe de dispersion est proportionnelle à la composante du carré du moment assurant la rotation du disque. Cette hauteur est ici seulement le cinquième de la hauteur totale des deux ou des trois courbes de dispersion. Les composantes du moment permanent dans le plan du benzène sont donc petites. D'où cette conséquence que ce moment permanent fait avec le plan du benzène un angle de grande ouverture (de l'ordre de 70°).

La grande composante verticale du moment permanent assure conjointement avec les petites composantes de ce moment dans le plan du benzène les oscillations dans le champ alternatif autour d'une normale à l'axe passant par le centre de la molécule.

En résumé, nous sommes conduits à nous représenter l'alcool benzylique comme un disque plat dont le contour n'est pas tout à fait circulaire en raison du groupe $CH_2(CH_2OH)$ attenant au noyau benzénique; le moment permanent CH_2OH faisant un angle d'assez grande ouverture avec le plan du benzène.

Nitrobenzène.

La figure 8 reproduit le spectre de dispersion du nitrobenzène avec ses caractéristiques bien particulières.

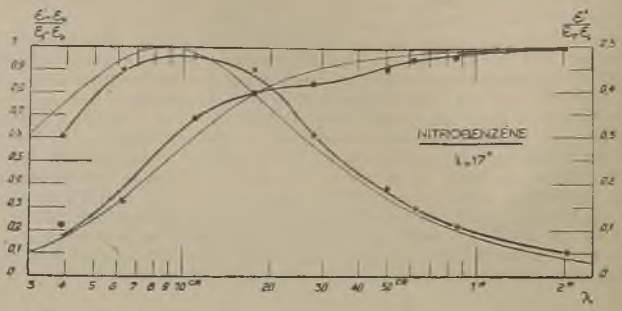


Fig. 8.

On n'observe ici que deux régions de dispersion : à la première et par conséquent au plus petit temps de relaxation et au plus petit coefficient de frottement, correspond la rotation du disque benzénique autour de son axe. A la seconde, avec un plus grand temps de relaxation et un plus grand coefficient de frottement correspondent des oscillations autour d'une normale à l'axe. La grande hauteur de la courbe délimitant la première région de dispersion indique une valeur élevée de la composante du moment dans le plan du benzène. Elle oblige à envisager que cette composante se confond avec le moment lui-même, et que celui-ci est situé dans le plan même du disque benzénique. Il assure dans le champ alternatif, lui même décomposé en ses trois composantes, à la fois la rotation du disque et ses oscillations autour d'une normale à l'axe.

Le moment étant la bissectrice de l'angle O N O on voit que la position moyenne des deux O mobiles peut aussi bien être dans le plan du benzène que de part et d'autre de ce plan. Ici la comparaison des spectres de l'alcool benzylique et du nitrobenzène (fig. 9) peut nous suggérer une préférence. Le temps de relaxation de rotation du disque benzénique pour le nitrobenzène est 2,5 fois plus grand que pour l'alcool benzylique, bien que la viscosité de celui-ci soit trois fois plus grande que celle du nitrobenzène. Ce grand coefficient de frottement de rotation du nitrobenzène s'expliquerait bien par la surcharge des deux O dans le plan du benzène. Le nitrobenzène liquide nous apparaît donc comme un disque plat sans super-

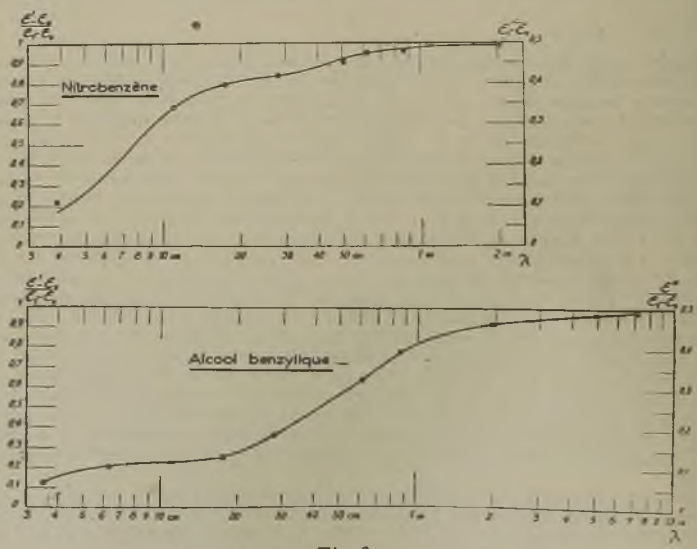


Fig. 9.

structure, le moment permanent (bissectrice de l'angle ONO) et les deux O étant dans le plan du disque.

Quel sera l'effet de la dilution sur ces molécules de nitrobenzène. En 1934, Luthi releva la courbe de dispersion d'une solution de nitrobenzène à 4 0/0 dans une huile Shell extrêmement épaisse. Ne disposant pas d'ondes plus courtes que 17 cm., il utilisa habilement à la fois la grande constante diélectrique du nitrobenzène et l'effet de viscosité déplaçant les régions de dispersion vers les grandes ondes. La courbe qu'il releva (fig. 10) est semblable à celle que nous avons relevée pour le nitrobenzène pur, elle présente aussi deux courbes de dispersion de très inégales hauteurs. Luthi interprétant ses résultats conformément à la théorie de Debye,

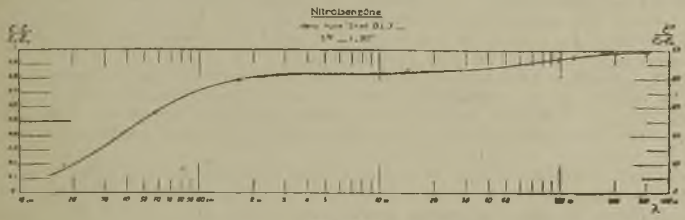


Fig. 10.

suppose que ces deux régions de dispersion correspondent à deux milieux de viscosité différents. Les dipôles de nitrobenzène qu'il suppose sphériques oscillant dans le champ alternatif, les uns dans un milieu ayant la viscosité de l'huile Shell, les autres dans un milieu ayant la viscosité du nitrobenzène. Bien entendu, l'interprétation n'est pas valable puisque le nitrobenzène pur nous a donné une courbe de dispersion tout à fait semblable. La seule différence est que dans la courbe de Luthi le plateau de la première courbe de dispersion est plus allongé, ce qui correspond pour les oscillations autour d'une normale à l'axe à un plus grand coefficient de frottement. Celui-ci s'expliquerait en supposant que pour la solution les deux O occupent dans le plan du noyau benzénique une position moyenne plus écartée de ce noyau. Le volume et la surface moléculaires circonscrits dans l'espace augmentant avec cette distance, mais la forme de la molécule et son architecture ne sont pas changées.

Les milieux colloïdaux. — Nous nous sommes demandés ce que donnerait la méthode appliquée à des milieux colloïdaux. Jusqu'ici nous avons étudié des milieux dont les molécules (sauf le cas des solutions) étaient identiques par la forme et par la taille. Une des caractéristiques des milieux colloïdaux est au contraire, en outre de leur grande dimension, l'hétérogénéité des micelles. Il fallait donc nous attendre à des spectres très différents des précédents et à un ordre de renseignements très différent aussi.

Nous nous sommes adressés à de grosses molécules colloïdales possédant un moment permanent. Les spectres que nous projèterons sont relatifs au caoutchouc soit à l'état de solution benzénique, soit à l'état solide.

Le moment permanent du caoutchouc est d'environ 14 Debye (W. Ostwald). Les chimistes et les physico-chimistes représentent les molécules du caoutchouc

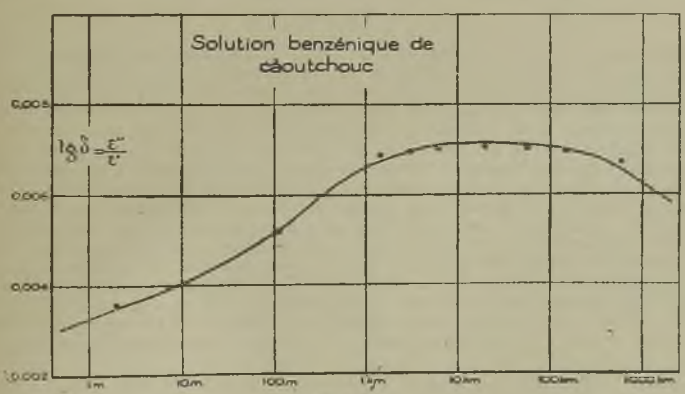


Fig. 11.

comme constituées par de longues chaînes de polyisoprène soudées les unes aux autres et ramassées en des sortes de pelotes plus ou moins serrées. Par traction du caoutchouc ces pelotes se déviderait en longues chaînes de polyisoprène. Il n'y a d'ailleurs pas dans le latex que des micelles de caoutchouc mais d'autres constituants micellaires (protéines par ex.). La figure 11 représente le spectre d'une solution benzénique de caoutchouc naturel dans un certain état de dépolymérisation. Ici c'est la courbe d'absorption que nous avons pu relever avec le plus de précision et que nous utilisons pour établir le spectre. Cette courbe diffère profondément des courbes d'absorption des molécules cristalloïdes. Tout d'abord au lieu de s'étendre sur quelques mètres elle s'étend sur beaucoup plus de 1.000 kilomètres car elle est ici incomplète (*). Il aurait fallu pour avoir la descente de la branche droite relever des angles de perte dans une région de bien plus grandes λ (10.000 ou 100.000 km). La courbe est en outre très aplatie, beaucoup moins haute que les courbes en cloche des molécules cristalloïdes.

De telles courbes très étalées et aplaties s'interprètent assez facilement. C'est une telle courbe qu'on obtiendrait dans le cas d'un milieu hétérogène constitué par des dipôles différant les uns des autres par leur temps de relaxation, ces différents temps de relaxation se répartissant par variation continue autour d'une valeur moyenne.

On connaît d'ailleurs l'équation d'une telle fonction de répartition et à partir de cette équation on peut calculer les courbes qui seront plus ou moins étalées et aplaties suivant la plus ou moins grande extension des valeurs de τ autour du temps de relaxation moyen (τ_0).

Mais les renseignements les plus intéressants sont ceux fournis par le caoutchouc à l'état solide (fig. 12). Avec le concours de l'Institut du caoutchouc nous avons construit des condensateurs de capacité différente constitués par des sandwichs de lames métalliques et de lames de caoutchouc non vulcanisé. Le nombre de lames, les dimensions et la forme des condensateurs étaient calculés suivant la capacité qu'on voulait obtenir, celle-ci différant avec la région de λ. Nous avons pu explorer une très longue région d'absorption allant de $\lambda = 50$ cm à $\lambda = 5.000$ kilomètres et une région de dispersion allant de 300 mètres à 5.000 kilomètres. Ce

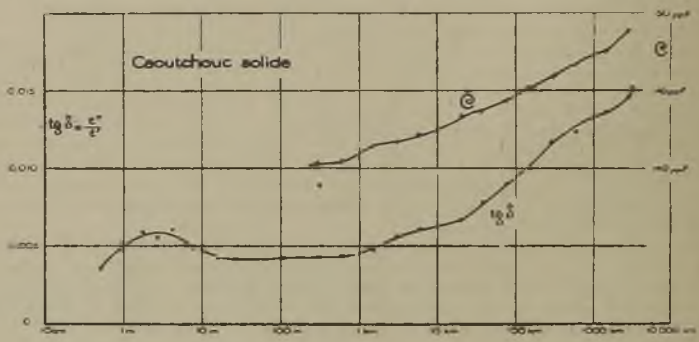


Fig. 12.

qui différencie ce spectre du spectre de la solution benzénique c'est une délimitation des régions d'absorption et de dispersion qui facilite énormément l'analyse. Nous avons à faire ici à une suite de courbes d'absorption, bien distinctes, contiguës les unes aux autres et de types différents, et aussi à une suite de courbes de dispersion dont nous n'avons pu relever que 2. C'est ainsi que dans la région allant de 0,50 m à 15 m on rencontre une classique courbe d'absorption en cloche correspondant probablement à une molécule de polyisoprène. Puis dans la région entre 15 m et 1 km une courbe aplatie et étalée rappelant la courbe de la solution benzénique et qui correspond à un groupe de dipôles hétérogènes avec des τ différents qui se répartissent par variation continue autour d'une valeur moyenne. Puis entre 1 kilomètre et 10 kilomètres et 10 kilomètres et 20 kilomètres une suite de 2 courbes de dispersion et d'absorption, correspondant la première à une catégorie homogène de dipôles et la seconde à une catégorie assez hétérogène à en juger par l'étalement de la courbe de dispersion et de la courbe d'absorption.

Si étendu que soit le spectre il est cependant incomplet, il s'étend encore à gauche et surtout à droite vers les très grands λ. Les temps de relaxation, ou simplement

(*) Dans la région des très grandes λ (fréquences musicales), nous avons utilisé pour la détermination de la CD et de l'absorption une méthode de pont.

les positions de chaque courbe de dispersion ou d'absorption sur l'axe des abscisses, classent les diverses catégories de dipôles d'après leur taille, les plus petits à gauche et les plus volumineux à droite. Enfin la hauteur de chaque courbe de dispersion ou d'absorption nous renseigne sur la concentration relative de chaque catégorie de dipôles. C'est ainsi qu'on voit tout de suite que ce sont les dipôles appartenant au 4e groupe, dont la région de dispersion commence vers $\lambda = 20$ kilomètres, qui sont en nombre prépondérant. On entrevoit donc la possibilité d'une analyse déjà assez fine de la constitution dipolaire du milieu. Pour notre part nous n'hésitons pas à penser et nous n'hésitons pas à dire qu'entre les données de l'absorption et de la dispersion et cette constitution dipolaire la relation est étroite et directe et qu'on doit pouvoir parvenir à partir de ces données à une analyse assez détaillée de cette constitution dipolaire et par conséquent micellaire.

Ce que nous venons de dire du caoutchouc pourrait s'étendre à d'autres milieux solides (verres, céramiques, matières plastiques) et peut-être aussi aux milieux biologiques (sérums, tissus) si la conductivité ohmique de tels tissus n'est pas un obstacle à la détermination précise de l'angle de perte tout au moins à partir d'une certaine région de fréquences. On peut remarquer aussi que pour de tels spectres s'étendant jusqu'aux fréquences industrielles la dénomination de spectres herzien ne se justifie plus. On pourrait plutôt lui substituer la dénomination de spectres de haute et basse fréquence.

RAPPORT

Sur les comptes de l'exercice 1944

présenté par la commission des finances, composée de MM. Duchemin, Thesmar, Jolibois, O. Bailly, *Rapporteur*, G. Dupont, *Président* et R, Delaby, *Secrétaire général*.

Chers Collègues

Compte tenu d'une différence sur remploi de titres de 52.310 fr. 30 ne constituant pas, à proprement parler, une dépense, c'est par un excédent de recettes de 177.098 fr. 86 que se soldent, pour l'exercice 1944, les Comptes de la Société Chimique de France, que nous avons à vous soumettre.

C'est, en réalité, la somme de 427.098 fr. 86 qu'eut dû atteindre cet excédent, si l'actif de nos comptes ne se trouvait amputé de la plus importante de nos recettes habituelles, à savoir la subvention de 250.000 francs qui nous a été accordée, comme chaque année, par le Centre National de la Recherche Scientifique, mais qui ne nous a pas encore été versée.

Prospérité trompeuse, imposée par les événements et que le retour à des conditions plus favorables, en permettant à notre Société de remplir pleinement sa mission, ne tardera certainement pas, dans des circonstances économiques considérablement aggravées à transformer en déficit. A l'extérieur, en effet, la Société Chimique de France devra porter haut le prestige de la Chimie française. A l'intérieur, elle aura plus que jamais à documenter nos chimistes et à les armer pour l'âpre lutte scientifique et industrielle dans laquelle nous allons nous trouver engagés et dont il faudra bien que nous sortions avec honneur si nous voulons que revive la France parmi les grandes puissances et que rayonne, à nouveau, dans le Monde, l'esprit français. C'est un immense effort qui va s'offrir à nous, dont nous ne saurions nous détourner sous aucun prétexte et qui soumettra nos finances à la plus rude épreuve. Avant que nous ayons pu parer à cette situation nouvelle par l'accroissement de nos recettes, s'ouvrira pour notre Société une période de transition que nous sevrons nous efforcer de rendre aussi brève que possible et durant laquelle, heureudement, nous pourrons faire appel aux réserves si judicieusement constituées par la prévoyante sagesse de notre Trésorier, à laquelle nous voulons rendre, ici, un hommage bien mérité.

Recettes. — Nos recettes se sont élevées à 957.197 fr. 62 inférieures de 308.761 fr. 38 ou plus exactement de 271.026 fr. 53 à celles de l'année 1943, compte tenu d'une différence sur remploi de titres de 37.734 fr. 85 figurant à l'actif des comptes de ce dernier exercice et ne constituant pas, en réalité, une recette.

Cotisations et droits d'entrée. — Leur total est de 247.064 francs inférieur de 11.223 francs seulement à celui de l'année précédente qui avait bénéficié, il convient de le rappeler, du recouvrement d'assez nombreuses cotisations arriérées. Ce résultat témoigne de la fidélité de nos membres en dépit de la réduction de nos bulletins et de l'irrégularité de leur parution.

Rentes et intérêts divers. — Leur somme s'élève à 94.122 fr. 92 en diminution de 11.795 fr. 08 sur celle de 1943 par suite de l'abaissement du taux de l'intérêt des bons du Trésor en lesquels notre trésorier, soucieux de porter au maximum les ressources de notre Société, ne manque pas de convertir tous les fonds dont il n'a pas un besoin immédiat.

Comptes du Bulletin. — Les recettes figurant sous cette rubrique atteignent 615.910 fr. 70, accusant, par rapport à l'an dernier, une moins value de 239.768 fr. 95.

Elles auraient donc, en réalité, légèrement dépassé ces dernières si nous avions pu, avant la clôture de nos comptes, entrer en possession de la subvention du Centre National de la Recherche Scientifique.

Nos abonnements et nos ventes d'exemplaires et de collections de Bulletins et de Tables sont demeurés à peu près inchangés.

Les subventions qui nous sont accordées par les Comités d'Organisation relevant de la Direction des Industries Chimiques sont inférieures de 20.000 francs à celles de l'année dernière. La presque totalité de ce déficit, soit 19.000 francs, provient de l'abstention du Comité d'Organisation des Industries et des Commerces du papier et du carton qui ne dépendant plus de la Direction des Industries Chimiques et « devant faire face à des subventions importantes concernant des organismes en liaison plus directe et plus étroite avec la profession papetière » nous a fait savoir qu'il se trouvait dans l'impossibilité de continuer à subventionner notre Société.

La subvention de la Fédération Nationale des Associations de Chimie figure toujours dans nos comptes pour la même somme que les années précédentes. Enfin,

les fonds qui nous sont versés par diverses Firmes de l'Industrie Chimique dont la liste figure sur la couverture de notre Bulletin Documentation, a dépassé de 31.250 francs ceux que nous ont dispensés, l'an dernier, ces fidèles Bienfaiteurs de notre Société. Signalons à la reconnaissance de nos membres la belle attitude de dix entreprises qui, en réponse à un appel de notre Trésorier, n'ont pas hésité à augmenter notablement leurs versements et remercions tout particulièrement M. Grillet, Directeur-général de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc pour la générosité dont ont fait preuve en cette circonstance, cette Société, ainsi que ses deux filiales, la Société parisienne d'Expansion Chimique et la Société Prolabo. Félicitons-nous, enfin, du retour parmi nos souscripteurs de l'une des deux firmes dont nous avions signalé l'abstention au cours de notre précédent rapport et déplorons la défection passagère, formulons-en l'espoir, de l'une des plus importantes et plus anciennes sociétés françaises de produits chimiques.

Comme les années précédentes, nous ne quitterons pas cet important chapitre sans assurer de notre très profonde gratitude M. le Directeur et MM. les Administrateurs du Centre National de la Recherche Scientifique, les Firmes de l'Industrie Chimique qui continuent à s'intéresser au sort de la Société Chimique de France, la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France qui, comme les années précédentes, nous a remis la totalité de la subvention qu'elle reçoit de la Confédération des Sociétés Scientifiques françaises pour la Documentation en chimie et MM. les Présidents et Administrateurs des Comités d'Organisation relevant de la Direction des Industries Chimiques dont l'énumération suit et dont chacun a bien voulu, par un versement dont l'importance est indiqué entre parenthèses, contribuer à constituer l'importante subvention de 149.000 francs mentionnée ci-dessus : Comités d'Organisation des Industries Chimiques (62.000 fr.); du Caoutchouc et de l'Amiante (17.000 fr.); de la Parfumerie et des Huiles essentielles (14.000 fr.); des Corps gras (14.000 fr.); des Produits Pharmaceutiques (14.000 fr.); des Peintures, Vernis, Pigments broyés et Encres d'imprimerie (12.000 fr.); du Verre (5.000 fr.); du Textile (5.000 fr.); des Goudrons, Benzols et Dérivés (2.000 fr.); des Combustibles liquides (1.500 fr.); des Explosifs, Produits accessoires et Artifices (1.500 fr.) et des Carburants et Lubrifiants de remplacement (1.000 fr.).

Dépenses. — Elles s'élèvent à 832.409 fr. 06. Supérieures en apparence, de 3.874 fr. 06, seulement, à celles de l'exercice 1943, elles sont, en réalité, beaucoup plus élevées que ces dernières. La plus importante d'entre elles, en effet, mentionnée dans nos comptes sous le titre « Impression du Bulletin », ne comprend que les dépenses afférentes aux huit premiers mois de l'année 1944 les factures relatives aux Bulletins des quatre derniers mois, par suite de leur parution tardive, n'étant pas encore en la possession de notre Trésorier lors de la clôture de ses comptes.

Si l'on observe, en outre, que des majorations importantes de salaires, intervenues entre temps, auront sur les factures de notre imprimeur une très sensible répercussion, c'est à une somme considérablement supérieure à 364.492 fr. 95 figurant au passif de nos Comptes, que s'élèvera, finalement et effectivement, la rubrique « impression du Bulletin » pour l'année 1944 et dont l'excédent, reporté sur notre exercice en cours, viendra grever assez lourdement ce dernier.

A l'exception d'une légère majoration de l'indemnité de notre Agent, d'une sensible diminution de nos frais de conférences et de la disparition du poste « Tables annuelles » pour la raison déjà mentionnée ci-dessus à propos des quatre derniers numéros de notre Bulletin, nos dépenses sont demeurées à peu près inchangées. Il y a là, en ce qui concerne notre-Secrétaire général, notre Trésorier et nos Rédacteurs une situation paradoxale qui doit, sans plus tarder, retenir notre attention et à laquelle nous nous devons de mettre fin.

Cette année encore et prenant en considération non seulement le retard que nous avons à combler dans la publication de nos Tables, mais aussi les dépenses infiniment plus élevées que par le passé auxquelles nous entraînera cette publication, nous avons pensé qu'il s'imposait de lui affecter une réserve de même importance, au moins, que celle que nous lui avons consacrée en 1940, 1941 1942 et 1943.

Notre portefeuille a subi dans le cours de l'année écoulée d'assez sensibles modifications par suite du remboursement de 10 obligations French Republic, de 99 obligations de Chemins de fer et d'une importante somme de bons du Trésor et du remploi par notre Trésorier, de ces remboursements, à l'achat de 106 obligations de Chemins de fer, de 40.000 francs d'obligations du Trésor 3,5 0/0 1944 et de 1.045.000 francs d'emprunt de la Libération, la Société Chimique de France marquant, par ce dernier geste, son désir de servir le pays en toute circonstance et de toute la force de ses moyens.

Nous vous proposons, chers Collègues, de bien vouloir ratifier les comptes que nous venons de vous soumettre et d'adresser à M. le Professeur Delaby l'expression de nos très vifs remerciements et de notre bien sincère reconnaissance pour le dévouement avec lequel il continue à assumer, outre celle de Secrétaire-général la lourde charge de Trésorier, mettant sans réserve, au service des finances de notre Société, la double ressource de son intelligence et de son labeur désintéressé.

COMPTES DE L'EXERCICE 1944

RECETTES

Cotisations et droits d'entrée	247 064 »	
Intérêts des comptes courants	254 30	
Intérêts Caisse d'Épargne	2 376 40	
Intérêts Bons du Trésor	52 666	
Rentes	38 826 22	
		341 186 92
Recettes affectées au Bulletin.		
Abonnements	120 968 »	
Ventes d'années et numéros divers	91 762 70	
Subventions des Comités d'organisation relevant de la Direction des Industries Chimiques	149 000 »	
Subventions des Industries Chimiques	136 680 »	
Subvention pour extraits (Fédération Nationale des Associations de Chimie).	117 500 »	
		615 910 70
Recettes extraordinaires.		
Droits de garde des plis cachetés	100 »	
		100 »
TOTAL		957 197 62

DÉPENSES

Indemnité Secrétariat.	5 400 »	
— Trésorerie.	2 160 »	
— Agent	29 451 »	
Contribution Maison de la Chimie	1 500 »	
Gratifications	2 600 »	
Frais correspondance.	4 555 »	
Cotisations :		
Fédération	500 »	
Presse périodique	500 »	
Presse technique	120 »	
Droits de garde des titres et frais de conversion	4 949 15	
Conférences	1 300 »	
Assurances	212 30	
Papier et impressions.	2 518 »	
Différence sur remploi de titres	52 310 30	
Dépenses diverses	639 »	
		108 714 75
Réserve pour prix :		
Adrian	2 000 »	
Schutzenberger	166 66	
Ancel	500 »	
Leblanc	250 »	
Fondation Friedel.	6 101 »	
		9 017 66
Compte du Bulletin.		
Impression du *Bulletin*	364 492 95	
Frais d'expédition du *Bulletin*	10 491 70	
		374 984 65
Indemnités des rédacteurs.		
Rédacteur en chef	10 800 »	
— — adjoint	9 000 »	
Contrôle des périodiques	7 200 »	
Rubriques : Chimie Biologique	9 000 »	
Physique, minérale et analytique	10 800 »	
Organique	9 000 »	
Bulletin (documentation)	33 892 »	
Annuité pour tables décennales	250 000 »	
		339 692 »
		832 409 06
Excédent de recettes		124 788 56
		957 197 62

FONDS RÉSERVÉS POUR AFFECTATIONS SPÉCIALES

	SITUATION au 31 décembre 1943		1944		DISTRIBUÉ ou employé en 1944		SITUATION au 31 décembre 1944	
	fr.	c.	fr.	c.	fr.	c.	fr.	c.
Tables heptennales	1 034 555	»	250 000	»	»	»	1 284 555	»
Réserve bibliothèque	12 357	80	»	»	»	»	12 357	80
— prix Schutzenberger	500	»	166	66	500	»	166	66
— — Adrian	1 500	»	2 000	»	2 000	»	1 500	»
— — Ancel	3 635	02	500	»	»	»	4 135	02
— — Leblanc	1 000	»	250	»	500	»	750	»
— Fondation Le Bel	10 000	»	»	»	»	»	10 000	»
— — Friedel	61 010	»	6 101	»	5 000	»	62 111	»
— rachat cotisations	6 097	61	»	»	»	»	6 097	61
— traductions	9 500	»	»	»	»	»	9 500	»
— monument Silva	4 300	»	»	»	»	»	4 300	»
— d'excédents de recettes	1 004 402	28	»	»	»	»	1 004 402	28
	2 148 857	71	259 118	10	8 000	»	2 399 875	37
Excédent de recettes 1944							124 788	56
							2 524 663	93

RAPPORT

SUR L'ACTIVITÉ DU BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE DURANT L'ANNÉE 1944.

L'année écoulée a été certainement la plus difficile pour le maintien de l'activité de notre Bulletin. Privé d'attribution de papier, son impression arrêtée ou considérablement ralentie faute d'électricité et de chauffage, dépourvu de documentation étrangère et même française par suite de la situation analogue de nos confrères, sa distribution suspendue en dehors de la région parisienne, notre Bulletin avait pratiquement cessé de paraître dans les derniers mois qui ont précédé la libération de notre pays.

Depuis quelques mois, notre activité reprend peu à peu, malgré des difficultés toujours nombreuses, mais le retard de publication est loin d'être oublié. Nous venons de faire paraître le dernier numéro de l'année 1944 en faisant porter nos efforts sur la publication des Mémoires pour essayer de réduire le plus rapidement possible le délai entre la réception et la publication de ceux-ci qui dépassait une année. En ce qui concerne la documentation, nous continuons à être privés des périodiques étrangers et il nous faudra attendre encore quelque temps avant que nos échanges puissent reprendre régulièrement et nous permettre de fournir à nos membres des extraits plus nombreux.

Nous croyons avoir néanmoins rempli notre rôle durant l'occupation qui était de continuer à fournir à nos collègues le moyen de se tenir au courant des recherches effectuées dans notre pays et, dans la limite du possible, à l'étranger sans recourir obligatoirement aux publications allemandes. Malgré les retards de publication, ils ont pu également diffuser leurs travaux et nous pouvons constater avec satisfaction qu'ils ont su les adapter aux restrictions de toutes sortes qui nous ont frappé, à la pénurie de certains produits et à l'impossibilité de se procurer ou de perfectionner l'appareillage scientifique des laboratoires.

Le nombre des mémoires déposés s'est accru durant l'année 1944 et, grâce à divers artifices, nous avons pu augmenter de 30 0/0 le nombre de ceux qui ont été publiés par rapport à 1943. Je ne saurais trop remercier les auteurs qui, de bonne grâce, ont réduit la longueur de leurs textes et facilité ainsi notre tâche.

Mais nous devons déplorer que les organismes chargés de la répartition du papier n'aient pas encore compris la nécessité de fournir à notre Bulletin, et a nos principaux confrères des disciplines voisines, des attributions de papier plus importantes qui, cependant, ne représentent qu'un bien faible tonnage par rapport à la presse quotidienne et à certaines publications dont on peut discuter l'impérieuse urgence. L'expression de la pensée scientifique française est pourtant l'un des facteurs essentiels qui fera retrouver à notre pays la place prépondérante qui lui revient parmi les grandes nations.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre gratitude aux Autorités américaines qui veulent bien mettre gracieusement à notre disposition une tonne de papier pour faciliter l'impression de notre Bulletin.

Bulletin « Mémoires ».

	Pages	Titres
Mémoires	496	101
Conférences (hors texte)	19	6
Rapports annuels	10	3
Procès-verbaux	82	164

Bulletin « Documentation ».

	Pages	Extraits
Chimie Physique	80	1.251
— Minérale	10	138
— Organique	85	745
— Biologique	119	2.350
— Analytique	24	451
Appareils	1	8
Bibliographie	1	8
	320	4.951

Le nombre des extraits publiés en 1944 est légèrement supérieur à celui de l'année 1943 grâce à notre entente avec le *Bulletin analytique du Centre national de la Recherche scientifique.* M. Wyart, *directeur*, et M. Potheau, rédacteur en chef du Bulletin analytique ont toujours facilité notre tâche avec la plus grande compréhension et la plus parfaite obligeance. Je les en remercie très sincèrement ainsi que nos derniers fidèles extracteurs qui ont bien voulu continuer à se charger des quelques rares périodiques que nous avons pu leur faire parvenir, bien irrégulièrement. Dès 1945, nous rétablirons leur signature à la suite des extraits en leur exprimant notre gratitude d'avoir accepté l'anonymat qui nous a permis de tourner les ordonnances raciales d'inspiration allemande.

Je suis très heureux de pouvoir enfin remercier publiquement M. Evard d'avoir également bien voulu remplacer provisoirement et anonymement notre Rédacteur en chef adjoint, obligé de s'exiler pour échapper aux odieuses poursuites allemandes, M. Kravtzoff nous revient avec le grade de capitaine, ayant fait partie des toutes premières troupes anglaises ayant participé au débarquement d'Arromanches; il reprendra très prochainement parmi nous les fonctions que l'amical désintéressement de M. Evard a permis de lui conserver en titre.

Je ne sais trop comment exprimer sans me répéter d'année en année, ce que nous devons au dévouement de nos chefs de rubrique, M. Velluz, malgré une lourde direction technique; M. Guérin, en dépit d'une charge de cours à Nancy, et M. Harispe ont continué à assurer la publication de notre Bulletin de Documentation. Leur amical concours a permis de pallier à bien des difficultés dues à la période de désorganisation que nous avons traversée.

G. Champetier,
Rédacteur en Chef du Bulletin.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 MARS 1945.

Présidence de M. G. VAVON, *Vice-Président.*

Le procès-verbal de la Séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. LEVAN, CHALAUST, ECARY, BRISSON, Jean ROBERT, Jacques ROBERT, POIRIER, BLAISE, VIDALENC, WEIMANN, BARBIER, RIVIÈRE, GERLINGER, CHATARD RICHARD, BESSON.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

Mme Marguerite PHILIPPS, étudiante en pharmacie, 9, rue Lalo, Paris (16e), présentée par MM. DELABY et LAURENT.

M. KOSERTCHOUX, Ingénieur-Chimiste à la Société Francolor, Usine d'Oissel Seine-Inférieure), présenté par MM. Louis FROSSARD et SACK.

La Société a reçu l'ouvrage suivant : *Le Problème de la réactivité des combustibles solides*, par Henri GUÉRIN, Maître de recherches, chargé de cours à la Faculté des sciences de Nancy. Préface de M. P. LEBEAU, Membre de l'Institut. Dunod, Paris, 1945.

M. L. DOMANGE communique « *sur quelques particularités relatives à la réduction des sels stanniques par le sulfate chromeux* ».

Les solutions stanniques ne se comportent pas toutes de la même manière vis-à-vis des réducteurs tels que le sulfate chromeux. Les expériences décrites montrent que, si les solutions de chlorure stannique sont facilement réduites en chlorure stanneux, puis en étain, il n'en est pas de même des solutions de sulfate stannique. Par suite, les règles établies pour la prévision des réactions à partir des potentiels d'oxydo-réduction ne doivent être appliquées qu'à des solutions dont l'ionisation est certainement identique à celles des solutions qui ont servi à l'étude de ces potentiels.

Catalyse des réactions magnésiennes par quelques chlorures métalliques, par MM. G. VAVON et G. QUESNEL.

Nous avons étudié l'action catalytique du chlorure ferrique sur certaines réactions magnésiennes :

1° *Oxydation.* — Cl_3Fe change totalement l'allure de l'oxydation des magnésiens aromatiques (mais non aliphatiques). Le volume d'oxygène fixé tombe de 18 litres à 8 litres par molécule de magnésien, le rendement en phénol n'est que de 7 0/0, le produit principal étant le dérivé diarylé (40 à 60 0/0);

2° *Action des chlorures d'acide.* — Cl_3Fe apporte une augmentation de 8 à 25 0/0 au rendement en cétone.

D'autre part nous avons comparé la catalyse des chlorures de fer, de cobalt et de nickel dans l'action des halogénures RX sur les magnésiens aromatiques ArMgX. Le chlorure de fer seul catalyse la formation de carbure mixte R-Ar (40 0/0 à 50 0/0); au contraire, les chlorures de cobalt et de nickel conduisent au carbure diarylique Ar-AR (80 à 90 0/0).

SÉANCE DU VENDREDI 13 AVRIL 1945.

Présidence de M. M. TIFFENEAU, *Président.*

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société : Mme PHILIPPS et M. KOSERTCHOUX.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Marcel LE PEINTRE, Ingénieur-Chimiste I. C. P., licencié ès sciences, 43, rue Gazan, Paris (14e), présenté par MM. MARQUIS et BARBOT.

M. Georges GALLON, Inégnieur civil des Mines, Aciéries d'Imphy (Nièvre), présenté par MM. CHEVENARD et TARADOIRE.

Le pli cacheté n° 909 a été déposé le 6 avril 1945 par les Établissements A. CHIRIS.

M. J. DUCASSE communique *Sur l'alcoolyse par une méthode polarimétrique et son application à l'étude de l'action de l'anhydride acétoformique sur les phénols.*

Poursuivant l'étude de l'alcoolyse par une méthode polarimétrique et ayant déjà montré en collaboration avec M. VAVON (*Bull. Soc. Chim.* [5], t. 11, p. 194) le parallélisme existant entre les vitesses d'alcoolyse des alcools primaires, secondaires et tertiaires, avec la saponification de leurs esters, j'ai cherché, sur quelques exemples, si l'empêchement stérique joue le même rôle dans les deux phénomènes.

L'étude de la mentholyse des acétates d'isopropylcarbinol, de dipropylcarbinol et de diisopropylcarbinol donne des rapports de vitesses qui sont entre eux comme les nombres 1, 0,5 et 0,25 dans les trois cas étudiés. L'alcoolyse est beaucoup moins sensible à l'effet stérique que la saponification des phtalates acides de dibutylcarbinol et de dipseudobutylcarbinol dont les constantes de vitesse sont dans le rapport 1 et 1/140 (VAVON et ZAREMBA, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 1859).

D'autre part, j'ai mis en évidence l'effet polaire dans l'alcoolyse en déterminant les vitesses de mentholyse des acétates de phénols tels que : acétate de phényle, de thymyle, de paranitrophénol et de salicyle qui sont entre elles comme les nombres : 1, 1, 2 et 5.

Enfin utilisant la connaissance de l'inégalité des vitesses de mentholyse des formiates et acétate de phényle j'ai pu montrer dans la réaction de BÉHAL que l'anhydride acéto-formique donne avec les phénols un mélange de formiate et d'acétate où domine le formiate, fait qui avait échappé à l'auteur.

M. Th. TRAYNARD fait un exposé sur la *Photométrie dans l'effet Raman. Application de l'analyse quantitative.*

Dans une précédente communication, l'auteur a montré que l'effet Raman était quantitatif au moins en ce qui concerne des mélanges de carbures. L'étude est continuée de façon plus systématique en envisageant des mélanges de plus en plus anormaux :

Mélange benzène-cyclohexane ; benzène-tétrachlorure de carbone ; alcool allylique-tétrachlorure de carbone ; alcool allylique-eau ; acétone-chloroforme.

On constate l'existence d'anomalies qui, faibles pour des mélanges presque normaux deviennent très importantes dans le cas de mélanges vraiment anormaux comme le mélange acétone-chloroforme.

SÉANCE DU VENDREDI 27 AVRIL 1945.

Présidence de M. M. TIFFENEAU, *président.*

Sont nommés Membres de la Société :

MM. LE PEINTRE ET GALLON.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société,

M. Alfred WEILL, ingénieur chimiste, 12, rue Marceau, à Ivry (Seine), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. André GUILBOT, licencié ès sciences, chargé de mission au Ministère du Ravitaillement, laboratoires de la section technique, 8, boulevard des Invalides, Paris (7e), présenté par MM. R. GUILLEMET et P. PRÉCEPTIS.

M. René DERENEMESNIL, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, laboratoire de Chimie A, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5e), présenté par MM. G. VAVON et E. BOURLAND.

Les plis cachetés suivants ont été déposés à la Société :

Le n° 910 par M. MENTZER et Mlle BILLET, le 19 avril; le n° 911 par M. QUEVAUVILLIER, le 21 avril.

La Société a reçu le 21 avril de la Chemical Society de Londres, le télégramme suivant :

« We the officiers council and fellows present at 104th anniversary metting of Chemical Society to day send hearty greetings to our colleagues in the Société Chimique de France. We rejoice that your country is now free from the foreign invader. We are confident that allies will achieve complete victory over common foe and will work together for betterment of mankind.

W. N. HAWORTH, *président*.

Notre Président a immédiatement fait câbler une réponse dans les termes suivants :

« M. le Président de la Chemical Society,

Nous partageons votre enthousiasme pour la victoire prochaine et votre foi dans l'avenir de l'humanité. Nous admirons les immenses efforts et les lourds sacrifices de la nation anglaise et de ses alliés pour libérer la France et nous restons profondément fidèles à l'amitié franco-britannique. Nous vous adressons tous nos vœux pour la prospérité de la Chemical Society à l'occasion du 104e anniversaire de sa fondation. TIFFENEAU. »

M. J. AMIEL, en son nom et celui de Mlle GOURDONNEAU et M. R. VAUTHIER, expose une *contribution à l'étude des sulfates ferriques*.

Les travaux effectués en 1922 pour déterminer les courbes isothermes du système ternaire : oxyde ferrique, anhydride sulfurique et eau, ne font pas mention d'un certain nombre de sulfates ferriques décrits auparavant par RECOURA. Nous avons jugé utile de reprendre cette étude. Par des méthodes tantôt identiques et tantôt analogues à celles de RECOURA, nous avons obtenu notamment : le sulfate ferrique anhydre $(SO_4)_3Fe_2$, deux variétés, l'une jaune, l'autre blanche, d'un sulfate hydraté de formule $(SO_4)_3Fe_2$, $9OH_2$, l'acide ferrisulfurique : $(SO_4)_3Fe_2$, SO_4H_2, $8OH_2$ ou $[Fe(SO_4)_2]H$, $4OH_2$ et un sulfate basique dont l'état d'hydratation est mal défini. Nous avons déterminé les spectres de diffraction X de ces composés par la méthode des poudres cristallines et mesuré leur susceptibilité magnétique à 10° C. Nos travaux confirment ceux de RECOURA. En particulier, les mesures magnétiques prouvent bien que les sulfates ferriques hydratés blanc et jaune sont deux isomères. Un mémoire paraîtra au Bulletin.

M. R. LOMBARD communique une *note sur l'obtention et les propriétés de l'acide dextropimarique*.

Une précédente communication a été consacrée à l'exposé d'une méthode de dosage des trois acides :

L'acide dextropimarique;
L'acide lévopimarique;
L'acide dextrosapinique,

qui constituent la plupart des galipots de pin.

L'application de cette méthode montre que le galipot de pin maritime est l'un des plus riches en acide dextropimarique (teneur 30 0/0 environ), et pourra être avantageusement utilisé pour l'extraction de ce corps. L'auteur reprend, en la perfectionnant, la méthode basée sur le fractionnement du savon de soude du galipot en pimarates de sodium (dextropimarate + lévopimarate) et sapinates de sodium. Les perfectionnements apportés sont basés sur les remarques suivantes :

1° La détermination de la concentration de la solution d'un pimarate neutre

de sodium peut être faite en dosant la soude contenue dans le produit par l'acide sulfurique en présence de bleu de bromophénol;

2° Les sels de sodium des acides résiniques en solution aqueuse ont un pouvoir rotatoire sensiblement égal à celui que possèdent les acides eux-mêmes en solution alcoolique. Le fractionnement des savons de soude peut être suivi au polarimètre, en se basant sur les mêmes pouvoirs rotatoires que ceux auxquels on est habitué lorsqu'on manipule les acides;

3° Les solubilités des sels de sodium qu'il s'agit de séparer sont les suivantes:

Dextropimarate de sodium : moins de 4 g par litre,
Lévopimarate de sodium : 36 g par litre, (à 10°)
Dextrosapinate de sodium : 100 g par litre.

Étant donnée la faible solubilité du dextropimarate de sodium, il peut être obtenu directement à l'état à peu près pur par cristallisation; la marche des cristallisations peut être suivie au polarimètre, et en déterminant la concentration des eaux-mères. On s'arrête lorsque celle-ci atteint 10 g au litre.

L'acide dextropimarique jouit de la propriété de s'hydrogéner en solution alcoolique, en présence de nickel Raney, à la température ordinaire, ce qui est dû au fait qu'il possède une double liaison extranucléaire. Les autres acides résiniques, dont les doubles liaisons sont intranucléaires ne s'hydrogènent pas dans les mêmes conditions.

M. Demarcq, en son nom et celui de M. Dervichian, fait un exposé *sur la détermination des températures de clarification des solutions de savons de Li, Na, K, Rb, Cs.*

Les savons ne donnent des solutions stables et limpides qu'au-dessus d'une certaine température qui ne varie que relativement peu avec la concentration. La détermination de cette température peut se faire d'une façon très simple comme s'il s'agissait d'un point de fusion. Cette température varie avec la longueur de la chaîne de l'acide gras; Krafft (d'où le nom de *point de Krafft*) avait déjà remarqué que pour les savons de Na elle correspondait à peu de chose près au point de fusion de l'acide correspondant. Mais ce n'est là qu'une coïncidence, car pour un même acide gras le point de Krafft varie avec la nature du cathion; c'est ainsi qu'il est bien connu que les savons de K ont un point de clarification inférieur à celui des savons de Na. Les auteurs se sont proposés d'étendre l'étude de l'influence du cathion à tous les métaux alcalins en vue de vérifier si, pour un même acide gras, il existe une variation régulièrement décroissante lorsque l'on passe du savon de Li à celui de Cs, vérifiant ainsi la série de Hofmeister bien connue dans la chimie des solutions colloïdales. Ainsi qu'on pouvait s'y attendre les sels de Li des acides gras ont un point de Krafft très élevé, souvent supérieur à 100°. Par contre au lieu de décroître, progressivement, après le K, on constate une remontée du point de Krafft lorsque l'on passe aux savons de Rb et de Cs, les variations de la température de clarification devenant d'ailleurs beaucoup moins marquées d'un cathion à l'autre.

Séance du vendredi 11 mai 1945.

Présidence de M. M. Tiffeneau, *Président.*

Assemblée générale.

En ouvrant l'Assemblée générale, M. Tiffeneau, Président, tient à associer la Société Chimique à la victoire des Alliés : l'Allemagne qui poursuivait des conquêtes territoriales, mais aussi l'asservissement de la pensée française est enfin vaincue.

Mais il faut que la Chimie française contribue pour sa part à la victoire commune et qu'elle reprenne son activité nécessairement interrompue par les dures circonstances de l'occupation. Bientôt nous allons pouvoir reprendre nos recherches et notre Bulletin retrouvera sa physionomie habituelle; aussi notre Président invite nos Membres à adresser au plus tôt leurs mémoires à la Rédaction du Bulletin; en dépit de la crise du papier, nous espérons pouvoir les publier à échéance aussi courte que possible.

L'Assemblée générale adopte à l'unanimité le rapport de M. O. Bailly, Vice-Président, sur les comptes de l'exercice 1944.

Le Président remet ensuite les prix aux lauréats de la Société Chimique pour l'année 1945.

Prix Le Bel..... MM. Jean Legomte.
Jean-Paul Mathieu.
Marcel Frèrejacque.

Prix Ancel..... Mlle Françoise Mahn.
M. Jacques Bénard.

Prix Adrian..... M. Charles Glacet.

L'Assemblée générale ratifie à l'unanimité la proposition du Conseil de la Société Chimique nommant Présidents d'Honneur MM. G. Bertrand et M. Delépine.

M. Delaby, Secrétaire général, évoque dans les termes suivants la mémoire de notre Vice-Président Berr, décédé en septembre 1944, à Auschwitz, victime des sévices allemands dans ce camp de représailles.

Raymond Berr naquit à Paris le 30 juillet 1888, dans un milieu juridique où, selon la juste remarque de M. le Président Duchemin,il avait appris de bonne heure « le respect des engagements et la rigueur des impératifs catégoriques ». Plusieurs de ses ancêtres s'étaient déjà distingués au Service de la patrie, en particulier son grand-père, Maurice Lévy, Ingénieur des Ponts et Chaussées, Professeur au Collège de France, qui présida l'Académie des sciences, après avoir auparavant doté en quelques mois les armées de Gambetta de 1.800 pièces d'artillerie, au prix de mille difficultés, durant la guerre de 1870.

Cette puissance de travail lui fut léguée, ce qui n'exclut pas l'effort d'une intelligence très éveillée; à 15 ans notre lycéen se voit attribuer un 2e prix de mathématiques au concours général et, quelques années plus tard, il sort troisième de l'École Polytechnique. Il passe ensuite à l'École Nationale supérieure des Mines qui le retient en 1913 au titre de préparateur auxiliaire de minéralogie. Entré au corps des Mines l'année suivante, il est nommé, à 26 ans, Professeur de Chimie et de Géologie à l'École de Saint-Étienne.

Pendant la première guerre mondiale, Raymond Berr accomplit vaillamment son devoir patriotique. Lieutenant au 33e régiment d'artillerie, il est décoré de la Croix de guerre en 1915, après les combats de Rambervilliers. Blessé, il est promu capitaine, puis il est nommé au titre d'adjoint au Chef du service des explosifs au Ministère de l'Armement. Après la guerre, il reste attaché au Service des Poudres : Ingénieur principal de réserve en 1922, il est Ingénieur en chef en 1930. Sa belle conduite, les services rendus lui valent la Croix de chevalier de la Légion d'honneur en 1921 à titre militaire; la rosette lui viendra ensuite, en 1930.

Après un court passage au cabinet du général Mauclère, Commissaire général à la reconstitution des Régions libérées (1918-1919), M. Donat-Agache, Président des Établissements Kuhlmann lui offre le poste de Directeur général adjoint

de cette importante Société. Ses qualités sont bien vite appréciées puisqu'il est nommé Directeur général dès 1920 : son dynamisme avait pu donner sa mesure dans la reconstruction des usines situées dans le Nord et dévastées par l'ennemi; ici les chiffres sont éloquents : la production passe de 15.000 tonnes en 1919 à 145.000 en 1921 et 212.000 en 1922.

Ces remarquables résultats ne sont qu'un prologue à l'œuvre industrielle de Raymond Berr, d'ailleurs interrompue si prématurément et c'est dans la voie de l'indépendance nationale, du progrès des méthodes de travail, voire même de l'exportation qu'il oriente le département des industries minérales, spécialement celui des engrais azotés et phosphatés dont il assume la direction. Aux Établissements Kuhlmann, on se souvient de ses conceptions, hardies à l'époque, dans la fabrication de l'acide phosphorique et des engrais ternaires, dans la production du sulfate d'ammonium à l'aide du gypse, dans la chimie des hautes pressions : alcool méthylique, essences synthétiques, dérivés éthyléniques. Chemin faisant, il complète la politique d'expansion géographique préconisée par Donat-Agache : acquisitions d'usines, participations dans d'autres Sociétés, créations d'établissements nouveaux, fusions avec des firmes similaires, etc... sont autant de problèmes qui se proposèrent à la perspicacité, au discernement et à la finesse de ce chef d'industrie énergique, par ailleurs psychologue avisé, doué d'un robuste bon sens.

Un reflet de ces multiples réalisations apparaît dans les rares mais très denses publications que nous avons de lui; elles portent ces titres évocateurs : « Une évolution nouvelle de l'industrie chimique », communication à la Société des Ingénieurs civils de France, qui fut reproduite dans de nombreux journaux scientifiques français et étrangers, en même temps qu'elle lui valut le prix Nozo en 1927; ou encore « L'essor de la chimie industrielle : de Frédéric Kuhlmann à Marcellin Berthelot », discours très remarqué qu'il prononça le 13 janvier 1939, lors de son élection à la Présidence de cette Société. Notons aussi une conférence très documentée sur « l'évolution de l'industrie des engrais chimiques », faite en 1930 au Conservatoire des Arts et Métiers et publiée dans le *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale* qui contient aussi « La technique chimique devant la crise », discours de clôture du Congrès de Chimie industrielle de 1933.

Son autorité, affirmée par un labeur incessant, l'amène tout naturellement dans les conseils de maintes sociétés scientifiques. Faute de place, on nous excusera d'une trop sèche énumération. Membre de quatre Conseils de perfectionnement (Institut industriel du Nord, Institut de Chimie appliquée de l'Université de Paris, Conservatoire national des Arts et Métiers, École Nationale supérieure des Mines), il siège également au Conseil de la Société des Amis de l'École Polytechnique et à celle de l'École Centrale des Arts et Manufactures, comme aussi au Conseil de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale. De 1934 à 1940, il se prodigue avec un dévouement inlassable à la Présidence du Centre de perfectionnement technique créé à la Maison de la Chimie; et dès la fondation d'un Centre national de la Recherche scientifique appliquée, il fera partie du Conseil chargé de la coordination des travaux dans ce domaine. Mais nous avons gardé pour la fin de ce paragraphe l'hommage que lui a rendu notre Groupement en le nommant Membre du Conseil en 1936, puis Vice-Président en 1939, pour le concours si empressé qu'il apporta toujours de si bonne grâce aux travailleurs scientifiques et à leurs recherches.

Dans le silence de la retraite qui lui fut infligée par les occupants, depuis l'armistice jusqu'à sa déportation en mars 1944, il ne nous cachait pas son contentement et il se plaisait à nous témoigner sa reconnaissance pour notre attitude de résistants aux injonctions de l'ennemi qui prétendait nous contraindre à nous séparer de quelques collègues — dont lui-même — parmi les plus estimés. Et c'est pour nous une vive satisfaction, de lui avoir procuré cette joie au milieu des avanies et des épreuves qu'il endura si stoïquement; ce fut notre témoignage à la droiture de son caractère, à sa haute valeur morale, aux marques d'encouragement et d'amitié qu'il nous donnait en toutes circonstances.

Parallèlement, ses fonctions professionnelles le portèrent à la Vice-Présidence de l'Union des Industries chimiques, à la Présidence du Syndicat de la Grande Industrie chimique, à celle du Groupement des Superphosphates puis du Groupement international de ces engrais, etc... Les conflits d'intérêts ou de conceptions n'eurent pas de meilleur arbitre, de plus courtois conciliateur que le regretté Raymond Berr.

Juin 1940..., notre débâcle momentanée. M. R. P. Duchemin, Président des Établissements Kuhlmann, lui propose une mission lui permettant de se soustraire au joug de l'envahisseur et à ses graves conséquences pour lui-même et sa famille. Sa fermeté d'âme, son courage civique lui dictent un refus; et il devient Conseil de ces Établissements, cependant qu'il continue d'en assurer la direction dans la clandestinité, puisqu'il se voit seulement et momentanément dépossédé de la signature. En juin 1942, il subit trois mois d'internement à Drancy, d'où l'on parvient à le faire libérer. Pour cet élargissement, l'occupant exige qu'il demeure

à Paris, sans paraître au Siège des Établissements Kuhlmann, sans participer à aucune réunion extérieure. En dépit de la stricte observance de ces engagements, la Gestapo arrête notre Vice-Président, Mme Berr et une de leurs filles, le 1er mars 1944; c'est la déportation, le chemin vers l'inconnu. Nous savons seulement qu'il est décédé en septembre dernier, au camp d'Auschwitz de triste renommée, à la suite, dit-on, d'un phlegmon de la jambe; mais les récits sur la brutalité exercée dans de tels lieux, les raffinements de cruauté qui nous sont révélés chaque jour posent un douloureux problème sur les conditions de son séjour dans cette geôle germanique.

Ce grand serviteur de l'industrie chimique française n'aura pas connu la joie insigne de la Victoire, et notre patrie se voit privée d'un de ses plus intelligents artisans de son relèvement.

Nous nous inclinons devant la douleur de Mme Berr, que nous souhaitons libérée ainsi que sa fille et nous prions ses autres enfants d'être notre interprète pour lui présenter à son retour de captivité la respectueuse expression de notre sympathie très attristée, en nous permettant d'espérer que l'amertume de nos regrets soit un léger apaisement à son chagrin et à sa consternation.

Assemblée ordinaire.

Sont nommés Membres de la Société : MM. Derenemesnil, Guilbot et Weill.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Jacques Hessel, Ingénieur-Chimiste, 24, rue Vital-Carles, Bordeaux (Gironde), présenté par MM. Quelet et Laugery.

M. Jean-Paul Mathieu, Maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5e), présenté par MM. Cotton et Delépine.

La Société a reçu l'ouvrage suivant : *Le présent et l'avenir des matières plastiques*, par J. Delorme, Ingénieur-Chimiste E. C. I. L., Ingénieur-Conseil, Éditions Arthaud, 6, rue de Mézières, Paris, 1944.

M. E. Bourland, au nom de M. Vavon et au sien communique *Sur la coupure des éthers oxydes par les magnésiens.*

Les auteurs ont étudié, en particulier, la réaction entre C_6H_5MgBr et les éthers allyliques des phénols.

$$C_6H_5MgBr + C_6H_5\text{-}O\text{-}C_3H_5 \longrightarrow C_6H_5\text{-}C_3H_5 + C_6H_5OMgBr$$

la vitesse dépend beaucoup de la structure du phénol; elle passe de 1 à 30, 67, 148, du phénol au trichloro, tribromophénols et au gaïacol.

Le fer (addition de Cl_3Fe au magnésien) est un catalyseur très actif; à la concentration de 1 0/0 par rapport au magnésien, il multiplie la vitesse par 190 dans le cas de l'éther allylique du gaïacol.

Cette catalyse ne se produit que pour les éthers allyliques ou cinnamyliques et non pour les éthers benzyliques ou aliphatiques, contrairement à ce qui a lieu dans la condensation entre halogénures et magnésien, ou Fe catalyse, quelle que soit la structure de l'halogénure.

M. Buu-Hoi, en son nom et celui de M. Cagniant, communique sur l'*emploi de l'empêchement stérique dans la détermination de certaines cétones de la série des stérols.*

Les auteurs montrent la possibilité d'utiliser le phénomène de l'empêchement stérique pour l'étude de certains problèmes dans la chimie des stérols.

Mme Ramart insiste pour que les résumés donnés par les auteurs concernant leurs communications soient suffisamment explicites. Les discussions s'en trouveront grandement facilitées.

Au sujet de la communication de MM. Buu Hoï et Cagniant, Mme Ramart présente les remarques suivantes :

Il semble définitivement établi que, dans l'ultra-violet et le visible, l'absorption ainsi que le comportement chimique des atomes sont conditionnés par les électrons de valence.

Ceci m'avait conduit à penser qu'à toute modification de l'absorption qu'un groupe fonctionnel introduit dans une molécule correspond une variation dans son énergie interne et dans ses vitesses de réaction. Soumise au contrôle expérimental cette hypothèse s'est trouvée entièrement vérifiée.

Or j'ai constaté d'une part que l'introduction d'éléments ou de radicaux au voisinage immédiat d'un groupe fonctionnel est toujours accompagnée d'un changement d'absorption même si le substituant est un alcoyle qui, par lui-même, n'absorbe aucune radiation dans cette partie du spectre. Il s'ensuit que dans tous les cas, l'état intérieur de la fonction (et par conséquent sa réactivité chimique) se trouve changé.

L'expérience a de plus montré que l'influence des alcoyles sur la fonction elle-même (amines dérivés éthyléniques) se traduit selon les cas (nature de la fonction et du réactif) soit par une augmentation soit par un ralentissement de ses vitesses de réaction.

Ajoutons encore que de telles variations de réactivité et d'absorption peuvent se produire par une modification dans la valeur des angles valentiels.

En résumé *si l'on peut montrer, par des mesures d'absorption, que l'introduction d'éléments ou de radicaux au voisinage immédiat d'une fonction provoque toujours une modification dans l'état intérieur de cette fonction, et par conséquent dans sa réactivité chimique, par contre, il semble impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, de mettre en évidence la gêne stérique (si toutefois elle existe) produite par la présence de ces éléments ou de ces radicaux.*

M. Buu Hoï au nom de M. Cagniant et au sien communique sur *une Contribution à l'étude des relations entre la couleur et la constitution dans la série du triphénylméthane.*

On a étudié quelques dérivés du triphénylméthane au point de vue des relations et la couleur et la constitution moléculaire.

M. Cagniant en son nom et ceux de MM. Buu Hoï et L. Palfray fait une communication *sur la constitution des prétendus « cyclopentylméthylbenzène et 1.4-di-(cyclopentylméthyl)-benzène ».*

Les auteurs montrent que les hydrocarbures désignés dans la littérature comme étant le cyclopentylméthylbenzène et le 1.4-di-(cyclopentylméthyl)-benzène sont en réalité respectivement le cyclohexylbenzène et le 1.4-dicyclohexylbenzène.

M. Cagniant, au nom de M. Buu Hoï et au sien, expose *le problème de la synthèse des homologues inférieurs de l'acide chaulmoogrique à partir du cyclopentadiène.*

Les auteurs discutent de la possibilité de préparer par synthèse totale les acides Δ_2 cyclopenténiques homologues inférieurs des acides chaulmoogrique et hydnocarpique, en partant du cyclopentadiène du goudron de houille.

Société Chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 15 JUIN 1944.

Présidence de M. DOLIQUE, *Président.*

1. *Les bouillies complètes au gel d'alumine contre le mildiou et l'oidium:* par MM. CARRIÈRE, PITOT et RAYNAUD.

2. *Transformation du sulfate de calcium en sulfures de calcium et de sodium;* par MM. CARRIÈRE et RAYNAUD.

3. *Obtention des oxychlorures de mercure en fonction du* pH; par MM. CARRIÈRE et LAFITTE.

4. *Préparation des vanadates cuivreux par voie humide en milieu de* pH *variable;* par MM. CARRIÈRE, GUITER et RAJAUT.

Nous avons obtenu par double décomposition et précipitation quatre vanadates cuivreux, l'orthovanadate V_2O_5, 3 Cu_2O de *p*H 5,4 à 6, le pyrovanadate V_2O_5, 2 Cu_2O de *p*H 4,7 à 5,4, le métavanadate V_2O_5, Cu_2O de *p*H 3,4 à 4,7 et l'hexavanadate tétramétallique 3 V_2O_5, 2 Cu_2O de *p*H 2,6 à 3,4. Pour les *p*H plus élevés l'oxydule de cuivre précipite; pour les *p*H plus faibles, il ne se produit aucune précipitation.

Nous avons ajouté à 10 cm³ d'une solution 0,1 N de métavanadate de sodium $\frac{VO_3\,Na}{10}\,\frac{\text{Mol gr.}}{\text{litre}}$ préalablement additionnés d'un volume de soude $\frac{N}{10}$ variable avec l'essai, 20 cm³ d'une solution 0,13 N de chlorure cuivreux $\frac{1{,}3\ Cl_2Cu_2}{20}\,\frac{\text{Mol gr.}}{\text{litre}}$ dans du chlorure de sodium 1,25 N $\left[1{,}25\ ClNa\ \frac{\text{Mol gr.}}{\text{litre}}\right]$ légèrement chlorhydrique (*p*H solution 4). Il est apparu un précipité dont la teinte variait du gris beige au brun rouge. La précipitation du vanadium n'a jamais été complète et a atteint au maximum 40 0/0 de la quantité mise en jeu.

Nous prenons après filtration le *p*H du filtrat par colorimétrie. Le précipité, lavé à l'eau, est dissous par quelques cm³ d'ammoniaque. La dissolution est incolore, ce qui atteste l'existence d'un sel cuivreux: on pouvait craindre, en effet, que le vanadium ne se réduisit de la valence 5 à 4 en oxydant le cuivre du degré cuivreux au degré cuivrique. Mais cette dissolution bleuit rapidement à l'air. Nous l'additionnons de carbonate de sodium et nous faisons bouillir jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac. Le cuivre est alors précipité à l'état de carbonate et le vanadium passe en solution à l'état de vanadate de sodium. Nous séparons.

Le carbonate de cuivre est dissous par l'acide sulfurique. Le cuivre est entièrement amené à l'état cuivrique en l'oxydant par le permanganate de potassium, puis dosé par iodométrie. Dans le filtrat, nous dosons le vanadium en le réduisant par le gaz sulfureux et en le réoxydant par le permanganate de potassium titré (1).

Pour le *p*H compris entre 2,6 et 3,4 il apparaît un précipité gris beige qui est l'hexavanadate tétramétallique 3 V_2O_5 2 Cu_2O.

Pour les *p*H compris entre 3,4 et 4,7, un précipité de teinte un peu plus foncée que le précédent est constitué par du métavanadate V_2O_5, Cu_2O.

Entre *p*H 4,7 et 5,4, un précipité brun est du pyrovanadate V_2O_5, 2 Cu_2O.

Enfin, pour les *p*H compris entre 5,4 et 6 précipite l'orthovanadate V_2O_5 3 Cu_2O brun rouge, verdissant rapidement à l'air. Aux *p*H supérieurs se forme l'oxydule rouge $(Cu\,O\,H)_2$, souillé de traces d'anhydride vanadique. Cette présence catalyse l'oxydation par l'air de l'oxydule en oxyde, car la transformation est rapide.

Aucun de ces sels n'avait été étudié. La courbe représentant la valeur de *p*, caractérisant le sel V_2O_5, pM_2O, en fonction du *p*H se situe à droite des courbes relatives au mercure mercureux et à l'argent (1), ceci en accord avec les remarques que nous avons précédemment dégagées (2).

5. *Remarques sur quelques courbes de neutralisation d'acides complexes;* par MM. CARRIÈRE et GUITER.

(1) GUITER, *Ann. Chim.*, 1941, **15** (11e série), 5. — (2) CARRIÈRE et GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10** (5e série), 259.

6. *Sur quelques réactions de l'hypochlorite d'éthyle;* par MM. MOUSSERON et FROGER.

7. *Sur l'amination de quelques cétones alicycliques;* par M. MOUSSERON.

8. *Préparation et constantes de quelques carbures de la série du cyclohexadiène;* par MM. MOUSSERON et WINTERNITZ.

9. *Action de l'acide chlorhydrique sur quelques alcoyl-1-cyclohexadiènes-2.6;* par MM. MOUSSERON et WINTERNITZ.

10. *Sur les spectres Raman de quelques cyclohexadiènes;* par MM. CANALS, MOUSSERON et WINTERNITZ.

11. *Sur la chloro-2-cyclohexylamine;* par M. MOUSSERON.

12. *Action des organo-magnésiens sur les cloro-2-cyclohexylamines;* par M. MOUSSERON.

13. *Sur un dosage titrimétrique de la magnésie calcinée;* par MM. REMY-GENNETÉ et HORVATH.

La magnésie calcinée se dissout souvent mal dans les acides; les auteurs ont utilisé comme dissolvant de la magnésie le chlorure d'ammonium suivant la réaction réversible :

$$OMg + OH_2 + 2\,ClNH_4 \rightleftharpoons Cl_2Mg + 2\,NH_4OH$$

La réaction peut être totale dans le sens gauche-droite si :

1° L'on opère avec un excès de chlorure d'ammonium;

2° L'on élimine l'ammoniac par distillation; ici, c'est la base forte que l'on veut doser d'après la quantité d'ammoniac qu'elle a chassée.

L'ammoniac est distillé comme d'habitude, après passage dans un réfrigérant, dans un vase Frésénius avec boules de sûreté contenant un excès d'acide sulfurique titré que l'on titre en retour par de la soude (0,2 g de OMg, 5 g de chlorure d'ammonium dissous dans 200 cm³ d'eau; on distille environ 100 cm³ qu'on recueille dans 40 cm³ d'acide sulfurique N/2).

Des essais ont été faits avec du nitrate de magnésium calciné de façon à le transformer en magnésie; des résultats concordants ont été observés. A titre de vérification, le magnésium est dosé dans la solution contenant le chlorure de magnésium par la méthode gravimétrique. Les auteurs ont eu soin de faire une distillation à blanc avec la même quantité de chlorure d'ammonium et d'eau et dans les mêmes conditions de distillation pour faire une correction due au départ d'un peu d'ammoniac par légère hydrolyse, dès 100°, du chlorure d'ammonium.

La concordance avec le dosage gravimétrique est assez bonne (ordre de 1 0/0). Le dosage est très rapide.

Des essais sont en cours avec de la magnésie commerciale.

14. *Sur un dosage titrimétrique du magnésium métallique;* par M. REMY-GENNETÉ.

L'auteur a indiqué précédemment (ce *Bulletin*, 1934, **1**, 1674), que le magnésium redistillé dans le vide décompose l'eau à la température ordinaire; la réaction se poursuit avec dégagement d'hydrogène, pendant plusieurs heures, puis s'arrête quand le métal est enrobé d'une couche de magnésie. Mais, si l'on ajoute à l'eau un dissolvant de la magnésie, en l'espèce du chlorure d'ammonium, la réaction se poursuit jusqu'à disparition total du métal. (Réaction déjà signalée par MURAOUR, *C. R.*, 1900, **130**, 140).

$$Mg + 2\,OH_2 = (OH_2)Mg + H_2 \qquad (1)$$

$$(OH)_2Mg + 2\,ClNH_4 \rightleftharpoons Cl_2Mg + 2\,NH_4OH \qquad (2)$$

$$Mg + 2\,ClNH_4 \rightleftharpoons Cl_2Mg + 2\,NH_3\uparrow + H_2\uparrow \qquad (A)$$

La réaction totale (A) doit être complète si l'on emploie un excès de chlorure d'ammonium et si l'on fait disparaître l'ammoniac.

S'inspirant de ces remarques, l'auteur propose deux modes de dosage du magnésium métallique.

Premier mode de dosage. — 0,2 g de magnésium sont traités par 5 g de chlorure d'ammonium dissous dans 200 cm³ d'eau et l'ammoniac est recueilli par distillation

dans un excès d'acide sulfurique normal. On titre en retour par de la soude normale.

On fait, comme dans le dosage de la magnésie, un essai à blanc pour correction d'hydrolyse.

Deuxième méthode. — Puisque le magnésium se dissout à froid dans une solution de chlorure d'ammonium, on peut opérer sans aucune distillation.

Dans un erlenmeyer de 700 à 800 cm³ muni d'un bouchon de caoutchouc traversé par un tube à brome et d'autre part par un tube abducteur terminé par une boule et un tube effilé plongeant dans un verre à pied, on attaque 0,2 g de magnésium par une solution de chlorure d'ammonium (200 cm³ à 2,5 0/0); dans le verre à pied on a eu soin de mettre une partie aliquote de 40 cm³ d'acide sulfurique N (de façon à réaliser une soupape pour le dégagement gazeux). Quand la dissolution est terminée, on ajoute par le tube à brome le reste des 40 cm³ d'acide sulfurique N qui sont destinés à neutraliser l'ammoniaque dissous dans la solution. L'excès d'acide est ensuite titré en retour par de la soude normale (en présence d'hélianthine).

On retrouve ainsi les chiffres de la première méthode.

N. B. — Une méthode mixte, qui consisterait à chauffer légèrement l'erlenmeyer employé dans le deuxième procédé, n'a pas donné de bons résultats. Les traces de métaux alcalins seraient évidemment dosées comme magnésium. Il faudrait alors faire une correction.

15. *Sur un essai de préparation d'oxyde cuivreux pur;* par MM. Remy-Genneté et Téraube.

Les auteurs ont essayé d'utiliser, pour faire de l'oxyde cuivreux pur, le procédé préconisé par MM. Carrière et Raynaud, qui obtiennent l'hydroxyde cuivreux par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium entre électrodes en cuivre pur (Communication à la Société Chimique, Section de Montpellier du 10 avril 1943).

Le produit colloïdal est filtré et lavé avec soin à l'eau chaude additionnée de quelques gouttes de formol jusqu'à élimination du chlorure de sodium. Le produit lavé est ensuite mis à sécher dans un vide d'environ 1/100° de mm en présence d'anhydride phosphorique pendant une huitaine de jours et à l'abri de la lumière. Le produit est alors analysé (cuivre cuivreux et cuivre total).

Au moyen d'un petit four électrique, on chauffe ensuite avec précaution le composé tout en maintenant le vide en faisant fonctionner la pompe à vapeur de mercure. On chauffe à des températures croissantes, et, pour chaque température choisie, jusqu'à poids constant.

Pour l'analyse, on dose le cuivre cuivreux sur une prise d'essai de 0,15 g que l'on dissout dans du sulfate ferrique acidulé par de l'acide sulfurique; on titre ensuite le sulfate ferreux formé par le permanganate N/10. Le cuivre total est déterminé sur une autre prise d'essai de 0,15 g par dissolution dans l'acide nitrique puis dosage par la méthode iodométrique. Par différence on a le cuivre cuivrique.

Ce travail a donné lieu aux conclusions suivantes :

1° Le produit initial est variable suivant les conditions d'obtention, variable d'aspect, couleur en particulier qui passe du jaune au rouge jusqu'au rouge brique;

2° Il est impossible d'éliminer totalement, malgré de très nombreux et longs lavages, le chlorure de sodium retenu par le composé colloïdal;

3° Malgré toutes les précautions employées, les auteurs n'ont pu éliminer le cuivre cuivrique soit qu'il préexiste antérieurement au lavage, soit qu'il se forme au lavage, puis au chauffage;

4° La chauffe a une température de 140° environ ne modifie pas sensiblement la teneur en cuivre cuivreux par rapport au simple séjour dans le vide à la température ordinaire;

5° La chauffe vers 220° l'a améliorée au moins dans un cas;

6° La chauffe à plus haute température ne doit être faite qu'avec grande circonspection pour éviter les réactions d'équilibre entre les divers oxydes.

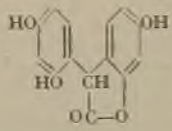
A titre d'exemple, un produit jaune titrait 69,35 0/0 de cuivre cuivreux (soit 78 0/0 de OCu_2) et 13,88 de cuivre cuivrique; un produit rouge a donné 83,60 de cuivre cuivreux, soit 93 0/0 de OCu_2), et 2,06 de cuivre cuivrique.

16. *Autoxydation de la lactone 1.3-1'.3'-tétrahydroxydiphénylacétique;* par MM. Viéles et Badré.

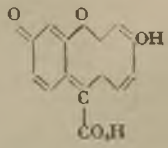
Cette lactone s'obtient facilement, comme l'ont montré Viéles et Badré (*Bull. Soc. Chim.*, V, t. **10**, p. 45), par action du résorcinol sur l'acide glyoxylique :

1° *En milieu basique* cette lactone est saponifiée et fournit des solutions fortement colorées, dépourvues de fluorescence, violacées en milieu aqueux, bleues dans l'alcool. Ces solutions absorbent rapidement, à froid, l'oxygène, à raison d'un atome exactement par mole de lactone, en devenant jaunes et douées d'une intense fluorescence vert-jaune apparaissant, en lumière de Wood aux *p*H supérieurs à 1,2.

L'un des produits d'oxydation de la lactone a été obtenu en oxydant complètement par l'oxygène ou l'air une solution alcoolique à 1/50 additionnée de la quantité de soude correspondant à la saponification. La liqueur obtenue, traitée par une solution acide normale en quantité équivalente à la soude fournit aussitôt un précipité jaune. On le purifie par dissolution dans l'eau chaude, par refroidissement on obtient un précipité cristallin jaune vif. Ce corps chauffé à 100° perd de l'eau et se transforme en un composé rouge foncé. Voici les formules attribuées à ces composés :



(I) Lactone (incolore)



(II) Composé rouge
(solutions alcalines jaunes à fluorescence verte)

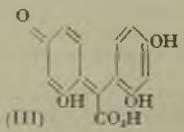
Le dérivé (II) ne constitue, en réalité, que le quart du produit d'oxydation alcaline, le reste est constitué par un mélange d'au moins deux autres isomères (ou polymères) dont l'un se présente sous forme d'une substance amorphe brun foncé dont les solutions alcalines sont mauves et douées d'une très remarquable fluorescence bleue apparaissant brusquement à *p*H 6,7.

2° *En solution dans l'acide sulfurique concentré* la lactone fixe encore l'oxygène à froid et la solution prend rapidement la teinte bleue foncée. Cette teinte est identique à celle qui caractérise l'un des dérivés de condensation du résorcinol avec l'acide oxalique décrit précédemment par Vièles et Badré et dont la production permet comme l'a montré Badré (*Bull. Soc. Chim.*, V, t. **10**, p. 46), d'interpréter la réaction de Chernoff-Pesez utilisée pour caractériser des traces d'acide oxalique.

17. *Condensation du résorcinol avec l'acide oxalique;* par MM. Vièle et Badre.

Les auteurs pensent avoir réussi à isoler, à l'état de pureté, parmi plusieurs autres substances colorées formées simultanément, la substance responsable de la « réaction de Chernoff-Pesez ».

Ainsi qu'il a été déjà signalé (*Bull. Soc. Chim.*, V, t. **10**, p. 45), cette substance s'obtient en condensant à 130° l'acide oxalique avec le résorcinol. C'est un solide amorphe faiblement coloré en jaune donnant des solutions jaunes, dépourvues de fluorescence. D'après les cryoscopies, les dosages acidimétriques, l'acétylation (obtention d'un dérivé nonacétylé incolore), l'halogénation, cette *résorcinol-oxaléine* proviendrait de la condensation de trois molécules du produit d'oxydation de la lactone de l'acide 2–4 2′–4′ tétrahydroxy-diphényl-acétique, c'est-à-dire de l'acide tétrahydroxybenzilique ou, plutôt de son produit de déshydratation (III).



(III)

La coloration bleue en présence d'acide sulfurique concentré disparaît par dilution en laissant une solution jaune rougeâtre, qui redevient bleue par addition d'une quantité suffisante d'acide sulfurique concentré. Le corps bleu lui-même n'a pu, pour cette raison être isolé et sa constitution reste donc encore inconnue. C'est peut-être un sel de carbinol provenant de l'addition d'une molécule d'acide sulfurique sur le corps (III) provenant de la dépolymérisation de l'oxaléine en milieu sulfurique.

18. *Sur la réduction de quelques séléniates (Zn, Cd, Mg) par l'hydrogène;* par MM. Dolique et Génois.

Cette étude termine l'ensemble de nos recherches expérimentales sur la pyrolyse des séléniates des métaux de la série dite « magnésienne » et leur réduction par l'hydrogène.

Séléniate de zinc. — En atmosphère d'hydrogène et dans les conditions techniques qui seront précisées ailleurs, on ne retrouve plus que 83 0/0 de séléniate à 400° (la pyrolyse simple en laissait 95,9 0/0). A 500°, ces valeurs tombent respectivement à 0 et 46,5 0/0.

L'anhydride SeO_2 passe de 6,7 0/0 pour 400° à 59,7 0/0 pour 500° (en pyrolyse simple : 2,3 0/0 à 48,2 0/0).

La teneur en oxyde prend les valeurs 5,4, 58,2, 94 et 97,3 0/0 à 400°, 500°, 600° et 700°.

De 400° à 900°, il n'a pas été possible de caractériser le séléniure SeZn attendu; ces résultats sont en contradiction avec ceux de Fonzes Diacon lequel avait noté l'existence d'un séléniure dont, à défaut d'analyse, il donna à l'époque une description microscopique.

Séléniate de cadmium. — Son comportement dans l'hydrogène, non étudié par Fonzes Diacon, mérite une mention particulière.

Tandis que l'on retrouvait, par exemple, en pyrolyse simple à 500° et 600°, 60,4 et 12,2 0/0 du sélénium sous forme de séléniate, dans le cas d'une pyrolyse en atmosphère d'hydrogène, ce sel a totalement disparu dès 400°.

Mais, d'autre part, contrairement aux séléniates précédemment étudiées (sauf celui de nickel), la forme finale sous laquelle on retrouve le sélénium n'est plus du tout l'anhydride SeO_2, mais le séléniure SeCd. A 500°, l'analyse en révèle 54,4 0/0 dans la masse totale (en mol-g) et à 600°, la valeur notée atteint presque 96 0/0.

Séléniate de magnésium. — Fonzes Diacon a nettement séparé ce sel des séléniates alcalino-terreux qui, selon lui, fournissent seuls les séléniures correspondants. Mais ce chercheur n'a fourni aucune analyse démontrant bien la présence de séléniate, de sélénite ou du sélénium et nos conclusions sont en contradiction flagrante avec les siennes.

A la température de 500°, il est exact que la réduction a lieu sans dégagement de sélénium, mais il est faux de dire « sans dégagement d'anhydride sélénieux » puisque nous en retrouvons 10 0/0.

Il n'est pas davantage exact d'affirmer qu'en chauffant plus fortement dans un courant d'hydrogène « la réduction se poursuit mais avec mise en liberté de séléniure » puisque, aux températures échelonnées de 600° à 900° nous n'avons pu caractériser ni séléniure, ni sélénium, ni métal et qu'au surplus la teneur en SeO_2 s'est élevée de 79,4 à 97,8 0/0.

Deux conclusions d'ordre général résultent de nos expériences :

1° Le passage d'un courant d'hydrogène sur un séléniate à une température donnée tend à accélérer sa pyrolyse, en d'autres termes les températures de disparition de l'ensemble séléniate et sélénite sont plus basses dans le cas de la réduction que dans celui de la pyrolyse simple;

2° L'ordre de classement des séléniates par sensibilité croissante à la réduction est presque superposable à celui qui tient compte de la sensibilité en l'absence d'hydrogène. Dans le cas de la réduction, c'est le séléniate de cuivre qui se montre le plus fragile.

A ce phénomène primaire de pyrolyse accélérée se superposent des phénomènes secondaires tels que :

a) La réduction de l'anhydride sélénieux en acide selenhydrique et la réduction de l'oxyde métallique en métal libre. C'est le cas du séléniate de nickel;

b) La réduction sans lyse, c'est-à-dire la transformation totale de la molécule de séléniate avec transformation directe en séléniure. C'est le cas des séléniates de cobalt, de cadmium et de nickel.

Mais les séléniures qui prennent ainsi naissance n'offrent pas une égale résistance à l'action de la chaleur et la désoxygénation des séléniates par l'hydrogène ne saurait constituer un mode de préparation des séléniures. Ainsi, le séléniure de nickel apparu dès 500° est détruit vers 600°, et le séléniure de cobalt ne se forme qu'en petite quantité à 500°.

La méthode conviendrait seulement pour l'obtention du séléniure de cadmium avec un rendement moléculaire de 54,4 0/0 à 500° et de 95,7 0/0 à 600°.

Séance du 15 décembre 1944.

Renouvellement du bureau 1944-1945.

Président	MM. Remy-Genneté.
1er *vice-président*	Cristol.
2e *vice-président*	Castel.
Secrétaire	Guiter.

Hydrolyse du chlorure ferrique,
par Émile Carrière et Maurice Lafitte.

Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Sur l'action du soufre sur la chaux,
au nom de M. Gabriel VALENSI et de la Société des Produits chimiques, Industriels et Viticoles, de Beaucaire.

Contrairement à l'opinion de SANFOURCHE (*Bull. Soc. Chim.*, 5, 1943, **10**, 472,) l'expérience montre que la réaction à l'ébullition du soufre sur la chaux conduit à un mélange d'hyposulfite et de sulfite, en contre-partie de la forme réduite polysulfurée. L'équilibre de décomposition de l'hyposulfite en sulfite et en soufre permet de calculer la répartition des deux états d'oxydation. L'hyposulfite, bien que toujours présent pratiquement, peut être abaissé à un taux très faible en opérant à une concentration suffisamment élevée. Il devient par contre rigoureusement exclusif à partir d'une dilution suffisamment grande, condition probable des essais de SANFOURCHE. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Critique de la méthode réglementaire d'analyse de mélanges sulfonitriques riches en acide nitrique,
par Émile CARRIÈRE.

La méthode réglementaire d'analyse des mélanges sulfonitriques riches en acide nitrique, telle qu'elle était pratiquée dans les Poudreries en 1940, consiste à déterminer l'acidité totale sur une prise d'essai, puis à doser l'acide sulfurique sur une autre prise d'essai. « Pour le dosage de l'acide sulfurique, on pèse 5 g de mélange sulfonitrique, qu'on dilue dans 4 parties d'eau, on chauffe au bain-marie pendant 3 heures. Au bout de ce temps, l'acide nitrique est complètement évaporé. On titre l'acidité au moyen de la soude *N*/2. »

La méthode d'analyse des mélanges sulfonitriques, par évaporation de l'acide nitrique, suppose que l'acide sulfurique n'est point volatile par chauffage à 100°, durant 3 heures et qu'il n'y a que l'acide nitrique qui s'élimine complètement. L'évaporation de l'acide sulfurique ne peut être tenue pour négligeable dans de telles conditions, en accord avec les données sur les vapeurs d'acide sulfurique et d'eau qui se trouvent rapportées dans le tome II du *Traité de Chimie minérale*, de Pascal, p. 214 à 220.

Les résultats obtenus par la méthode réglementaire pour dix échantillons de mélanges sulfonitriques ont été inférieurs de 0,47 aux résultats obtenus par dosage de l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryum.

Dans la méthode réglementaire, l'acide sulfurique qui s'est évaporé est compté comme acide nitrique puisque ce dernier est dosé par différence.

Or, à 0,47 d'acide sulfurique correspond 0,61 d'acide nitrique. La composition moyenne des acides analysés était la suivante :

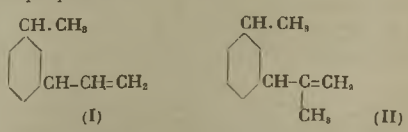
$$OH_2 = 17\ 0/0 \qquad SO_4H_2 = 39\ 0/0 \qquad NO_3H = 44\ 0/0$$

La méthode de dosage de l'acide sulfurique par simple évaporation conduit donc à attribuer à l'acide nitrique une valeur supérieure de $\frac{0,6}{44} = 1,3\ 0/0$ par rapport à la valeur réelle.

Quelques carbures cyclaniques actifs à double liaison extranucléaire, époxydes correspondants,
par M. MOUSSERON, R. GRANGER et J. CLARET.

L'objet de ce travail est de comparer l'activité optique des hydrocarbures à double liaison extranucléaire et des époxydes qui leur correspondent, aux hydrocarbures éthyléniques et époxydes déjà étudiés.

I. *Hydrocarbures.* — Le méthyl-3-éthényl-1-cyclohexane (I) est obtenu par déshydratation thermique du méthyl-3 (éthylol-1_3)-1-cyclohexane (MOUSSERON et GRANGER, *C. R.*, 1942, **214**, 881) en présence de chlorure de zinc, la déshydratation sulfurique donnant surtout l'éther correspondant; le carbure a été purifié par une distillation fractionnée très soignée. Le méthyl-3 (méthyl-1_1-époxy-1_1-1_2)-1-cyclohexane a été également préparé.



Un carbure beaucoup moins actif avait été obtenu par KIJNER et ZAVADOSLEY,

[$(\alpha)_D$ = + 5°,86; + 9°,73; — 8°.06] à la suite d'une série de transformations passant par le carane et le méthyl-3-isopropylidène-cyclohexane ou à partir du bromo-1-méthyl-1-métaméthocyclohexyl-1-éthane (*J. Soc. phys. chim. R.*, 1911, **43**, 688, 1132; *ibid.*, 1912, **44**, 1554; *Zentralbl.*, 1912, **1**, 456, 1713).

	Eb_{760}	d_{25}	n_D^{25}	$(\alpha)_{578}$	$(\alpha)_{546}$	$(\alpha)_{546}/(\alpha)_{578}$
Carbure I ...	146°	0,810	1,4513	+ 32°30	+ 37°03	1,144
Carbure II ...	163°	0,883	1,4524	+ 18°16	+ 20°86	1,149

Les carbures cyclaniques à double liaison juxtanucléaire étant lévogyres, on constate que l'éloignement du cycle de la double liaison s'accompagne d'une inversion du sens de la rotation.

II. *Epoxydes.* — Ils ont été formés par oxydation perbenzoïque :

Epoxyde I ..	82° (20 mm)	0,946	1,4605	+ 10°86	+ 12°23	1,13
Epoxyde II ..	85°	0,950	1,4538	+ 5°6	+ 6°4 (*c* = 1 0/0, alcool)	

Le premier de ces époxydes avait été obtenu par BRAUN et TEUFFERT (*Ber.*, 1925, **58**, 2210) par une voie très différente [$(\alpha)_D$ = — 19°,54].

Chauffé en présence de chlorure de zinc, le méthyl-3 (époxy-1_1-1_2-éthyl)-1-cyclohexane subit une isomérisation et on peut caractériser dans le produit résultant du chauffage, le méthyl-3-éthylone-1-cyclohexane (semicarbazone F. 195°). La majeure partie semble toutefois être constituée par le méthyl-3-éthylal-1-cyclohexane.

Cette réaction rappelle l'isomérisation du méthyl-3 (époxy-1-1_1-éthyl)-1-cyclohexane conduisant à un mélange des deux cétones isomères (MOUSSERON, GRANGER et CLARET, *Bull. Soc. Chim.*, Montpellier, décembre 1943).

Sur la formation du cyclohexane-nitrile,
par M. MOUSSERON, F. WINTERNITZ et P. FROGER.

Ce nitrile a été préparé par action du chlorure de cyclohexyl-magnesium versé lentement, sous pression d'hydrogène, dans une solution éthérée de cyanogène (1); après rectification très soignée avec une colonne de 0 m. 60, on isole à côté du nitrile Eb : 183°-184°, un liquide visqueux, Eb : 161° qui après redistillation présente les constantes : d_{25} = 0,9424, n_{25} = 1,4635, qui par oxydation conduit à une cétone dont la semicarbazone est fusible à 166°-167°.

Ce composé, formé en faible quantité (10 0/0) correspond au cyclohexanol; il ne peut provenir de l'oxydation du magnésien en cours d'expérience, mais paraît provenir d'une réaction secondaire, rappelant celles indiquées dans d'autres réactions (2).

Il a été montré que la formation du cyclohexanol devenait plus importante (25 0/0) si l'on renversait l'expérience, en ajoutant la solution de cyanogène à celle de magnésien, ce dernier étant donc en excès au moment de la réaction. On sépare ainsi une quantité réduite de nitrile à côté d'une certaine proportion de dicyclohexylcétone.

Il paraît se former en outre un carbure non saturé : Eb_{15} : 135°-140°, d_{15} : 0,923, n_D^{35} : 1,4811, fixant le brome (21 0/0), difficile à obtenir à l'état de pureté; ajoutons qu'il n'a pu être identifié ni cyclohexène, ni cyclohexanone.

Le mécanisme de formation de cyclohexanol a côté du cyclohexane-nitrile dans la réaction du cyanogène sur le magnésien, n'a pu être élucidé.

(1) GRIGNARD, *C. R. Ac. Sc.*, 1911, **152**, 380; BELLET, *Th. Sc.*, Paris, 1933, p. 45; GRIGNARD, BELLET et COURTOT, *Ann. Chim.*, 1915, **4**, 28. — (2) MOUSSERON et GRANGER, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **204**, 986.

Quelques méthyl 3-alcoylaminocyclohexanes actifs,
par M. MOUSSERON.

Nous avons envisagé la réaction d'amination par action du couple Ni-Zn sur la cyclohexanone en présence de méthyl- ou d'éthylamine, par extension de la technique de HARLAY (1); ainsi le N-méthylaminocyclohexane prend naissance : Eb : 145°, d_{20} = 0,868, n_D^{22} = 1,4530.

Signalons la synthèse de l'éphédrine par réduction de la phénylpropane-dione en présence de méthylamine (2).

Le méthyl-3 (N-méthylamino) cyclohexane est obtenu par action prolongée d'une solution de méthylamine en présence de Ni-Zn sur la méthyl-3 cyclohexanone

active avec un rendement de 35 0/0; l'amine Eb : 161°-162° est constituée par ses deux stéréoisomères dont l'un prédomine (90 0/0) comme il a été montré (3) lors de la préparation du méthyl-3 aminocyclohexane par une voie identique.

Le chlorhydrate, recristallisé dans un mélange d'éther et d'acétone, permet la séparation de l'un des isomères : F. 118°-119°; $[\alpha]_{546} = -4°,90$; $[\alpha]_{579} = -4°35$ (C = 5 0/0, eau) conduisant à l'amine $d_{22} = 0,843$, $n_D^{22} = 1,4502$; $[\alpha]_{546} = -7°,50$; $[\alpha]_{579} = -6°65$; $[M]_{579} = -8°45$.

Dans des conditions identiques, en remplaçant la méthylamine par l'éthylamine, on isole avec un rendement de 25 0/0 le méthyl-3 (N-éthyl-amino) cyclohexane actif Eb : 175°, $d_{22} = 0,829$, $n_D^{22} = 1,4480$, $[\alpha^{\circ}_{54}] = -8°,00$, $[\alpha]_{579} = -7°,10$; $[M_s]_{79} = -9°,30$ (chlorhydrate F. 194°-195°; $[\alpha]_{546} = -5°,60$, $[\alpha]_{579} = -5°,00$).

On note donc une exaltation de l'activité optique par substitution d'un méthyle à l'aminogène (méthyl-3-amino-cyclohexane $[\alpha]_{546} = -2°,65$ (4) et une faible variation du pouvoir rotatoire moléculaire pour les amines secondaires étudiées.

Nous avons désiré obtenir le dérivé N-n-butylamino; on isole ainsi une base Eb_{26} : 125° dont le chlorhydrate F. 94°-95° brunit rapidement et qui, en solution aqueuse, subit une variation de l'activité optique ($p = 1$ g, $v = 10$ cm³ eau avec addition de 2 cm³ d'alcool au moment de la détermination) :

Temps en heures	1/4	2	4	7	20	30
$[\alpha]_{579}$	— 11°4	— 4°5	— 0°4	+ 1°7	+ 2°2	+ 2°4

Au temps 0, on trouve par extrapolation — 13°. Les cordes de dispersion rotatoire selon DARMOIS, sont concourantes, prouvant que seule la cétone active prend naissance à partir de l'imine.s

La variation est accélérée par chauffage; elle est négligeable en milieu alcool absolu $[\alpha]_{579} = -16°6$.

Il semble donc que l'on assiste à une réaction d'hydrolyse du méthyl-3 butylimino 1-cyclohexane avec libération de méthyl-3-cyclohexanone-*d* (semicarbazone F. 178°). La méthode de HARLAY ne permet donc pas d'obtenir l'amine, l'imine intermédiaire ne subissant pas la réduction lorsque celle-ci est fortement condensée en carbone; au contraire, pour R = CH_3, C_2H_5, il est possible d'isoler l'amine (aucune variation du pouvoir rotatoire n'est enregistrée pour les solutions aqueuses de chlorhydrate).

Avec l'isoamylamine, on aboutit à l'imine (chlorhydrate F. 120°), Eb : 230° $d_{22} = 0,855$; $[\alpha]_{579} = -10°,6$; $[\alpha]_{546}-[\alpha]_{579} = 1,13$.

(1) HARLAY, *C. R. Ac. Sc.*, 1941, **213**, 304; *Phar. Gallica Acta*, 1943, p. 19. — (2) MANSKE et JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 580. — (3) MOUSSERON, *Comm. Soc. Chim.* Montpellier, juin 1944. — (4) MOUSSERON et GRANGER, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1940, **7**, 58.

Action du sodium sur diverses chlorhydrines et époxydes cyclaniques,

par M. MOUSSERON, F. WINTERNITZ et P. FROGER.

I. — On connaît depuis GODCHOT, TIFFENEAU et BARTLETT le comportement anormal des halohydrines vis-à-vis des organomagnésiens, la soude, l'eau et l'influence de leur structure spatiale.

L'élimination transversale de l'halogène est encore mise en évidence par l'action du sodium sur le chloro-2-cyclohexanol. En effet, l'halohydrine *trans* traitée par la quantité théorique de ce métal en milieu éthéré ou benzénique anhydre donne une forte proportion d'époxycyclohexane, Eb : 131°, à côté de faibles quantités de cyclohexanol, ce dernier provenant vraisemblablement par action de l'hydrogène déplacé par le sodium sur l'époxyde déjà formé. Enfin, on isole des produits de haute condensation indistillables.

La forme *cis* par contre, produit à la cyclohexanone (semicarbazone F. 166°-167°). Il semble donc que comme pour l'action des magnésiens on passe par un dérivé sodé de la fonction hydroxylée.

II. — Le chlore du méthoxy-1-chloro-2-cyclohexane se comporte d'une façon comparable. Ce produit est obtenu par action du chloriminocarbonate d'éthyle (cf. SCHMIDT, *Ber.*, 1926, **59**, 1876) sur le cyclohexène en présence de méthanol : Eb_{15} : 65°-67°, $d_{20}^{20} = 1,097$, $n_D^{20} = 1,4753$.

Ce produit mis en présence de bromure d'éthylmagnésium, même après deux heures de chauffage à la température d'ébullition de l'éther ou après fusion se retrouve inaltéré montrant, que l'atome d'halogène tout comme dans les halohydrines, comme l'a montré TIFFENEAU, est incapable d'entrer directement en réaction avec certains corps réagissant.

III. — Les nombreuses réactions des époxydes cyclaniques ont souvent montré l'ouverture facile du pont époxydique; on connait en outre de nombreuses réactions d'isomérisation des époxydes soumis à des conditions variées.

De notre côté, nous avons fait réagir le sodium sur différents époxydes cyclaniques en solution éthérée ou benzénique anhydres et nous avons constaté que :

a) Les époxydes non substitués bisecondaires en C_6 ou en C_6 réagissent déjà à froid avec dégagement d'hydrogène pour donner une combinaison solide qui décomposée par l'eau conduit à la cyclohexanone à partir de l'époxycyclohexane ou traitée par le bromacétate d'éthyle à l'ester glycidique.

L'amidure de sodium ne réagit que très faiblement comme l'indique un léger dégagement d'ammoniac;

b) Les époxydes tertiaire-secondaires comme le méthyl-1, le phényl-1, l'éthyl-1-méthyl-3-(semicarbazone F. 209°,10 alc. méthylique)-époxy-1.2-cyclohexanes ne réagissent que très lentement et incomplètement sur le sodium dont environ 10 0/0 disparaissent après un chauffage de 24 heures au reflux.

Il en est de même, pour les époxydes méthéniques.

c) Parmi les époxydes bisecondaires substitués dans le cycle l'action du sodium sur le méthyl-1-époxy-3.4 cyclohexane a été également étudiée; nous avons obtenu la méthyl-1-cyclohexanone-4 à côté de faibles quantités de l'isomère en 3.

Il nous semble donc important d'attirer l'attention sur l'existence à côté de l'oxygène très réactif des époxydes cyclaniques d'un hydrogène remplaçable par le sodium, pouvant migrer soit vers le carbone voisin, soit vers l'oxygène (cf. A. Job, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, **33**, 1577) et dont la mobilité a une influence certaine sur leurs réactions particulières.

L'étude de ces réactions est poursuivie.

Applications du dosage titrimétrique du magnésium,
par P. Remy-Genneté et A. Ramuz.

Les auteurs ont repris le dosage titrimétrique du magnésium indiqué précédemment (2). Ils ont d'abord apporté un perfectionnement à la méthode de dosage du magnésium métallique par action du chlorure d'ammonium sur le métal et dosage de l'ammoniac dégagé par les méthodes habituelles de l'alcalimétrie. Ils préconisent donc trois procédés de dosage du magnésium métallique :

1° Dosage avec distillation de l'ammoniac recueilli dans de l'acide sulfurique N et titrage en retour par de la soude. Durée : 1 heure;

2° Dosage à froid sans aucune distillation dans un erlenmeyer muni d'une soupape hydraulique très simple. Durée : 6 heures environ;

3° Méthode mixte : Dosage sans distillation en chauffant légèrement avec quelques précautions spéciales dans l'appareil précédent. Durée : 1 heure environ.

Les auteurs ont ensuite appliqué le procédé préconisé pour le dosage de la magnésie calcinée à l'analyse pratique d'une magnésie commerciale (magnésie anglaise) et ils ont établi une méthode très rapide. Les détails paraîtront dans un prochain mémoire.

(*) Communications à la Société Chimique, section de Montpellier, en date du 14 juin 1944.

Société Chimique de France. — Section de Marseille.

Séance du 16 décembre 1944.

Présidence de M. E. Raymond, *président.*

Sur l'existence du bicarbonate de lithium,
par Lucienne Lagarde.

J'ai étudié déjà le système en équilibre comportant les trois corps : CO_2Li_2, CO_2, H_2O et un quatrième hypothétique CO_3LiH. De la fixite de la constante d'équilibre mise en évidence par mes expériences dans un large intervalle de pression (5 à 800 mm de mercure), j'ai pu déduire l'existence du bicarbonate de lithium à l'état dissous (1).

J'ai constaté incidemment au cours de cette étude, que la concentration du

(1) L. Lagarde, *C. R. Académie des Sciences*, 16 juin 1943, **216**, 810.

carbonate de lithium dans la solution diminue quand la pression du gaz carbonique croît. Ce sel semble ainsi disparaître pour être transformé intégralement en CO_3LiH.

Il m'a paru intéressant, indépendamment de toute question d'équilibre, de voir si en faisant croître la pression de gaz carbonique, la quantité de ce gaz, présente dans le liquide en sus de celle simplement dissoute, n'arrivait pas à dépasser la quantité nécessaire à la transformation complète de CO_3Li_2 en CO_3LiH, ou au contraire si cette concentration, en lui restant toujours inférieure, ne tendait pas à devenir exactement égale, pour les fortes pressions, à celle exigée par cette transformation.

Un tel fait pourrait ainsi être considéré comme une autre preuve de l'existence dans la solution du bicarbonate de lithium, preuve fort intéressante car elle constituerait une démonstration presque directe de la réalité de ce sel.

Mes expériences ont été effectuées avec des pressions croissantes de CO_2 jusqu'à deux atmosphères, avec une technique un peu différente de celle que j'ai décrite.

Lorsque le liquide était sous une pression de gaz carbonique supérieure à la pression atmosphérique, il laissait échapper ce gaz dès la sortie du tube laboratoire. Pour éviter cette perte, la solution était soutirée dans un ballon contenant un volume connu de soude titrée, et dont l'atmosphère était constituée par de l'air privé de CO_2 sous une pression à peine inférieure à celle du tube à réaction.

Après avoir prélevé la solution dont on détermine la quantité exacte par pesée, le liquide du ballon était agité de manière à absorber la petite quantité de CO_2 qui pouvait se trouver dans l'atmosphère du ballon. On dosait alors, par la méthode habituelle, l'excès de soude par l'acide chlorhydrique.

Le tableau ci-après donne les quantités de lithium total de CO_3Li_2 et de CO_3LiH en présence sous les différentes pressions de CO_2 :

Pression de CO_2 en mm de mercure	[Li] total	[CO_3LiH]	[CO_3Li_2]	0/0 de Li à l'état de de CO_3Li_2
0	0,362	0	0,181	100
4,8	0,488	0,276	0,106	43,5
55,0	0,784	0,672	0,056	14,8
250	1,127	1,060	0,0335	5,38
380	1,248	1,191	0,0285	4,57
584	1,365	1,319	0,0230	3,49
800	1,480	1,442	0,019	2,55
1.559	1,729	1,700	0,0145	1,70

On constate que la concentration de carbonate de lithium décroît rapidement quand la pression de CO_2 augmente. Lorsque celle ci s'élève de 0 à 1559 mm de mercure, [CO_3Li_2] varie dans le rapport de 1 à 10; cette concentration devient alors presque négligeable par rapport à celle du bicarbonate (sous une atmosphère 2,55 0/0, sous deux atmosphères, 1,70 0/0 de CO_3Li_2).

Si on trace la courbe représentant les résultats du tableau précédent, on est frappé par la rapidité de décroissance de la concentration de CO_3Li_2 lorsque la pression s'élève. Un autre fait se manifeste aussi, c'est que si cette concentration tend vers l'asymptote d'ordonnée nulle, elle ne se rapproche que lentement de l'axe des abscisses. Il faudrait pouvoir augmenter énormément la pression pour constater un nouvel affaiblissement appréciable de la concentration du carbonate neutre.

D'ailleurs, on se heurterait alors à une difficulté : en effet, la précision dans l'évaluation de [CO_3Li_2] obtenu par demi différence entre la concentration du lithium total et du bicarbonate de lithium serait médiocre; l'erreur sur chacun des termes de la différence peut en effet atteindre 0,5 0/0.

Ces expériences permettent d'affirmer qu'il n'y a pas plus de gaz carbonique combiné que ne le comporte la quantité de carbonate de lithium présent et semblent indiquer que la quantité de carbonate neutre en solution tend asymptotiquement vers zéro quand la pression du gaz carbonique croît de plus en plus, *tout le lithium présent dans la solution se retrouvant alors à l'état de bicarbonate.*

L'existence de ce dernier en solution se trouve donc démontrée une seconde fois, et d'une manière en quelque sorte tangible.

Sur la répartition des acides oléique et stéarique dans un mélange de leurs glycérides, par P. Desnuelle et M. Naudet.

Quand on chauffe, en présence de certains catalyseurs, un mélange de tristéarine ($G\bar{S}_3$) et de trioléine ($G\bar{O}_3$), il se produit entre les deux glycérides, une migration plus ou moins importante des groupements acyles qu'ils contiennent, entraînant la formation de glycérides mixtes (distéarooléine ($G\bar{S}_2O$) et dioléostéarine ($G\bar{S}O_2$). Afin de suivre quantitativement le phénomène, il est nécessaire de savoir déter-

miner la teneur d'un mélange en chacun de ces quatre glycérides. Remarquons d'ailleurs que si l'on connaît les quantités totales d'acide stéarique et oléique contenues dans le mélange, il suffit de doser deux quelconques des glycérides pour pouvoir calculer facilement les proportions des deux autres.

Si, d'après HILDITCH, on oxyde par MnO_4K un mélange de glycérides en solution acétonique, les chaînes acylées insaturées qu'ils contiennent sont scindées au niveau des doubles liaisons et, à la place de celles ci, il apparaît des fonctions acides. En épuisant donc systématiquement par le carbonate de sodium, la solution dans l'éther des glycérides ayant subi l'oxydation, on fait passer tous les produits acides dans la couche aqueuse; il ne reste dans la couche éthérée que les glycérides GS_2 qu'il est ainsi facile de doser par pesée.

Il est beaucoup plus difficile de déterminer les proportions de l'un quelconque des trois autres glycérides. D'après LEA cependant, le sel de sodium du glycéride monoazélaïque (provenant de l'oxydation de GS_2O) est susceptible d'être relargué de ses solutions aqueuses par le carbonate de sodium concentré.

Nous avons recherché si cette propriété permet la détermination quantitative de ce glycéride. Dans ce but, nous avons préparé GO_2 par estérification de la glycérine par l'acide oléique pur et GS_2O par action du chlorure d'oléyle sur la distéarine. Nous avons alors soumis un mélange de 2 g de GS_2, 2 g de GO_2 et 2 g de GS_2O (soit au total 11,25 millimol. d'acide stéarique et 9,04 millimol. d'acide oléique) à l'oxydation permanganique d'après HILDITCH et récupéré, dans des conditions expérimentales bien précises : 2,10 g de GS_2 non attaqué, soluble dans l'éther et 1,57 g du sel de sodium de la distéaroazelaïne, insoluble dans le carbonate concentré (soit 1,7 g de GS_2O).

Ces deux glycérides contenant au total 10,92 millimol. d'acide stéarique, il faut en attribuer 0,33 millimol. à la présence de 0,3 g de GSO_2. Les deux glycérides mixtes ainsi déterminés contenant par ailleurs 2,58 millimol. d'acide oléique, 6,46 millimol. de cet acide sont attribuables à GO_2 (1,9 g).

Voici donc au total les résultats obtenus :

	Mis en jeu (g)	Retrouvé (g)		Mis en jeu (g)	Retrouvé (g)
GS_2	2,0	2,1	GSO_2	0,0	0,3
GS_2O	2,0	1,7	GO_2	2,0	1,9

La méthode permet donc de doser :

1° Les glycérides trisaturés de façon tout à fait précise;

2° Les glycérides disaturés monoinsaturés, de façon suffisamment approchée pour permettre la détermination satisfaisante par le calcul des proportions des glycérides appartenant aux deux autres types.

Sur le dosage colorimétrique de certains glycols en présence de glycérol,
par M. NAUDET et P. DESNUELLE.

Les periodates alcalins coupent les chaînes des α-glycols entre les deux fonctions OH en formant 2 aldéhydes. Les α-glycols de formule générale : $CH_2(OH)\ CH(OH)$-R et $CH_3\ CH(OH)\ CH(OH)$-R donnent donc naissance, dans ces conditions, à du formol et de l'acétaldéhyde, respectivement.

C'est ainsi que les periodates transforment l'éthylène glycol en 2 molécules de formol et le propylène glycol en 1 molécule de formol et 1 molécule d'acétaldéhyde. Le glycérol, possédant 3 fonctions –OH contiguës, donnera 2 molécules de formol tandis que son hydroxyle central sera transformé en acide formique. En dosant donc le formol, l'acétaldéhyde et l'acide formique apparus au cours de l'attaque périodique d'un mélange des trois glycols, il sera possible d'en calculer les proportions respectives.

La principales difficulté de ce problème, d'ailleurs fort intéressant dans la pratique, réside en la détermination correcte des deux aldéhydes en mélange. On a proposé jusqu'ici de les différencier soit par entraînement sélectif de l'acétaldéhyde soit par action du cyanure de sodium qui ne se combine qu'au formol. Ces méthodes sont longues et d'application difficile et il semble que le dosage colorimétrique des deux aldéhydes soit beaucoup plus simple.

Nous avons en effet mis récemment au point une méthode spécifique de dosage colorimétrique du formol basée sur l'apparition d'une coloration rouge quand on acidifie un mélange de cet aldéhyde, de chlorhydrate de phénylhydrazine et de ferricyanure de potassium. Deux techniques de dosage colorimétrique de l'acétaldéhyde sont par ailleurs connues : elles reposent sur la formation soit d'une coloration violette apparaissant dans un mélange d'aldéhyde, de nitroprussiate de sodium et de pipérazine, soit d'une coloration rouge quand à une solution sulfurique de l'aldéhyde on ajoute du *p*-hydroxydiphényle.

Nous avons donc traité un mélange des trois glycols par le periodate de sodium et appliqué ces diverses techniques colorimétriques à la liqueur résultante. On retrouve les quantités de glycérol et de propylène-glycol mises en jeu, à moins de 1 0/0 près et celles d'éthylène-glycol, à 2 0/0 près.

Un problème analogue a par ailleurs retenu notre attention : la détermination quantitative du triméthylène-glycol et des polyglycérines en présence de glycérol.

Nous avons pu montrer à cet égard que le triméthylène-glycol n'est pas, comme il fallait s'y attendre, attaqué par les periodates tandis qu'une molécule de polyglycérine donne naissance à 2 molécules de formol, indépendamment de son degré de condensation.

Il est donc aisé :

1° En dosant le glycérol par acidimétrie et le nombre total d'hydroxyles par acétylation, de déterminer la teneur d'une glycérine en triméthylène-glycol.

2° En dosant le glycérol par acidimétrie et le formol par colorimétrie, de déterminer la teneur d'une glycérine en polyglycérines.

Il est à remarquer enfin que quand un milieu ne contient pas d'autres α-glycols que le glycérol, le traitement au periodate de sodium suivi de la détermination colorimétrique du formol apparu, constitue certainement la façon la plus simple d'effectuer le micro-dosage de ce trialcool. (quantité nécessaire 300 γ environ).

Etude calorimétrique de la gélatinisation des bakélites et des chlorures de polyvinyles, par Édouard Calvet.

Nous avons appliqué à des échantillons de bakélites et de chlorures de polyvinyles la méthode calorimétrique que nous avions déjà mise en œuvre avec les nitrocelluloses (1) en vue de contribuer à l'étude du phénomène de gélatinisation.

Nous rappelons que le corps absorbant et le liquide absorbé sont placés l'un à côté de l'autre dans la cellule du microcalorimètre A. Tian. On laisse absorber lentement la vapeur du second par le premier. On mesure donc la chaleur de fixation du solvant *liquide* sur le corps absorbant.

Bakélites.

Nous avons étudié les chaleurs d'absorption de l'acétone par les échantillons suivants de bakélites au phénol-formaldéhyde :

1° Bakélite non polymérisée (catalyse par la soude);
2° Bakélite polymérisée (catalyse par la soude);
3° Bakélite semi-polymérisée (catalyse par la soude);
4° Bakélite non polymérisée (catalyse par l'acide chlorhydrique);
5° Bakélite polymérisée (catalyse par l'acide phosphoreux);
6° Le paracrésol-*o*-dialcool.

Ces échantillons ont été préparés au Laboratoire central des Industries chimiques et les conditions de préparation ont été soigneusement notées.

Dans l'impossibilité actuelle de connaître le « poids moléculaire » du chaînon de bakélite, nous avons rapporté les résultats de nos mesures à 1g de bakélite et nous avons tracé les courbes donnant les quantités de chaleur Q dégagées par la fixation de x g d'acétone sur 1 g de bakélite. Ces courbes montrent toutes un échauffement de $x = 0$ à $x = \infty$. Voici leurs principales caractéristiques :

Échantillon	dQ/dx à l'origine en cal/g	Changement brusque de pente pour	Maximum	Valeur de Q pour x = 8	Observations
1	60 jusqu'à x = 0,10	x = 0,70 Q = 15,8	pas de max.	17,6	Soluble dans l'acétone.
2	100 —	x = 0,60 Q = 27,5	—	27,5	Insoluble.
3	70 —	x = 0,70 Q = 19,0	—	19	Gel épais.
4	60 —	x = 1,0 Q = 15,8	—	15,8	Soluble.
5	120 —	x = 1,2 Q = 40,6	—	40,6	Insoluble.
6	25 —	x = 0,2 Q = 2,73	max. x = 0,2 Q = 2,73	1,3	Soluble.

(1) Édouard Calvet, *C. R.*, 1941, **213**, 126; 1942, **214**, 716; 1942, **215**, 138; 1943, **216**, 51; 1943, **217**, 482.

Conclusion.

1° *L'absence de maximum dans les courbes $Q = f(x)$* s'interprète pour les bakélites polymérisées par leur insolubilité dans l'acétone : il n'y a pas dispersion des molécules de bakélite dans le solvant donc aucune raison d'absorption de chaleur; pour les bakélites non polymérisées, solubles, la formation exothermique d'un complexe soluté-solvant se poursuit au cours de la formation de la phase liquide et dégage plus de chaleur que la dispersion du soluté n'en absorbe. Lorsque tout le soluté est dissous il y a encore dégagement de chaleur jusqu'à la fin de la formation du complexe soluté-solvant.

2° *Cassures des courbes $Q = f(x)$.* — Les courbes $Q = f(x)$ présentent des cassures pour des valeurs de x comprises entre 0,6 et 1,2 suivant les échantillons. Ces cassures correspondent à la fin de la formation du complexe soluté-solvant et permettent par conséquent de déterminer la composition de celui-ci.

Nous avons poussé plus loin notre étude en recherchant sur quels points de la molécule de bakélite se fixe le solvant. Pour cela nous avons étudié la calorimétrie des systèmes qui comprennent d'une part l'acétone, de l'autre l'un des corps suivants : benzène, phénol, diphénylméthane, dibenzyléther de manière à rechercher sur lequel des groupes suivants se fixe l'acétone : noyau benzène, oxhydrile phénolique, pont méthylénique–CH_2, pont éther–CH_2–O–CH_2. Nous n'avons pas terminé l'étude du dibenzyléther mais dès à présent nous pouvons établir que c'est surtout la fonction phénol –OH qui fixe l'acétone et aussi les ponts méthyléniques. Ainsi, on trouve que le benzène se mélange à l'acétone avec absorption de chaleur tandis que le phénol produit avec l'acétone un dégagement de chaleur considérable. dQ–d à l'origine a pour valeur 4.100 cal-g par molécule d'acétone fixée sur 1 molécule de phénol et 1.520 cal-g pour 1 molécule d'acétone fixée sur 1 molécule de diphénylméthane. La somme 5.620 cal-g est voisine de la valeur trouvée pour les bakélites polymérisées (5.800 pour la bakélite catalysée par la soude). Cette valeur est trop grande pour les bakélites non polymérisées ce qui paraît démontrer que, en dehors de la fonction phénol qui joue le rôle le plus actif des ponts méthyléniques entre chaînons existent dans les bakélites polymérisées et n'existent pas dans les bakélites non polymérisées. Le processus de durcissement par la chaleur correspondrait à la transformation des ponts éther en ponts méthyléniques avec départ de formol (ce que montre d'ailleurs l'expérience).

Chlorures de polyvinyles.

Nous avons étudié la gélatinisation d'un échantillon de chlorure de polyvinyle par la cyclohexanone, le dioxan et l'acétone. Voici quelques brèves indications sur les courbes qui donnent les quantités de chaleur Q dégagées par la fixation de n molécule de gélatinisant sur un chaînon de chlorure de polyvinyle.

Cycloxanone	dQ/dn à l'origine	= 9.000	Max. pour n = 0,3	Solvant.
Dioxan	—	5.500	Pas de maximum	Bon « gonflant ».
Acétone	—	2.000	—	Gonflant médiocre.

On remarquera que seule la cyclohexanone donne une courbe à maximum. Cela provient de ce qu'elle dissout le chlorure de polyvinyle contrairement aux autres corps qui sont seulement des gonflants. On remarquera aussi que dQ–dn à l'origine, qui mesure l'affinité du solvant pour le soluté est d'autant plus grand que le pouvoir gélatinisant est plus élevé.

Préparation des bromures d'alcoyles,
par C. Albanèse et E. Raymond.

La préparation des bromures d'alcoyles, par action de l'acide bromhydrique sur les alcools correspondants, a fait l'objet de nombreux travaux utilisant soit BrH gazeux qui donne d'excellents rendements (jusqu'à 90 0/0 dans le cas des bromures supérieurs : Ruhoff, Burnett et Reid, *American chemical society*, 1934, p. 2784), soit la solution à 48 0/0 de gaz bromhydrique dans l'eau additionnée ou non d'acide sulfurique (rendement 90 à 95 0/0 d'après *organic synthèses*, Masson, 1935).

L'emploi de gaz bromhydrique étant assez incommode, nous avons utilisé la solution aqueuse d'acide bromhydrique à 48 0/0 (obtenue en réduisant l'eau de brome par le gaz sulfureux et distillant), d'abord en présence d'acide sulfurique, puis sans aucune addition.

En présence d'acide sulfurique les rendements sont très différents de ceux, qu'annonce la littérature, par suite de l'influence défavorable de l'acide sulfurique,

quelle qu'en soit d'ailleurs la proportion. L'emploi de fortes quantités d'acide sulfurique (*organic synthèses*) entraîne la formation de carbures éthyléniques qui fixent partiellement l'acide bromhydrique en donnant des isomères du bromure normal. Le bromure obtenu est impur et le rendement peu satisfaisant (60 à 70 0/0 selon l'alcool et la quantité d'acide sulfurique).

Par contre, la solution aqueuse d'acide bromhydrique à 48 0/0 donne de bien meilleurs résultats. Le rendement s'élève à 90 0/0 environ quand on emploie une molécule d'acide bromhydrique par molécule d'alcool.

Dans le cas des alcools supérieurs, les petites quantités d'alcool non estérifiées sont difficiles à éliminer; on a donc intérêt à les réduire au minimum : en employant par exemple, 5 molécules d'acide bromhydrique à 48 0/0 par molécule d'alcool cétylique le taux d'estérification s'élève à 96 0/0 et à 96 avec 10 molécules d'acide bromhydrique.

Au cours de l'estérification la solution d'acide bromhydrique se dilue. Il est donc plus avantageux de l'utiliser en deux opérations : le rendement peut être porté à 97-98 0/0 en traitant l'alcool cétylique par 5 molécules d'acide bromhydrique, puis le bromure décanté par 5 autres molécules d'acide.

Les solutions résiduaires d'acide bromhydrique sont facilement récupérables : il suffit d'y ajouter du brome et d'y faire passer une quantité convenable de gaz sulfureux. Après distillation on obtient de nouveau une solution pure à 48 0/0 de gaz.

Le dosage de petites quantités d'alcools (supérieurs en particulier), en présence de grandes quantités de leurs bromures, présente de grandes difficultés car on ne peut utiliser les méthodes couramment employées (les bromures sont saponifiés très lentement par la soude et réagissent sur la pyridine). Nous avons obtenu des résultats satisfaisants en employant une solution d'anhydride acétique dans le toluène et dosant volumétriquement l'anhydride acétique non utilisé par l'acétylation de l'alcool.

Caractéristiques de l'huile de marron d'Inde,
par L. Chopin.

D'une récolte de marrons d'Inde recueillis dans les Bouches-du-Rhône, il a été extrait une huile dont les caractéristiques sont les suivants :

Densité à 15° : 0,9344.

Indice de réfraction N_D : 1,4771 sont 77 à 78 Amagat.

Acidité 1,06 sur marrons récemment récoltée.

Acidité 5,8 sur marrons ayant subi un an de stockage.

Indice de K 192.

Indice d'I 90.

Goût : Rappelle celui du soja. Arrière-goût d'esculine.

Congélation : Pas nette. Huile pâteuse à — 8°.

Se change en masse butyreuse à — 40°.

Par la méthode de Pechelbronn, il a été relevé — 15° comme température de congélation.

Température de congélation des acides gras — 8°.

Température de décongélation de l'huile — 12°.

Température de décongélation des acides gras — 6°.

Réaction de Halphen : Br donne une coloration carmin en couche mince et jaune sale en couche épaisse.

Non siccative à l'état crû.

L'extraction a été effectuée sur une farine obtenue très fine au broyeur à palette à grande vitesse, pulvérisant très bien les marrons.

Le tourteau peut servir notamment à la fabrication d'alcool. Il contient jusqu'à 74 0/0 d'amidon s'il s'agit de marrons décortiqués et 54° d'amidon s'il s'agit de marrons pulvérisés avec leur écroce.

Le meilleur mode de saccharification consiste à traiter la pulpe pendant 6 heures à 100° avec de l'acide sulfurique à 3 0/0 à raison de une partie en poids de farine pour 20 en poids d'acide dilué.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 38. — Étude de la sulfonation du naphtalène. III. Dosage des acides sulfoniques du naphtalène par nitration; par Robert LANTZ (1.7.41.)

On décrit trois procédés de dosage, destinés à l'étude de la sulfonation du naphtalène, dont les principes ont été établis dans un travail antérieur. Ils se terminent tous par une nitration quantitative à la suite de laquelle on mesure l'acide nitrique non fixé, en se servant du nitromètre de Lunge. Toutes les opérations étant effectuées en présence d'acide sulfurique, on peut éviter l'élimination de ce réactif.

Le premier procédé est fondé sur l'observation que la somme des nombres de groupes sulfoniques et nitro placés sur un acide sulfonique du naphtalène, après une nitration à froid en présence d'acide nitrique, est égale à trois. La détermination de la quantité d'acide nitrique fixé permet donc d'évaluer le nombre de groupes sulfoniques préexistants.

Dans le second, on détermine la proportion relative des deux groupes d'acides sulfoniques 1.6,2.7 et 1.5,2.6 en sulfonant puis en nitrant les produits obtenus en présence d'acide sulfurique contenant de l'eau. Dans ces conditions les isomères du premier groupe fournissent tout d'abord principalement de l'acide trisulfonique 1.3.6 susceptible de fixer une molécule d'acide nitrique alors que ceux du second donnent une quantité prépondérante d'acide tétrasulfonique non nitrable.

Le troisième dosage fournit une relation entre les quantités des différents acides disulfoniques. On effectue une nitration à chaud en présence d'acide sulfurique anhydre au cours de laquelle la fixation d'acide nitrique par les acides 1.5 et 1.6 ne dépasse guère la quantité moléculaire alors que celle provenant des acides 2.6 et 2.7 est plus grande.

Les deux derniers dosages permettent en général, de déterminer les quantités des différents acides disulfoniques, formés par l'action de l'acide sulfurique sur le naphtalène ou ses dérivés sulfonés.

Nous avons déjà décrit une méthode de dosage destinée à l'étude de la sulfonation du naphtalène; elle a pour objet l'évaluation de la proportion relative des deux acides monosulfoniques (1). La poursuite de notre travail rendait indispensable l'analyse de mélanges contenant d'autres dérivés sulfonés du naphtalène. Nous avons été ainsi conduit à établir trois nouveaux procédés de dosage qui nous semblaient devoir suffire à résoudre tous les problèmes qui pouvaient se présenter au cours de nos recherches. Ils sont basés sur des résultats obtenus antérieurement dans un travail concernant la nitration des dérivés sulfonés du naphtalène (2). Leur caractéristique commune essentielle est de se terminer par une nitration quantitative, effectuée dans des conditions déterminées, à la suite de laquelle on mesure l'acide nitrique non fixé. Leur mode opératoire est notablement simplifié par la possibilité d'effectuer cette mesure dans un nitromètre de Lunge en présence de la grande quantité d'acide sulfurique, toujours employée dans nos essais, dont l'élimination est ainsi rendue inutile.

Le premier procédé a pour objet la détermination du degré moyen de sulfonation d'un mélange. Dans le cas habituel où il n'existe que deux degrés de sulfonation il donne donc le rapport des quantités de produits correspondant à chacun d'eux. Le second fournit la proportion relative des deux groupes d'acides disulfoniques 1.6, 2.7 et 1.5, 2.6 et le troisième une autre relation entre les quantités de ces produits. Celles-ci peuvent donc être calculées lorsqu'il n'existe en présence que trois corps.

1° Détermination du degré moyen de sulfonation par nitration dans l'acide sulfurique anhydre.

On sait qu'en ajoutant le nombre de groupes sulfoniques d'un acide sulfonique du naphtalène à celui des groupes nitro qu'il fixe lorsqu'on le traite à froid par un excès d'acide nitrique, en milieu sulfurique anhydre, on obtient le nombre 3 (3). La détermination du deuxième de ces nombres permet donc d'évaluer le premier. La règle précédente sous-entend naturellement que les acides tétrasulfoniques agissent comme matière inerte. D'autre part, elle ne s'applique aux dérivés monosulfoniques que si l'on prend certaines précautions pour éviter qu'ils soient disulfonés par l'acide sulfurique anhydre avant d'être nitrés. Pour obtenir ce résultat, on commence l'opération, dans de l'acide sulfurique hydraté, avec une quantité d'acide nitrique légèrement supérieure à celle nécessaire pour produire la mono-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 1913.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 280-289). Ce travail contient certains détails que nous n'avons pas répétés et les modes de préparation des acides naphtalènesulfoniques utilisés.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 287.

nitration de ces produits, puis on la termine, en milieu anhydre, avec un excès de réactif. On est ainsi conduit à un mode opératoire spécial pour le dosage des mélanges contenant des acides monosulfoniques.

Il y a lieu de rappeler que, dans les conditions expérimentales employées, certains acides sulfoniques fixent une petite quantité supplémentaire d'acide nitrique dans le milieu sulfurique hydraté existant dans le nitromètre lorsqu'on l'agite (4). Les acides monosulfoniques et les acides disulfoniques 1.5 et 1.6 ne provoquent pas cette perturbation parce que leurs produits de nitration réduisent l'excès d'acide nitrique avant qu'il ait pu agir. Des mélanges contenant de fortes proportions de ces produits ne la produiraient probablement pas non plus; il en serait de même de ceux dans lesquels on aurait ajouté un autre réducteur immédiatement avant de les introduire dans le nitromètre. Nous n'avons pas eu le temps d'étudier la mise en application de cette dernière manière d'opérer qui constituerait probablement un perfectionnement de la méthode; nous nous sommes contenté de réduire le plus possible l'absorption d'acide nitrique en en diminuant l'excès et de corriger les résultats d'une petite quantité proportionnelle à cet excès ou, ce qui revient à peu près au même, au volume de gaz lu.

Le mode opératoire des dosages est celui employé dans notre travail précédent (5). On obtient la quantité d'acide nitrique fixée en retranchant celle existant après le dosage de celle mise en jeu évaluée par un dosage à blanc. Le résultat n'est donc pas influencé par la solubilité du bioxyde d'azote dans le liquide du nitromètre si l'on a soin de donner à celui-ci la même composition et d'en employer la même quantité dans les deux dosages. On a d'ailleurs intérêt à rendre cette solubilité minimum en finissant le dosage nitrométrique dans un acide titrant 85 0/0 de SO_4H_2.

Il est bon de mesurer à des instants rapprochés les quantités du mélange sulfonitrique, destinées aux deux dosages, afin d'éviter les erreurs qui pourraient provenir de la variation de sa température. On effectue ces mesures à l'aide d'une même pipette qu'on laisse égoutter pendant le même temps, par exemple 30 secondes.

Pour ne pas multiplier les essais, nous n'avons vérifié nos méthodes que sur les mélanges des produits que nous avions pratiquement à doser. Si on voulait les utiliser avec d'autres produits il y aurait lieu d'effectuer quelques nouveaux essaise de vérification.

Nous donnons ci-dessous les deux recettes du dosage :

a) *Recette concernant les mélanges ne contenant pas d'acides monosulfoniques.* Composition du réactif C (6) : 19,6 g d'acide nitrique pur à 50 0/0, 600 cm³ d'oléum pur à 35 0/0 de SO_3 libre et acide sulfurique à 94 0/0 pour compléter à 1.000 cm³. L'oléum pur est préparé en ajoutant de l'acide sulfurique pur à de l'anhydride sulfurique obtenu par distillation de l'oléum technique.

A une dissolution dans 4 cm³ d'acide sulfurique à 94 0/0 de SO_4H_2 d'une quantité du produit examiné correspondant à environ 0,46 g d'acide disulfonique libre, on ajoute 10 cm³ du réactif C, en prenant les précautions indiquées ci-dessus. Après quelques minutes de nitration à la température ordinaire, on vérifie, par l'essai qualitatif décrit antérieurement (7), qu'il existe encore de l'acide nitrique libre dans le mélange. On introduit alors celui-ci dans un nitromètre de Lunge (8) dans lequel on verse ensuite 1 cm³ d'acide sulfurique à 85 0/0, puis, en plusieurs portions, 5,4 cm³ d'eau; ces derniers liquides servent à laver les récipients. On doit opérer doucement en évitant de mélanger les différentes couches. On agite ensuite l'appareil et lorsque l'équilibre de température est atteint on lit le volume de gaz dégagé qui doit être compris entre 1,5 et 5 cm³. Un dosage à blanc est effectué de la même façon mais sans introduire de matière organique.

D'après la recette précédente il est nécessaire d'employer une grande quantité du mélange s'il est pauvre en acides disulfoniques. On peut diminuer cette quantité en remplaçant le réactif C par un mélange oléum nitrique de même concentration en SO_3 mais dont la teneur en acide nitrique est abaissée de façon à obtenir un volume de gaz final toujours compris dans les limites indiquées plus haut.

Si la concentration de l'acide sulfurique initial de dissolution est inférieure à 94 0/0, il y a lieu de la ramener à cette valeur par l'addition d'une quantité convenable d'oléum à 35 0/0 de SO_3. Après cette opération le volume doit être voisin de 4 cm³.

On calcule les résultats sachant que la fixation d'acide nitrique ne se produit que sur les acides disulfoniques et qu'elle est de une molécule par molécule.

(4) *Loc. cit.*, p. 294, 296, 298, 299.
(5) *Loc. cit.*, p. 289.
(6) La dénomination de ce réactif et des autres utilisés plus loin est la même que dans notre travail antérieur. *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 292.
(7) *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 279.
(8) Le tube de l'appareil que nous utilisons comporte toujours une graduation de 50 cm³ et une partie inférieure non graduée d'environ 50 cm³.

La différence des volumes de gaz mesurés en cm³ à 0° et 760 mm dans le dosage a blanc et le dosage réel, divisée par 22400 donne donc le nombre de molécules d'acides disulfoniques. Lorsqu'il n'existe pas d'acides disulfoniques 1.5 ou 1.6, il y a lieu de corriger les résultats pour tenir compte de la nitration supplémentaire produite pendant l'agitation du nitromètre. On retranche du nombre de molécules fixées trouvé 0,012x v mol. par molécule d'acide trisulfonique et 0,005 v mol. par mol. d'acide disulfonique 26 ou 27; v étant le nombre de cm³ de gaz lus. Pratiquement la proportion moléculaire centésimale réelle d'acides disulfoniques sera la proportion non corrigée d diminuée de l'expression v (1,2-0.007 d).

La méthode a surtout été utilisée pour le dosage des mélanges provenant de la sulfonation des acides disulfoniques ou de la désulfonation de l'acide trisulfonique 1.3.6.

Le tableau 1 résume le dosage d'un mélange de produits purs et fournit un exemple de calculs.

TABLEAU I.

Mis en jeu.	Naphtalène-disulfonate-2.7 de sodium pur...	0,4775 g ou 0,001438 mol.
	Naphtalène-trisulfonate-1.3.6 de sodium pur.	0,2371 g ou 0,00054 mol.
	Total	0,00198 mol.
	Mol. disulfonate pour 100 mol. totales	72,6
Cm³ gaz ..	Dosage à blanc	34,47
	Dosage réel (v).....	1,87
	Différence	32,60
Trouvé ...	Disulfonate brut : 32,6 : 22.400 = ...	0,001455 mol.
	Mol. disulfonate pour 100 mol. totales, brut (d) : $100.\frac{0,001455}{0,00198} =$	74,8
	Correction 1.87(1,2 — 0,52) = ...	1,3
	Mol. disulfonate pour 100 mol. totales, corrigé.	73,5

On constate que le dosage est suffisamment exact pour la pratique, la proportion moléculaire 0/0 d'acide 2.7 trouvée n'étant supérieure que de 0,9 0/0 à celle mise en jeu;

b) *Recette concernant les melanges contenant des acides monosulfoniques.*

Compositions des réactifs utilisés. — A : 19,6 g d'acide nitrique pur à 50 0/0 et acide sulfurique pur à 94 0/0 pour obtenir 500 cm³. — B : 10 g d'acide nitrique pur à 50 0/0 et oléum pur contenant 35 0/0 de SO_3 pour compléter à 500 cm³.

Dans la dissolution des dérivés sulfonés dans 4 cm³ d'acide sulfurique à 94 0/0, que l'on maintient à la température ordinaire, on ajoute en agitant et dans l'ordre 2,5 cm³ du réactif A, 5 cm³ du réactif B et enfin 1 cm³ d'oléum à 35 0/0. On introduit, dans le nitromètre (8), ce mélange puis les liquides de lavage des récipients constitués par 2 cm³ d'acide sulfurique à 85 0/0 et 5,4 cm³ d'eau. Pour cette opération ainsi que pour celles qui la suivent on applique les prescriptions de la recette précédente.

On emploie une quantité de matière telle que le volume de gaz lu soit de 4 à 7 cm³. Pour les naphtalène-di- ou monosulfonates employés seuls, elle est respectivement d'environ 0,49 g ou 0,16 g. — Lorsque l'acide de dissolution contient moins de 94 0/0 de SO_4H_2, il y a lieu de l'amener à ce titre par addition d'oléum; le volume total ainsi obtenu ne doit pas dépasser 4 cm³.

La fixation d'acide nitrique par les différents acides sulfoniques est très légèrement différente de celle qu'indiquerait la règle donnée plus haut; elle est respectivement de 1,025 et 1,035 mol. pour les acides disulfoniques 1.6 et 1.5, et 1,97 et 1,93 mol. pour les acides monosulfoniques α et β. La méthode a servi dans nos recherches pour doser des mélanges contenant les quatre produits précédents accompagnés de très petites quantités d'acides disulfoniques 2.6 et 2.7 pour lesquels on peut supposer, sans grande erreur, une fixation d'acide nitrique égale à celle de leur isomère 1.6. On a vu que pour de telles compositions il n'y a pas lieu de craindre une renitration au moment de l'agitation du nitromètre; il n'y a donc pas de correction à apporter de ce fait.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus en appliquant la méthode a mélanges de produits purs.

TABLEAU II.

Produits mis en jeu en g			Volume de NO correspondant à l'acide nitrique fixé				
			Calculé pour :				
acide α	acide 1.5	acide 1.6	l'ac. α	l'ac. 1.5	l'ac. 1.6	Total	Trouvé
0,0972	0,1464		18,67	10,23		28,90	28,78
0,1265	0,0553		24,31	3,87		28,18	28,10
0,0242	0,2498	0,0799	4,66	17,46	5,53	27,65	27,69

2° Dosage de la proportion relative des deux groupes d'acides disulfoniques 1.6, 2.7 et 1.5, 2.6, par sulfonation et nitration.

Il est basé sur le fait admis depuis longtemps et confirmé expérimentalement dans certains cas par Fierz et Schmid (9) que la sulfonation des acides naphtalène-disulfoniques effectuée à haute température avec de l'oléum fournit de l'acide trisulfonique 1.3.6 lorsqu'on part des isomères 1.6 et 2.7 et de l'acide tétrasulfonique 1.3.5.7 au départ des deux autres acides 1.5 et 2.6.

Si ces réactions étaient quantitatives, le dosage de la proportion relative des deux groupes d'acides se ramènerait donc à celui de la proportion des acides tri et tétrasulfoniques après sulfonation. On peut exécuter cette dernière détermination en nitrant le mélange sulfoné, en présence d'acide sulfurique hydraté, et titrant ensuite l'excès d'acide nitrique non fixé. On sait en effet que, dans ces conditions, seul l'acide trisulfonique fixe un groupe nitro (10). Cette manière d'opérer facile à exécuter nous a donné de bons résultats.

Après le fin de nos recherches, qui datent de 1925, Ufimzew et Kriwoschlukova (11) ont décrit un procédé de dosage de l'acide disulfonique 1.6 dans son mélange avec certains de ses isomères. Comme nous, ils sulfonent à fond le mélange et ils le nitrent, mais ils dosent le dérivé nitré obtenu, par diazotation après réduction.

Nous montrerons dans un travail ultérieur que la sulfonation est plus compliquée qu'il ne vient d'être dit par suite des transpositions des acides trisulfoniques et de l'acide tétrasulfonique; il en résulte que cette réaction ne donne pas uniquement l'un ou l'autre de ces produits. Cette conclusion est confirmée par l'examen des tableaux suivants qui fournissent les résultats de sulfonations en tubes ouverts faites à 180°. Les essais du tableau III *b* ont été effectués avec un oléum dont la teneur en SO_3 libre primitivement à 25 0/0 s'abaisse au cours du chauffage par suite de la distillation pour atteindre celle d'un mélange bouillant à la température précédente. Les essais du tableau III *a* ont été effectués pour la plupart à plus basse température; afin de les rendre comparables aux précédents on a utilisé un oléum ayant le titre finalement atteint dans ceux-ci, obtenu par un chauffage préalable à 180°, de l'oléum à 25 0/0.

Tableau III *a*.

0,5 g de naphtalène disulfonate 2.7 de sodium traité par 2 cm³ d'oléum à 25 0/0 préalablement chauffé à 180°. Chaque essai avant le chauffage qui lui est propre a déjà subi le même chauffage que l'essai qui le précède. Durée de nitration : 6 heures avec 5 cm³ du réactif A.

Durée et température de sulfonation	0/0 d'acide trisulfonique formé
6 h. 10 m. à 100°	99,3
+ 37 m. à 145°	97,1
+ 1 h. 15 m. à 170°	95,9
+ 5 h. 20 m. à 180°	89,4

Tableau III *b*.

Chauffage à 180° de 0,5 g environ de disulfonate de sodium avec 2 cm³ d'oléum à 25 0/0, dosage par nitration comme dans le tableau précédent.

Durée H.	m.	0/0 d'acide trisulfonique formé dans les essais sur les isomères 2.7			2.6			1.6	
2		92,9			4,6	8,75	4,6		
4	45	88,7			3,0				
5									82,1
5	10				2,8				
5	15			81,5				78,8	
6						5,7			80
6	10				2,6				
8			80						
9						5,1			
13	30			81,3				83,4	
14	45						5,8		
18			76,2						
27			72,8				10,3		

(9) Fierz et Schmid, *Helv. Chim. Acta*, t. 4, p. 382.

(10) Comme on le sait la somme des nombres des groupes sulfoniques d'un acide di, tri et tétrasulfonique et des groupes nitro introduits sur lui dans ces conditions est égale à 4. *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 287.

(11) Ufimzew et Kriwoschlukowa, *J. für Prak. Chem.*, 1934, 140, 179.

NOTA. — Les essais de chaque colonne sont commencés en même temps et traités de la même façon, ils sont donc comparatifs; ceux de deux colonnes différentes concernant le même isomère ne sont pas absolument comparables, le chauffage n'étant pas simultané et les conditions de nitration pouvant être légèrement différentes.

On peut comparer les essais soulignés de la même façon concernant deux isomères différents, car ils ont été effectués simultanément et de la même façon.

On constate que l'on n'arrive jamais à une tétrasulfonation complète de l'acide 2.6; après une durée assez grande, la quantité d'acide tri-sulfonique passe par un minimum puis augmente. La sulfonation de l'acide 2.7 conduit facilement à l'acide trisulfonique mais en prolongeant la réaction, on forme de l'acide tétrasulfonique dont la quantité augmente lentement mais continuellement. Lorsque la tétrasulfonation du premier acide disulfonique est maximum, celle du second est déjà appréciable. Ces constatations n'empêchent pas l'application de la méthode car, après quelques heures de réaction les degrés de sulfonation des deux produits sont très différents et ne varient plus que lentement.

Les résultats d'essais effectués dans des conditions apparemment identiques mais dans deux séries différentes présentent de légères différences. Il est probable qu'elles résultent de variations dans la température de sulfonation; bien que ce facteur n'ait probablement pas une très grande action directe, il agit, comme on l'a vu, sur la teneur du milieu en SO_3 dont l'influence est considérable sur les phénomènes de sulfonation et de transposition. On élimine la cause d'erreur précédente en chauffant des essais témoins contenant des produits purs, en même temps que le mélange à doser et dans le même bain, et en se servant des résultats qu'ils fournissent comme bases pour le calcul des résultats.

Le tableau III *b* montre que les acides 2.7 et 1.6 donnent des résultats voisins, nous confirmerons d'ailleurs cette conclusion un peu plus loin (voir tableau VII). Il n'en est pas de même des acides 1.5 et 2.6, comme on peut s'en rendre compte en examinant les essais comparatifs du tableau suivant.

TABLEAU IV.

Sulfonation comparative à 180° de 0,5 g des naphtalène-disulfonates 1.5 et 2.6 par 2 cm³ d'oléum à 25 0/0. Nitration dans les conditions du tableau III *a*.

Durée de sulfonation	0/0 acide trisulfonique formé à partir des acides disulfoniques	
heures	1.5	2.6
5	21,0	3,5
10	22,7	
15	24,1	5,2

On pourrait supposer que les résultats différents fournis par les deux produits proviennent de la présence des isomères 2.7 ou 1.6, contenus comme impuretés dans le disulfonate 1.5. Afin d'examiner si cette hypothèse est exacte, nous avons recristallisé trois fois le produit et nous avons dosé les recristallisations successives. Les résultats sont donnés dans le tableau V.

TABLEAU V.

Conditions du tableau précédent. Essais de sulfonation simultanés d'une durée de 5 heures effectués en double.

Nature de l'acide 1.5	0/0 d'acide trisulfonique formé	
Produit du tableau précédent	21,0	23,3
Recristallisé 1 fois	23,0	21,8
Recristallisé 2 fois	22,8	21,2
Recristallisé 3 fois	20,1	21,2

La constance de ces nombres prouve la pureté du produit primitif; ce résultat était à prévoir étant donné les précautions prises pour le préparer et sa grande aptitude à cristalliser qui facilite sa purification.

L'acide 1.5 se tétrasulfone donc moins complètement que son isomère 2.6 et se différencie donc moins que ce dernier de ses isomères 2.7 et 1.6. On peut penser qu'il en est ainsi parce que l'acide trisulfonique qu'il fournit tout d'abord, au cours de sa sulfonation, se transpose plus fortement que celui formé dans les mêmes conditions par l'acide 2.6. Un moyen de diminuer l'importance de ce phénomène de transposition, qui rend le dosage moins précis, serait de hâter la tétrasulfonation par l'utilisation d'un oléum de plus forte concentration en SO_3 agissant à température relativement basse, pendant la montée de température. Les essais du tableau VII, effectués de cette façon, montrent que le défaut de tétrasulfonation

de l'acide 1.5 peut être ainsi ramené à 11 ou 12 0/0. La modification est donc intéressante, elle a été appliquée dans la recette.

Il est probable, d'après ce qui précède, que la tétrasulfonation se produit déjà à des températures très inférieures à 180°; on pourrait, par conséquent, diminuer la température de la sulfonation et maintenir ainsi une teneur en SO_3 plus élevée qui rendrait les transpositions moins importantes. Un autre moyen pour arriver au même résultat serait d'opérer en tubes scellés; cette manière de faire présenterait en outre l'avantage de rendre la teneur en SO_3 insensible aux variations de la température de chauffage et d'éliminer ainsi la petite différence qui peut se produire entre les résultats d'essais identiques non chauffés simultanément. Nous montrerons ultérieurement qu'avec les fortes teneurs en SO_3 que l'on peut obtenir ainsi, on a beaucoup moins à craindre, non seulement la transposition des acides trisulfoniques intermédiaires conduisant à l'acide tétrasulfonique 1.3.5.7 mais aussi celle de ce produit et celle de l'acide trisulfonique 1.3.6 qui sont les termes ultimes de la sulfonation des différents acides sulfoniques du naphtalène. Nous n'avons pas mis en application ce mode opératoire car ses avantages probables ne nous ont été révélés que tout à fait à la fin de nos recherches.

Remarquons que les acides tri et tétrasulfoniques contenus éventuellement dans le produit à doser donneraient les mêmes résultats que les acides disulfoniques qui les forment par sulfonations : les acides trisulfoniques 1.3.5 et 2.4.6 agiraient donc respectivement comme les acides 1.5 et 2.6, l'acide 1.3.6 comme l'acide 1.6 ou l'acide 2.7 et l'acide tétrasulfonique comme l'acide 2.6.

A titre indicatif, nous avons inscrit ci-dessous les résultats d'essais effectués sur des acides monosulfoniques purs, et nous indiquons la composition des mélanges d'acides disulfoniques qui agiraient comme ces produits dans le dosage. Ces renseignements nous serviront ultérieurement.

TABLEAU VI.

Sulfonation de 0,35 g de monosulfonate par 2 cm³ d'oléum à 25 0/0 de SO_3; nitration suivant la recette.

Monosulfonate utilisé	0/0 d'acide trisulfonique formé		Mélange d'acides disulfoniques ayant une action équivalente : 0/0 d'acide 2.6 mélangé à l acide 2.7
α	43,1	40,7	52,5
β	65,6	67,6	21,8

NOTA. — Pour les calculs contenus dans la dernière colonne, on a considéré que les acides disulfoniques donnent dans le dosage les proportions suivantes d'acide trisulfonique : 2.7, 84 0/0; 2.6, 4 0/0. Ces nombres ont été obtenus dans des dosages effectués de façon identique mais pas en même temps.

La recette du dosage que nous donnons ci-dessous a été établie d'après les essais que nous venons de décrire. Elle est destinée à l'analyse de dissolutions d'acides disulfoniques dans de l'acide sulfurique contenant de l'eau. Pour amener celui-ci à la teneur voulue en SO_3 nécessaire pour la sulfonation il faut ajouter de l'oléum en quantité d'autant plus grande que la quantité d'eau est plus considérable ; il en résulte un accroissement parallèle de la quantité totale d'acide. Celle-ci est ainsi, en général, rendue plus grande que dans les essais précédents de mise au point, mais il n'en résulte pas d'inconvénient.

Recette du dosage.

Composition du réactif D. — 19,6 g d'acide nitrique à 50 0/0, 160 g eau et acide sulfurique à 94 0/0 pour compléter à 500 cm³.

Dans un tube contenant 0,5 g environ du mélange des sels de sodium des acides disulfoniques dissous dans 2 cm³ d'acide sulfurique contenant 1 0/0 de SO_4H_2 on ajoute $(n + 4)$ cm³ d'oléum pur à 70 0/0. On chauffe à 180° dans un bain d'huile dont on rend la température uniforme par agitation ou par chauffage indirect au moyen d'un autre bain d'huile. Il se produit tout d'abord un abondant dégagement d'anhydride sulfurique. Après 5 heures de chauffe, on refroidit le mélange à la température ordinaire et on y verse m cm³ d'eau et enfin exactement 5 cm³ du réactif D. On le laisse reposer 4 heures puis on l'introduit tout entier dans un nitromètre de Lunge (12). Les lavages du tube et de l'appareil sont effectués avec de l'acide sulfurique à 85 0/0 en quantité telle que le volume final du liquide soit au total de 18 cm³. On effectue un dosage à blanc identique au précédent mais sans le produit à doser. Pour éviter les erreurs provenant des variations

(12) Voir note 8.

de température, il est bon de mesurer le réactif D, pour cet essai et pour l'essai principal, à des instants peu éloignés, les mesures étant effectuées avec la même pipette qu'on laisse égoutter pendant le même temps. Les quantités *n* et *m* sont données par le tableau suivant :

s	n	m
70	3,5	1,4
76	2,9	1,1
81	2,3	0,9
86	1,7	0,7
93	1,1	0,5
100	0,2	0,0
> 100	0,0	0,0

Pour obtenir des résultats précis, il y a lieu d'effectuer deux essais témoins avec des produits purs, le premier avec celui des disulfonates 1.5 ou 2.6 (13) qui se trouve dans le mélange et le second avec l'un quelconque des disulfonates 2.7 ou 1.6, ces derniers produits donnant les mêmes résultats.

On calcule la différence des volumes de gaz réduits à 0° et 760 mm fournis par l'essai à blanc et l'essai réel et on la divise par le poids des disulfonates de sodium mis en jeu; on obtient ainsi la différence ramenée à un gramme. Soient D, D_3 et D_4 les valeurs de cette différence pour les essais effectués respectivement sur le produit inconnu et les disulfonates purs tri et tétrasulfonables. La proportion centésimale des acides trisulfonables (2.7 et 1.6) est donnée par la formule :

$$100\,\frac{D - D_4}{D_3 - D_4}$$

équivalente à

$$100\,\frac{M - M_4}{M_3 - M_4}$$

Dans cette dernière les « M » représentent, pour 100 mol. d'acides disulfoniques primitifs le nombre de molécules d'acide nitrique fixées après sulfonation ou, ce qui revient au même, le nombre de molécules d'acide trisulfonique formées. Cette formule est destinée à calculer les résultats des dosages effectués sans essais témoins, les quantités M_3 et M_4 étant fournies par les tableaux du présent mémoire. On a d'ailleurs $M = 1.437\ D$.

Le tableau suivant donne les résultats d'essais témoins effectués selon la recette avec des acides de dissolution de titres très différents, ceux inscrits sur une même ligne correspondent à des opérations simultanées, chauffées dans le même bain.

TABLEAU VII.

Essais effectués d'après la recette.

Titre *s* de l'acide de dissolution en SO_4H_2 0/0 (*)	0/0 d'acide trisulfonique formé dans les essais sur les naphtalène-disulfonates de Na			
	1.5	1.6	2.6	2.7
70			7,05	85,7
81,9		84,7	5,4	
87,6			6,2	88,0
87,6		86,5	6,4	
87,6		88,0	6,4	
93,8			7,1	85,9
93,8		86,8	7,6	
98,4		91,8	8,2	
100,5			6,9	87,1
100,5		90,5	7,5	89,8
100,5	12,0	89,5	8,5	89,8
100,5	11,65	89,0		
102,9			8,15	90,6
102,9			8,0	86,5
108		86,1	8,5	

(*) SO_4H_2 existant ou formé après dilution par l'eau.

Nous avons appliqué la méthode au dosage de mélange de produits purs en utilisant les conditions de nos essais de mise au point qui diffèrent légèrement de celles de la recette par l'absence d'un acide spécial pour la dissolution des acides disulfoniques et par la nitration faite dans un acide sulfurique plus concentré. Les résultats sont donnés dans le tableau VIII.

(13) D'après les données bibliographiques, ces deux produits ne coexistent pas pratiquement lors d'une sulfonation; voir FIERZ et HASLER, *Helv. Chim. Acta*, 1923, 6, 1130.

TABLEAU VIII.

0,5 g environ de mélange chauffé avec 2 cm³ d'oléum à 25 0/0 de SO_3 pendant 5 heures; nitration : 6 heures avec 5 cm³ du réactif A.

Poids mis en jeu des naphtalènedisulfonates					Volume des gaz réduits à 0° et 760 mm.				0/0 2.6 ou 1.5 dans le mélange	
2.6	2.7	1.5	1.6	total	dosage à blanc	réel	diff.	diff. ramenée à 1 g de disulfonate	Calc.	Tr.
0,4113	0.0647			0.4760	35,55	30.90	4,65	9,77	86.4	86.3
0.3066	0.1639			0.4705	35,79	25,64	10,15	21,6	65.2	65.8
0,2521	0,2084			0.4605	35,55	22,56	12,99	28.2	54,7	54.4
		0,3187	0.2373	0,5560	33,83	15.35	18,48	33.2	57,3	57,15
		0,1080	0.3948	0.5128	33,83	9,55	24,28	47.3	21,6	22.4
cm³ de gaz correspondant à 1 g des disulfonates									2.6	1.855
									2.7	59,6
									1.5	15.8
									1.6	56.4

(Résultats permettant le calcul de l'avant-dernière colonne et obtenus avec des produits non mélangés).

3° DÉTERMINATION D'UNE RELATION ENTRE LES QUANTITÉS DES ACIDES DISULFONIQUES, PAR NITRATION A CHAUD DANS L'ACIDE SULFONIQUE ANHYDRE.

Nous avons déjà rappelé que les acides naphtalène-disulfoniques ne fixent qu'un groupe nitro lorsqu'on les traite à froid par un excès d'acide nitrique, en milieu sulfurique anhydre. Les dérivés mononitrés obtenus possèdent des propriétés différentes suivant qu'ils dérivent des acides 1.5 et 1.6, qui ont au moins un de leurs groupes sulfoniques en position α, ou des acides 2.6 et 2.7 qui n'en ont aucun dans cette position (14). En milieu sulfurique anhydre, c'est-à-dire dans leur milieu de formation, les premiers se transforment en produits réducteurs incapables de se nitrer tandis que les seconds se dinitrent à chaud en présence d'un excès d'acide nitrique, la réaction se produisant plus rapidement sur le dérivé mononitré de l'acide 2.7 que sur celui de l'acide 2.6.

Nous avons utilisé cette propriété pour établir un procédé de dosage fournissant une nouvelle relation entre les quantités des acides disulfoniques. Il permet de calculer ces quantités si l'on connaît déjà une première relation entre elles, par exemple celle fournie par le dosage que nous venons de décrire.

Il consiste à nitrer à chaud le mélange étudié en présence d'acide sulfurique anhydre et à doser l'excès d'acide nitrique. En opérant à 60°, la dinitration des acides 2.6 et 2.7 est d'abord très rapide puis après quelques heures elle devient très lente : elle n'augmente plus que de 1 à 3 0/0 lorsque la durée de la réaction passe de 3 heures à 5 h. 1/2. Le dosage est donc facile à effectuer.

Nous donnons ci-dessous la recette utilisée.

Recette. — Dans un tube à essais contenant 0,32 g du mélange des naphtalène-disulfonates de sodium dissous dans 1.3 cm³ d'acide sulfurique à s' 0/0 de SO_3H_2 on ajoute n' cm³ d'oléum à 35 0/0 et 10 cm³ de réactif C. On chauffe le liquide 3 heures à 60° puis on le refroidit et on le verse dans le nitromètre (8). On lave les récipients avec 1,5 cm³ d'acide à 85 0/0 puis avec 5,4 + m' cm³ d'eau que l'on introduit en plusieurs fois dans l'appareil en évitant de mélanger les couches. On agite ensuite celui-ci brusquement d'abord, puis normalement. Le volume lu doit être de 12 à 15 cm³.

Un dosage à blanc est effectué de la même façon mais sans introduire de produits et sans chauffer. Les quantités du réactif sulfonitrique destinées à ce dosage et au dosage principal doivent être mesurées à des instants rapprochés pour éviter les erreurs provenant des variations de température. Il faut aussi laisser égoutter la pipette utilisée pour ces mesures pendant un temps fixe, par exemple 30 secondes.

Les fixations d'acide nitrique en mol. par mol. qui servent de base au calcul du dosage sont les suivantes :

1,04 pour l'acide 1.5
1,02 pour l'acide 1.6
1,94 pour l'acide 2.7
1,38 pour l'acide 2.6

Pour des dosages précis, il peut y avoir intérêt à effectuer des dosages témoins simultanés avec des produits purs.

(14) *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6. 285-287-299.

On donne aux quantités n' et m' des valeurs variant avec le titre s' de l'acide de dissolution de façon que la nitration et le dosage nitrométrique soient exécutés en présence d'acides de concentrations sensiblement constantes. La correspondance de ces trois quantités est la suivante :

s'	n'	m'
81	1,0	0,3
86	0,7	0,2
93	0,3	0,1
99	0	0

Les dosages suivants de mélanges synthétiques de produits purs ont été effectués selon la recette, mais au lieu d'ajouter séparément les différents réactifs, comme il y est indiqué, on a ajouté le produit à doser dans leur mélange.

TABLEAU IX.

Dosages de mélanges de produits purs. Volume de gaz de l'essai à blanc commun : 35,49 cm³

N° de série	Poids des isomères en g				Volume de gaz à 0° et 760 mm en cm³ — *Calculés* correspondant à l'acide nitrique fixé par les isomères					*Trouvés* lu	*Trouvés* correspt à l'ac. nitrique fixé (35,49 — nombre colonne précédente)
	1.5	2.7	2.6	1.6	15	2.7	2.6	1.6	total		
I		0,1064	0,0528			13,86	4,90		18,76	16,52	18,97
		0,0918	0,0398	0,0412		11,83	3,69	2,82	18,34	16,89	18,60
		0,0823	0,0424	0,0802		10,69	3,93	5,51	20,13	15,48	20,01
		0,0395	0,0199	0,2020		5,15	1,85	13,85	20,85	14,80	20,69
II	0,1160	0,0443	0,0239	0,1125	8,11	7,70	2,25	5,78	23,82	11,92	23,57
III	0,1638			0,1608	11,41			10,99	22,40	13,22	22,27
			0,1017	0,1634			9,42	11,18	20,60	15,13	20,36
	0,0252	0,1141	0,026	0,0235	1,78	14,88	2,41	1,60	20,65	15,02	20,47
	0,0236	0,0847	0,0885	0,0248	1,64	11,00	8,19	1,64	22,47	13,31	22,18

Il y a lieu de signaler que dans les conditions du dosage les acides α et β-naphtalène sulfoniques se dinitrent lentement, la fixation étant après 3 heures de 1,68 mol. pour l'acide α et de 1,77 pour l'acide β et respectivement de 1,75 et 1,87 après 4 h. 40. Il est probable qu'une partie du produit a été resulfonée en acide disulfonique avant d'être nitrée. Si l'on voulait doser des mélanges contenant ces produits, il y aurait lieu d'éviter la perturbation ainsi produite en effectuant une mononitration préalable en présence d'acide sulfurique aqueux comme dans le titrage des groupes sulfoniques.

Dans les mêmes conditions l'acide trisulfonique 1.3.6 se nitre lentement; pour les durées que nous venons d'indiquer il fixe respectivement 0,298 et 0,316 groupe nitro.

(Laboratoire de recherches de la Société des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis.)

N° 39. — Étude de la sulfonation du naphtalène. IV. Sulfonation des acides monosulfoniques, désulfonation des acides disulfoniques; par Robert LANTZ (1.7.41.)

Si l'on part de l'hypothèse que les différents phénomènes produits par l'action de l'acide sulfurique sur les dérivés sulfoniques du naphtalène résultent d'une combinaison des réactions de sulfonation et de désulfonation, la connaissance des vitesses de celles-ci permet, au moins en théorie, de connaître complètement ces phénomènes. Pour étudier la désulfonation du naphtalène, nous avons donc déterminé la variation en fonction du temps, des quantités d'acides disulfoniques ou monosulfoniques formés respectivement par l'action de l'acide sulfurique sur les acides mono ou disulfoniques. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1° Les vitesses de sulfonation des acides α et β naphtalène-sulfoniques croissent très rapidement avec la concentration de l'acide sulfurique; dans des conditions expérimentales identiques celle de l'acide α est 5 à 15 fois plus petite que celle de l'acide β qui est elle-même

plus petite que celle du naphtalène. Pour une augmentation de 10° celle de l'acide β est multipliée par environ 2,5.

2° Les vitesses de désulfonation des acides 1.5 et 1.6 sont voisines, il en est de même de celles des acides 2.6 et 2.7: les premières qui correspondent principalement à l'élimination d'un groupe placé en α sont supérieures aux secondes qui correspondent à l'élimination d'un groupe en β. Elles sont toutes plus petites que les vitesses d'élimination des mêmes groupes dans les acides monosulfoniques. Dans les limites de concentrations sulfuriques étudiées la vitesse de désulfonation de l'acide disulfonique 2.7 augmente avec cette concentration.

Dans un travail antérieur, nous avons montré que la proportion relative des acides α et β naphtalène-sulfoniques formés tout d'abord dans la sulfonation élémentaire du naphtalène par l'acide sulfurique dépend peu de la concentration de ce réactif ou de la température. Les grandes variations dans cette proportion, signalées maintes fois, résultent de la désulfonation ultérieure de ces produits régénérant du naphtalène qui est ensuite resulfoné; la répétition de ces réactions inverses conduit en effet à une augmentation de la quantité d'acide β qui se désulfone plus lentement que son isomère. Un équilibre se produit finalement comportant l'hydrocarbure initial et ses deux dérivés monosulfonés. Nous avons vu aussi que les vitesses des deux réactions augmentent toutes deux avec la concentration de l'acide sulfurique mais celle de la sulfonation beaucoup plus rapidement que l'autre.

Nous avons entrepris de nouvelles recherches concernant la disulfonation du naphtalène, réaction dont on connaît l'importance industrielle. Comme nous l'avons fait dans l'étude de la monosulfonation, nous avons examiné séparément les réactions élémentaires de sulfonation et de désulfonation dont la combinaison constitue le phénomène global et nous avons cherché à déterminer comment varient leurs vitesses quand on change les conditions opératoires. Ces recherches, dont nous donnons ci-dessous le compte rendu, sont plus complexes que les précédentes car la sulfonation porte sur deux produits, les acides α et β naphtalène-monosulfoniques, au lieu d'un, et la désulfonation sur quatre, les acides naphtalène disulfoniques 1.5, 1.6, 2.6 et 2.7, au lieu de deux. Dans un autre mémoire, nous étudierons la formation et la transformation des acides disulfoniques.

L'exécution du présent travail nécessitait la connaissance de méthodes pour doser le naphtalène et ses acides mono et disulfoniques. Le premier corps a été évalué par différence en l'éliminant par filtration du mélange réactionnel dilué avec de l'eau et en déterminant par dosage chromique (1) la matière organique qui reste. Pour obtenir la proportion relative des acides mono et disulfoniques, nous avons tout d'abord employé le procédé consistant à éliminer l'acide sulfurique par le carbonate de baryum, à transformer les sels de baryum des acides sulfoniques en sels de sodium et à doser dans ceux-ci d'une part le soufre et d'autre part la matière organique par oxydation chromique (1). Nous avons ensuite utilisé la méthode nitrométrique plus rapide, décrite récemment (2).

Nos expériences ont porté sur les sels de sodium des acides mono et disulfoniques, plus faciles à manipuler que ces produits eux-mêmes. Leurs préparations ont été exécutées par les méthodes indiquées antérieurement (3).

Comme précédemment on évite des variations importantes du titre de l'acide sulfurique au cours de la réaction en utilisant une quantité importante de ce réactif relativement à l'acide sulfonique mis en jeu; dans les conditions adoptées et dans les cas les plus défavorables, ce titre change de moins de 1 0/0 pour une réaction totale. Il faut cependant tenir compte de cette variation, lorsque l'on compare une sulfonation avec une désulfonation faite avec le même acide, car elle se produit en sens inverse dans les deux réactions. On remarque aussi que la transformation des sels de sodium des acides mono- et disulfoniques en acides libres qui demande respectivement une et deux molécules d'acide sulfurique, produit une diminution, d'ailleurs relativement faible, de la quantité de ce réactif.

Dans beaucoup de cas, l'évaluation de la vitesse de sulfonation ou de désulfonation est rendue difficile par suite de l'existence de la réaction antagoniste se produisant dans les mêmes conditions. Celle-ci n'a que très peu d'influence au début d'un essai car la matière sur laquelle elle agit commence seulement à se former: au contraire lorsque l'équilibre est atteint elle transforme autant de matière que la réaction étudiée. On ne pourra donc la négliger que lorsque la quantité de matière transformée, que l'on mesure, est faible par rapport à celle existant à l'équilibre ou plus simplement par rapport à celle mesurée dans une expérience beaucoup plus longue (*) (**). Il ne faut cependant pas que cette quantité soit trop faible afin que les mesures restent assez précises.

(*) Certaines vitesses inscrites sur les tableaux de ce mémoire sont certainement sous-évaluées car elles ont été calculées à partir de mesures de matière transformée trop considérables. Nous ne les avons donné qu'à titre indicatif: elles sont marquées du signe (×).

(**) Dans les cas où la quantité de matière transformée présente un maximum (voir fig. 2 de la page 261), cette dernière règle pourrait conduire à des résultats inexacts. Il y a lieu alors de n'utiliser que des mesures où la quantité de matière transformée est faible par rapport à ce maximum.

En utilisant des expériences remplissant les conditions précédentes on peut mesurer une vitesse instantanée initiale. Nous l'avons, en général, évaluée en proportion pour cent transformée en une heure. Pour une réaction du premier ordre, comme le sont probablement celles que nous étudions, le nombre ainsi obtenu représente aussi la vitesse à un autre instant que l'on définit comme la précédente mais en considérant que la proportion pour cent est comptée par rapport à la matière existant à cet instant. D'ailleurs, quel que soit l'ordre de la réaction, si celui-ci est connu, la vitesse à un instant quelconque peut théoriquement être calculée à partir de la vitesse initiale. Il suffira donc d'étudier l'influence de la température ou de la concentration sur cette dernière pour connaître l'action de ces facteurs sur la vitesse à un stade quelconque de la réaction.

Les expériences sont effectuées dans des tubes scellés que l'on a soin d'agiter à la main au cours de l'essai tant qu'il y reste des particules non dissoutes. Leur chauffage à 180° est effectué dans un bain d'huile de vaseline chauffé par de la vapeur d'aniline bouillante; le chauffage aux autres températures supérieures à 80° dans un bain d'huile agité mécaniquement à chauffage électrique et celui aux températures plus basses dans le même bain rempli d'eau. Les essais faits à 200° sont agités mécaniquement dans une étuve.

L'évaluation de la durée d'une opération présente une certaine incertitude lorsque son origine est mal définie par suite de l'intervalle de temps relativement important nécessaire pour obtenir la dissolution du sulfonate employé ou pour atteindre la température de réaction. Dans ces cas on peut quand même comparer de façon correcte des essais de durées différentes si on a soin de les commencer au même instant et de les chauffer dans le même bain. Dans les tableaux de notre exposé, tous les résultats d'une série ainsi exécutée sont munis d'une même lettre en indice.

Vitesses de sulfonation des acides naphtalène monosulfoniques.

Nous résumons dans le tableau I les résultats des sulfonations effectuées sur le sel de sodium de l'acide β naphtalènemonosulfonique.

Avec la plupart des acides on a effectué des essais à deux températures différentes, la plus élevée ayant également servi pour une série d'essais avec l'acide de titre immédiatement inférieur et la plus faible pour une série avec celui de titre immédiatement supérieur. On peut ainsi comparer deux à deux à la même température les vitesses de sulfonation (voir avant-dernière colonne) concernant des acides différents et déterminer approximativement leur coefficient de température (voir dernière colonne).

On constate ainsi, d'une part, que ces vitesses augmentent très rapidement avec la concentration de l'acide sulfurique utilisé surtout pour les hauts titres et, d'autre part, que leur coefficient de multiplication pour une augmentation de la température de 10° varie entre 2,1 et 2,7. Ce coefficient peut être considéré comme constant vu l'imprécision de nos essais. Nous adopterons pour lui la valeur moyenne approximative de 2,5.

On peut se faire une meilleure idée d'ensemble du phénomène en déterminant les valeurs qu'auraient les vitesses correspondant aux différentes concentrations sulfuriques si elles avaient été mesurées à la même température; par exemple, à 20°. Nous avons calculé ces vitesses réduites à partir de celles contenues dans le tableau précédent, en utilisant le coefficient moyen indiqué ci-dessus exprimant la variation de la vitesse en fonction de la température. Nous les avons inscrites dans le tableau II. On obtient ainsi deux valeurs légèrement différentes pour un même acide lorsqu'il a été étudié à deux températures différentes, mais leur écart est assez faible pour ne pas modifier l'allure des phénomènes car il est toujours nettement inférieur à celui qui sépare les vitesses correspondant à deux acides de titres immédiatement voisins. Nous avons souligné la valeur correspondant à la meilleure série d'essais.

Sur ce tableau, on constate que la vitesse de sulfonation s'accroît considérablement lorsqu'on augmente la concentration sulfurique; elle est multipliée par 20 millions environ quand celle-ci varie de 64,5 à 98,2 0/0 et son accroissement continue pour les titres plus élevés. Pour pouvoir établir une courbe avec des nombres aussi différents, nous en avons pris les logarithmes (inscrits dans la dernière colonne du tableau II), que nous avons portés en ordonnées dans la figure 1, les abscisses figurant les concentrations.

Cette courbe permet de constater qu'un même accroissement de concentration sulfurique augmente d'autant plus la vitesse que la concentration est plus élevée. Au voisinage de la concentration de 70 0/0 un accroissement de 2 0/0 multiplie la vitesse par 2 environ et au voisinage de 97 0/0 par 5 environ.

TABLEAU I.

Sulfonation de β-naphtalène sulfonate de sodium titrant 99,7 0/0 (dosage par oxydation chromique) :

1° Sur 0,45 g et 4 cm³ d'acide sulfurique à 64,5 ; 70,1 ; 76,1 ; 82,2 ; 88,3 et 94,4 0/0, dosages par la méthode soufre, matière organique ;

2° Sur 0,18 g et 2 cm³ d'acide sulfurique à 98,2 ; 98,9 ; 102,1 et 103,3 0/0, dosages par la méthode nitrométrique.

Titre de l'acide sulfurique en SO_4H_2 0/0	Température	Durée des opérations et acide sulfonique disulfoné en 0/0 de la quantité initiale						Quantité sulfonée à l'heure en 0/0 de la quant. initiale	Coefficient de multiplic. de la vitesse pour 10°
64,5	180°	minutes	30	60	120				
		0/0	14_n	1_l	24_n				
70,1	180°	minutes	10	20	20				
		0/0	18_m	25_l	27_m			108	
	140°	heures	1	2	6	12	24		
		0/0	5_p	11_p	31_o	33_o	36_o	5,5	2,1
76,1	140°	minutes	30	60	120				
		0/0	18_o	29_o	54_o			36	
	100°	heures	18	36					
		0/0	10_u	24_n				0,65	2,7
82,2	100°	heures	1	2	4				
		0/0	13_x	20_x	40_r			13	
	80°	heures	12	24					
		0/0	28_v	34_g				2,5	2,3
88,3	80°	minutes	20	40	60				
		0/0	35_v	38_v	70_v			57 (×) (*)	
	50°	heures	6	12					
		0/0	45_g	57_g				7 (×) (*)	
94,4	50°	minutes	10	15					
		0/0	26_y	35_y				156	
	20°	heures	1	1 1/2	2	4			
		0/0	7_r	12_r	15_q	26_q		8	2,7
98,2	20°	minutes	5	10	20	63			
		0/0	$18,0_r$	$23,1_r$	$33,3_r$	$68,5_r$		170	
98,9	20°	minutes	5	5					
		0/0	$38,9_q$	$41,4_r$				480 (×) (*)	
102,1	20°							tr. grand	
103,3	20°	minutes	5						
		0/0	99_r					tr. grand	

NOTE. — Avec l'acide à 64,5 0/0 il se produit une désulfonation partielle en naphtalène. Avec l'acide à 76,1 0/0 à 100°, la dissolution n'est jamais complète ; avec l'acide à 82,2 0/0 à 80°, elle le devient après quelques heures et avec l'acide à 94,4 0/0 à 20°, après 1 heure 1/2.

TABLEAU II.

Vitesses de sulfonation de l'acide β-naphtalène sulfonique ramenées à 20°.

Titre de l'acide sulfurique en SO_4H_2 0/0	Température	Acide β sulfoné à l'heure à 20° en 0/0 de la quantité initiale	Log. décimal du nombre souligné de la colonne précédente
64,5	180°	$6,8 \times 10^{-6}$	— 5,17
70,1	180°	$4,6 \times 10^{-5}$	
	140°	$8,8 \times 10^{-8}$	— 4,06
76,1	140°,	$5,9 \times 10^{-4}$	
	100°	$4,3 \times 10^{-6}$	— 3,23
82,2	100°	$8,6 \times 10^{-2}$	— 2,07
	80°	$10,3 \times 10^{-3}$	
88,3	80°	$2,3 \times 10^{-1}$ (×) (*)	
	50°	$4,5 \times 10^{-1}$ (×) (*)	— 0,35 (×) (*)
94,4	50°	10	
	20°	8	0,903
98,2	20°	170	2,23

Nous avons déjà fait une constatation analogue en étudiant la sulfonation du naphtalène (4).

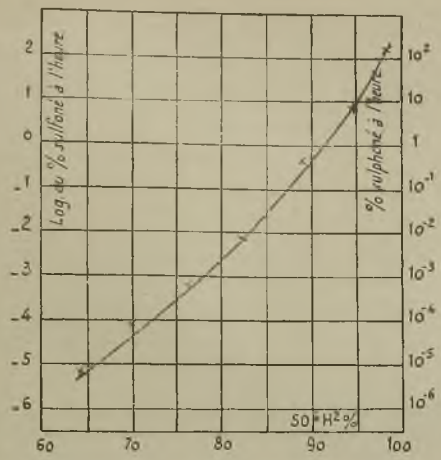


Fig. 1.

Sulfonation de l'acide β naphtalène sulfonique : 0/0 sulfoné à l'heure (et son logarithme) ramené à 20° en fonction du titre de l'acide sulfurique.

Si l'on compare, à une même concentration, la vitesse de cette dernière sulfonation à celle que nous étudions on constate que leur rapport ne varie que très peu avec ce facteur. On remarque aussi que la première est nettement plus grande que la seconde mais qu'elle n'en est pas très différente ; ainsi par exemple avec de l'acide sulfurique à 82,2 0/0, à 90° elle ne dépasse pas beaucoup l'autre mesurée seulement 10° plus haut, les sulfonations à l'heure étant respectivement de 19,6 et 13 0/0.

Si donc il existe de l'acide β en présence de naphtalène les sulfonations des deux corps se produiront simultanément. On explique ainsi le fait qu'au cours de la préparation de cet acide monosulfonique par sulfonation il se produit nécessairement comme produits accessoires, non seulement de l'acide α monosulfonique (5), mais aussi des acides disulfoniques.

Nous avons effectué des essais de sulfonation de l'acide α-naphtalène sulfonique analogues aux précédents auxquels on pourra les comparer. Nous avons inscrit dans le tableau III un certain nombre de résultats dont les équivalents concernant l'acide β se trouvent dans le tableau I, et dans le tableau IV les résultats d'autres essais effectués sur les deux produits qu'on pourra comparer entre eux, mais non pas avec les précédents, les acides sulfuriques employés n'ayant pas été titrés avec une précision suffisante.

Tableau III.

Sulfonations de 0,15 g environ du sel de sodium de l'acide α-naphtalène-sulfonique par 2 cm³ d'acide sulfurique. Dosages nitrométriques.

Titre de l'acide sulfurique en SO_4H_2 0/0	Température	Durée de l'opération et acide sulfonique disulfoné en 0/0 de la quantité initiale				Quantité sulfonée à l'heure en 0/0 de la quantité initiale
98,2	20°	minut. :	44	90	180	
		0/0 :	11,4	18,8	35,4	15,6
98,9	20° ..	minut. :	11 1/2	25 — heures :	50	
		0/0 :	5,4	11,05	95,7	30
99,85	20°	minut. :	5			
		0/0 :	44,6			530 (×) (*)

Nota. — Avec l'acide à 98,9 0/0, la dissolution dure 2 à 3 minutes ; le résultat du premier essai doit être légèrement trop faible de ce fait.

Les résultats sont comparables à ceux de même indice du Tableau I.

TABLEAU IV.

Sulfonation de 0,16 g de naphtalène-monosulfonate par 4 cm³ d'acide sulfurique à 87,5 0/0 ou 2 cm³ d'acide à 94 0/0. Dosages nitrométriques.

Titre de l'acide sulfurique en SO_4H_2 0/0 (environ)	Température	Durée	Acide sulfonique disulfoné en 0/0 de la quantité initiale Acide α	Acide β
87,5	63°	45 minutes	$5,5_e$	$31,5_e$
		1 heure (calculé)	7,3	42,0 (×) (*)
	20°	4 —		$31,4_t$
94,0	20°	2 heures		$15,1_t$
	22°	6 —	$8,4_u$	
	20°	24 —	$35,2_t$	
	22°	1 — (calculé)	1,4	
	20°	1 — —		7.5

NOTA. — La plus grande quantité d'acide sulfurique à 87,5 0/0 est utile pour la dissolution de l'isomère α; celle-ci n'est cependant pas absolument complète à la fin de l'essai: les chiffres obtenus sont donc légèrement sous-évalués. Au contraire, dans ces conditions, la dissolution de l'acide β est complète après 3 minutes.

La vitesse de sulfonation de l'acide α comme celle des autres produits précédemment étudiés augmente rapidement avec la concentration de l'acide sulfurique, l'augmentation étant surtout sensible pour les titres les plus forts, voisins de 100 0/0,

Pour faciliter la comparaison des vitesses de sulfonation des deux acides monosulfoniques, nous avons établi le tableau suivant V, en utilisant les résultats précédents.

TABLEAU V.

Rapport calculé des vitesses de sulfonation des acides α- et β-naphtalènemonosulfoniques extraites des tableaux I, IV et V.

Titre de l'acide sulfurique en SO_4H_2 0/0	Température	Rapport de la vitesse de sulfonation de l'acide β à celle de l'acide α
environ 87,5	63°	5,7
environ 94	20°	5,4
98,2	20°	10,9
98,9	20°	16

NOTA. — Le premier rapport est probablement légèrement trop grand pour les raisons indiquées en nota du tableau IV. Le dernier rapport est sous-évalué car la vitesse de sulfonation de l'acide β correspondante du tableau I est elle-même sous-évaluée étant calculée à partir d'une quantité trop grande de matière transformée.

Ce tableau montre que la sulfonation de l'acide β est toujours plus rapide que celle de l'acide α, le rapport des vitesses de ces réactions augmentant de 5 à 16 environ lorsque la concentration de l'acide sulfurique passe de 87,5 0/0 à 98,9 0/0. Il est à remarquer que cette variation est nettement plus petite que celles des vitesses elles-mêmes; en effet, en réduisant à 20°, comme nous l'avons fait dans le tableau 2, la vitesse de sulfonation de l'isomère α concernant le plus faible des acides précédents on trouve qu'elle est 250 fois plus petite que celle concernant le plus fort.

Il semble d'ailleurs que le changement dans le rapport des deux vitesses ne commence que pour les acides les plus concentrés, peut-être parce qu'alors une deuxième réaction de sulfonation commence à se produire qui diffère par son mécanisme de celle provoquée par les acides plus faibles (6). Il serait intéressant d'étudier d'autres sulfonations à ce point de vue. La comparaison de celles de l'acide β et du naphtalène ne montre, comme nous l'avons vu, qu'une faible variation de ce rapport mais alors on n'a pu mettre en parallèle que des essais effectués avec des acides de titres relativement faibles compris entre 70,1 et 88,3 0/0 de SO_4H_2.

La sulfonation élémentaire du naphtalène, plus rapide que celle de l'acide β l'est, d'après ce qui précède, encore bien plus que celle de l'acide α. On sait qu'elle fournit ce dernier produit en quantité prépondérante et qu'elle en constitue le mode de préparation habituel. Si donc, on ne prolonge pas inutilement sa durée, l'acide α une fois formé ne serait que peu resulfoné et pourra donc être obtenu à peu près exempt de ses produits de sulfonation.

Vitesses de désulfonation des acides naphtalène-disulfoniques.

Nous étudierons d'abord la désulfonation des isomères 2.6 et 2.7 dont les groupes sulfoniques sont tous deux placés en position β, puis celles des acides 1.5 et 1.6 possédant au moins un groupe en position α.

Les essais effectués sur les premiers sont résumés dans le tableau VI.

Dès le premier essai effectué avec l'acide à 76,1 0/0, la désulfonation ne progresse plus par suite d'un équilibre résultant de la resulfonation de l'acide monosulfonique formé; on ne peut donc pas évaluer directement la vitesse de réaction. Les désulfonations faites au moyen des acides titrant 64,5 0/0 et moins fournissent du naphtalène reconnaissable par son odeur et par sa précipitation après dilution; on en a évalué la quantité sauf dans les essais faits avec le premier de ces acides où elle est négligeable.

La légère infériorité de la vitesse de désulfonation de l'acide 2.6 constatée dans tous les essais, par rapport à celle de son isomère, est due, au moins en partie, à sa dissolution plus lente. On peut donc, en première approximation, considérer que les vitesses de désulfonation des deux corps sont égales. Les différences, qui peuvent exister entre elles sont en tout cas négligeables comparées à celles qui les séparent des vitesses de désulfonation des autres acides disulfoniques.

TABLEAU VI.

Essais en tubes scellés à 180° sur les naphtalène-disulfonates de sodium 2.6 et 2.7 titrant respectivement par oxydation chromique 98,6 et 99,7 0/0 et contenant 0,5 et 0,14 0/0 d'eau.

Titre de l'acide sulfurique en SO_4H_2 0/0	Durée de l'essai	Quantité désulfonée en 0/0 de la quantité initiale — Essais sur le 2.6	Essais sur le 2.7
76,1	1 h.	10_g	15_g
	2 h.	12_a	14_g
70,1	30 m.	9_g	
	31 m.		12_g
	2 h.	17_k	18_k
	3 h. 15 m.	25_j	27_j
	1 h. (calculé)		23 (×) (*)
64,5	45 m.		15_i
	1 h. 30 m.		17_i
	3 h.	34_g	
	6 h.	$30,5_j$	36_j
	10 h.	33_j	40_j
	1 h. (calculé)		20
58,3	3 h.	$8,5_i$ (dont 0,9 en naphtalène)	$15,6_i$ (dont 2,0 en naphtalène)
	5 h.	$22,9_j$ (dont 1,8 en naphtalène)	$29,4_j$ (dont 2,0 en naphtalène)
	1 h. (calculé)		5,2
51,7	6 h.		$22,1_j$ (dont 4,5 en naphtalène)
	12 h. 40 m.		$36,6_j$ (dont 15,5 en naphtalène)
	18 h.	$32,8_g$ (dont 12,6 en naphtalène)	$42,5_g$ (dont 25,3 en naphtalène)
	38 h.		$70,0_g$ (dont 53,1 en naphtalène)
	1 h. (calculé)		3,7

NOTA. — La dissolution du disulfonate 2.7 est toujours très rapide, celle du 2.6 ne devient complète qu'après 20 minutes dans l'acide sulfurique à 76,1 0/0, 50 minutes dans les deux acides suivants et 2 heures 1/2 dans l'acide à 58,3 0/0.

2° Les essais destinés au dosage du naphtalène ont été effectués avec 0,3 g de disulfonate et 2 cm³ des acides à 58,3 0/0 et 51,7 0/0. Après dilution par de l'eau, filtration, lavage du filtre et évaporation des filtrats à 4 ou 5 cm³, on titrait à la façon habituelle par le mélange chromique. La différence entre le nombre trouvé et la quantité mise en jeu, tous deux exprimés en naphtalène, donnait la quantité formée de cet hydrocarbure;

3° Le dosage de la proportion relative des acides mono et disulfoniques est effectué par la méthode d'évaluation du soufre et de la matière organique sur des essais utilisant 0,6 g de disulfonate et 4 cm³ d'acide sulfurique.

En examinant les différentes valeurs de la vitesse de désulfonation de l'acide 2.7, on constate qu'elles croissent, d'ailleurs lentement, avec le titre sulfurique. On sait que des observations analogues ont été faites précédemment sur différents acides sulfoniques (7) à noyau benzènique et sur les acides monosulfoniques du naphtalène (8).

Nous avons également effectué des essais pour étudier la désulfonation plus poussée des deux acides disulfoniques précédents en utilisant un acide sulfurique de titre faible qui n'a aucune action sulfonante sur les acides monosulfoniques et sur le naphtalène.

Tableau VII.

Désulfonation à 200° pendant 5 heures de 0,9 g de naphtalène-disulfonate 2.6 et 2.7 par 6 cm³ d'acide sulfurique contenant 45,9 0/0 de SO_4H_2. Titrage de la proportion des acides naphtalène mono et disulfoniques par la méthode soufre, matière organique.

Acides disulfoniques	Molécules formées par 100 molécules initiales		
	Naphtalène	Acide monosulfo.	Acide disulfo.
2.6	47,0	10,6	42,4
2.7	43,0	14,5	42,5

Nota. — 1° Les tubes contenant les mélanges sont chauffés dans une étuve d'air et agités mécaniquement par rotation autour d'un axe qui leur est perpendiculaire;

2° Après l'essai on verse dans 75 cm³ d'eau, filtre, lave, étend le filtrat à 250 cm³; on en prélève 80 cm³ qui sont évaporés à 3 cm³ environ. On les utilise pour le dosage chromique donnant la quantité d'acides sulfoniques non hydrolyses à l'état de naphtalène. Le reste du filtrat est traité de la façon habituelle pour le dosage de la proportion relative d'acides mono et disulfoniques par l'évaluation du soufre et de la matière organique.

Ces essais confirment que les deux isomères se comportent de la même façon, ils montrent aussi que l'acide monosulfonique qu'ils forment se désulfone plus vite qu'eux.

Cette conclusion peut d'ailleurs être déduite directement de l'étude des vitesses de désulfonation. D'après le tableau VI, celle de l'acide 2.6 correspondant à une réaction effectuée à 180° avec de l'acide à 51,7 0/0 est de 3,7 0/0 à l'heure alors que celle de l'acide β monosulfonique (9) est déjà de 1,6 0/0 à l'heure pour une température inférieure de 40° et pour le titre voisin de 51,4 0/0; à température égale, la seconde serait donc très supérieure à la première.

Il résulte de là que la présence d'un deuxième groupe sulfonique dans une molécule de naphtalène s'oppose à l'élimination d'un premier placé en β.

Des essais de désulfonation des acides disulfoniques 1.5 et 1.6 ont été effectués dans les mêmes conditions et en même temps que les précédents.

Tableau VIII.

Désulfonation des naphtalène disulfonates 1.5 et 1.6. Conditions et procédé de dosage du tableau VII. Chauffage simultané dans le même bain que les essais de ce tableau.

Acides disulfoniques	Molécules formées par 100 molécules initiales	
	Naphtalène	Acides mono et disulfoniques
1.5	92,5	7,5
1.6	92,5	7.5

Nota. — 1° Titre par oxydation chromique des disulfonates initiaux :
1.5 = 100,5 0/0; 1.6 = 99,9 0/0

2° On n'a pas tenu compte des dosages de la proportion relative d'acides mono et disulfoniques, tout à fait imprécis par suite de la faible quantité de ces produits qui reste.

On obtient presque uniquement du naphtalène parce que l'acide monosulfonique, tout d'abord formé très rapidement, a le temps de se désulfoner pendant la longue durée de la réaction. La quantité d'acide disulfonique non désulfoné est plus petite que 7,5 0/0 alors qu'elle est de 42,5 0/0 pour les isomères 2.6 et 2.7. On vérifie ainsi que les acides étudiés se désulfonent beaucoup plus vite que ces derniers.

L'étude de la désulfonation progressive des acides 1.5 et 1.6 n'a été faite qu'avec l'acide à 70,1 0/0 de SO_4H_2; les résultats sont consignés dans le tableau IX et dans la courbe de la figure 2.

TABLEAU IX.

0,6 g de naphtalène disulfonates de sodium 1.5 et 1.6 titrant respectivement, par oxydation chromique, 100,1 et 99,8 0 0 et contenant 0,35 et 0,15 0/0 d'eau traités à 140° par 4 cm³ d'acide sulfurique à 70,1 0/0. Dosages par la méthode soufre, matière organique.

Durée	Molécules d'acide monosulfonique formées pour 100 molécules d'acide disulfonique initial	
	Sur le 1.5	Sur le 1.6
20 m.	11_p	16_p
40 m.		20_p
1 h.	29_p	$26,5_a$ — $32,8_b$ — $27,7_d$
2 h.		30.5_c — 31_d
4 h.		56_d
5 h.	61_e (approximatit)	
10 h.	12_b	11_b
21 h. 10 m.	$11,5_b$	19_b

NOTA. — Les deux premiers essais effectués avec le 1.5 contiennent du naphtalène reconnaissable à son odeur.

Les deux produits se comportent de la même façon. La différence, d'ailleurs relativement peu importante, entre les résultats qu'ils donnent après 20 minutes peut être due à la dissolution plus lente du 1.5 et aussi à une sous-évaluation de l'acide α qu'il forme dont on n'a pas dosé la partie désulfonée en naphtalène.

La quantité désulfonée à l'heure, au début de la réaction, est pour les deux produits de l'ordre de 30 0/0, elle est bien plus grande que celle fournie par les isomères 2.6 et 2.7 qui, dans les mêmes conditions de concentration sulfurique, n'atteint une valeur voisine qu'à une température plus élevée de 40°. Au contraire, elle est plus faible que celle donnée par l'acide α qui est déjà de 16 0/0 à l'heure à une température de 40° plus faible (10). On confirme ainsi, d'une part, que le groupe en position α des acides 1.5 et 1.6 s'élimine beaucoup plus rapidement que celui en position β des isomères 2.6 et 2.7 mais beaucoup moins vite que celui également placé en α de l'acide monosulfonique. Cette dernière conclusion prouve que la présence d'un deuxième groupe sulfonique contrarie l'élimination d'un premier placé en α. Nous avons vu qu'il en est de même lorsque ce premier groupe est placé en β. On remarque d'ailleurs que dans les deux cas, la position du deuxième groupe a peu d'influence sur la vitesse d'élmination du premier.

La désulfonation plus rapide de l'acide α explique la formation de naphtalène au début de la désulfonation de l'acide 1.5.

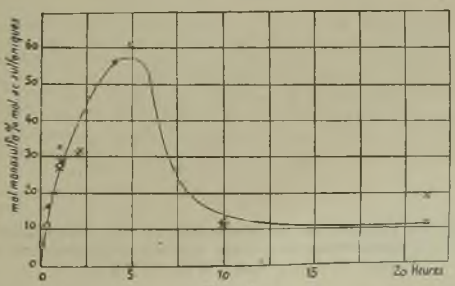


FIG. 2.

Désulfonation à 140° des acides naphtalènedisulfoniques 1.5 et 1.6 par l'acide sulfurique à 70,1 0/0 — acide 1.5 : ○ — acide 1.6 : ×.

L'examen des résultats du tableau IX transcrits sur les courbes de la figure 2 montre que la quantité désulfonée, après avoir augmenté, passe par un maximum puis décroît. Le phénomène est analogue à celui constaté en étudiant la désulfonation de l'acide α monosulfonique et il peut être expliqué de façon semblable. Nous reviendrons sur ce sujet.

Signalons que nos résultats concernant la désulfonation des acides naphtalène disulfoniques 1.5 et 1.6 sont sur certains points en contradiction avec les conclu-

sions d'Ambler et Scanlan et de Lynch et Scanlan, d'après lesquelles les deux groupes sulfoniques de ces produits sont éliminés simultanément (*). Nous avons vu qu'ils sont éliminés successivement. Cependant le groupe restant en dernier sur l'acide 1.5 s'en va beaucoup plus rapidement que celui parti tout d'abord. En ce qui concerne l'acide 1.6 il est probable que les vitesses de l'élimination des deux groupes sont du même ordre de grandeur (**).

Résumé — Conclusions

Nous avons étudié l'action de l'acide sulfurique sur les acides mono et disulfoniques en mesurant après des durées variables les quantités sulfonées des premiers ou désulfonées des seconds. On peut résumer comme suit les principaux résultats et conclusions obtenus :

1° Les vitesses de sulfonation des acides α et β naphtalène-sulfoniques croissent très rapidement avec la concentration de l'acide sulfurique.

Dans des conditions expérimentales identiques celle de l'acide α est 5 à 10 fois plus petite que celle de l'acide β, qui est elle-même plus petite que celle du naphtalène.

Pour une augmentation de température de 10° celle de l'acide β est multipliée par environ 2,5;

2° Les vitesses de désulfonation des acides 1.5 et 1.6 sont voisines, il en est de même de celles des acides 2.6 et 2.7; les premières, qui correspondent principalement à une élimination d'un groupe placé en α, sont supérieures aux secondes qui correspondent à l'élimination d'un groupe placé en β. Elles sont toutes plus grandes que les vitesses d'élimination des mêmes groupes dans les acides monosulfoniques.

Entre les limites des concentrations sulfuriques étudiées (51,7 à 64,5 0/0 de SO_4H_2) la vitesse de désulfonation de l'acide 2.7, seule examinée à ce point de vue, augmente avec cette concentration.

Remarque. — On peut donner un énoncé de la plus grande partie des conclusions précédentes qui fait ressortir la symétrie entre la sulfonation et la désulfonation.

Il tient compte du fait que dans la sulfonation du naphtalène et de ses acides α et β monosulfoniques le produit formé en quantité prépondérante est respectivement l'acide α monosulfonique, l'acide 1.5-disulfonique et l'acide 1.6-disulfonique dans lesquels le groupe nouvellement introduit se trouve en position α; la vitesse d'introduction d'un groupe sulfonique est donc plus grande en cette position qu'en β. L'énoncé est le suivant :

La vitesse d'introduction ou d'élimination d'un groupe sulfonique placé dans un des cycles du noyau naphtalène est plus grande en position α qu'en β. Elle est diminuée par la présence d'un groupe sulfonique placé dans l'autre cycle, la diminution de la vitesse d'introduction étant moindre lorsque ce dernier groupe est en β que lorsqu'il est en α; au contraire sa position a peu d'influence sur la vitesse d'élimination.

(1) *Chimie et Industrie*, 1932, **27**, 775. — (2) *Bull. Soc. Chim.*, mémoire précédent. — (3) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 1916 et 1939, **6**, 290. — (4) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 5e s., **2**, 2098. — (5) *Loc. cit.*, p. 2105. — (6) Voir à ce sujet, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 305. — (7) Crafts, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1907, **1**, 926; *Ber. disch. chem. Ges.*, 1901, **34**, 1350. — (8) R. Lantz, *Bull. Soc. Chim.* (5), t. **2**, p. 2100; voir aussi *Bull. Soc. Chim.*, t. **6**, p. 303. — (9) *Bull. Soc. Chim.* (5), t. **2**, p. 2101. — (10) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 2100.

(Laboratoire de recherches de la Société des Matières Colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis.)

N° 40. — Étude de la sulfonation du naphtalène. V. Formation et transformation des acides naphtalène-disulfoniques; par Robert LANTZ (1.7.41.)

Ce travail est destiné à fournir des données quantitatives approchées permettant d'asseoir une explication qualitative des phénomènes se produisant lors de la disulfonation du naphtalène.

1° Nous avons montré qu'à 170°, en présence d'acide sulfurique de concentration comprise entre 75 et 94 0/0 de SO_4H_2, il se produit une transposition réciproque des acides disulfoniques 2.6 et 2.7 conduisant à un équilibre dans lequel ces deux produits coexistent en quantités à peu près égales et que,

(*) Ces travaux ont paru après la fin de nos essais dans *Industrial and Engineering Chemistry* t. **19**, p. 418 et 1010, d'après *Chemisches Zentralblatt*, 1927, **11**, 1831 et 2748.

(**) Cela résulte de ce qui vient d'être dit et du fait signalé dans un article précédent (*Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 2101), que l'acide α se désulfone un peu plus de 50 fois plus vite que l'acide β.

2° la transposition de l'acide 1.6, étudiée dans des milieux de titres différents en acide sulfurique ne peut être expliquée que si l'on admet la formation d'un acide disulfonique différent de ceux trouvés jusqu'ici dans cette réaction et que nous avons supposé être l'acide 1.7 naphtalène disulfonique, qu'Ufimzew et Kriwoschlükowa ont caractérisé, après la fin de nos recherches, dans le produit de sulfonation de l'acide β-naphtalène sulfonique. Ce produit apparaît très vite puis sa quantité diminue lentement en même temps que celle du produit initial, tous deux étant remplacés par les isomères 2.6 et 2.7. La vitesse de la réaction précédente augmente avec la concentration acide jusqu'à une certaine valeur de cette variable et se comporte ainsi comme celle de beaucoup de réactions exécutées en présence d'acide sulfurique;

3° Nous avons confirmé que la transposition de l'acide 1.5 se fait tout d'abord presque exclusivement en acide 1.6 (et peut-être 1.7).

En utilisant les données précédentes pour étudier la sulfonation des acides naphtalène monosulfoniques, nous avons trouvé :

4° Que cette réaction effectuée sur l'isomère β donne tout d'abord environ 70 0/0 d'acide 1.6, 16 0/0 de l'isomère nouveau (1.7?) le reste étant constitué par des quantités égales des acides 2.6 et 2.7, et

5° que la sulfonation de l'acide α donne tout d'abord environ 77 0/0 d'acide 1.5 (y compris éventuellement un peu d'acide 1.7) et 23 0/0 d'acide 1.6.

6° Les résultats précédents combinés avec ceux obtenus antérieurement permettent de déterminer de façon indirecte la proportion d'isomères que doit donner la disulfonation du naphtalène; ils sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs et par nous-même dans l'étude directe de ce phénomène et

7° ils permettent de donner une interprétation du mécanisme de la formation et de la transformation des acides disulfoniques du naphtalène qui, vraisemblablement, peut être considérée comme générale et applicable aux autres sulfonations. Comme conséquence, on montre que très prochainement, dans certains milieux sulfuriques, la transposition réciproque des acides α et β naphtalènesulfoniques se fait partiellement par l'intermédiaire de l'acide disulfonique 1.6 (et de l'acide 1.7) par une sulfonation suivie d'une désulfonation.

On sait que la sulfonation du naphtalène peut fournir les quatre acides disulfoniques 1.5, 1.6, 2.7 et 2.6; les deux premiers se forment à basse température et se transforment à plus haute température en donnant les deux autres. L'acide 2.6 était généralement considéré comme le produit prépondérant et même unique fourni par la réaction lorsque le chauffage est poussé à 160°-180° (1). Fierz-David et Hasler ont cependant montré que l'isomère 2.7 persiste dans ces conditions (2) et que sa proportion, dans le mélange, peut même devenir plus importante que celle de l'acide 2.6.

La transposition des acides naphtalène-disulfoniques les uns dans les autres, en milieu sulfurique, a été vérifiée directement sur des produits isolés. On a ainsi constaté la transformation de l'acide disulfonique 1.6 en ses isomères 2.6 et 2.7 en présence d'acide sulfurique à 93 0/0 (3) et, dans les mêmes conditions, la disparition progressive de l'acide 1.5 (4).

Le mécanisme du phénomène de transposition des acides sulfoniques a fait l'objet de nombreuses discussions : on admet généralement qu'il résulte d'une hydrolyse éliminant le groupe sulfonique, suivie d'une sulfonation le fixant à nouveau mais dans une position différente de celle qu'il occupait primitivement. Nous avons vu (5) qu'on objecte à cette explication qu'elle ne semble pas s'appliquer au phénomène très général, de l'isomérisation d'un acide sulfonique tout d'abord formé dans une sulfonation, dont on prolonge la durée. On comprend mal, en effet, que dans des conditions inchangées, on obtienne des acides sulfoniques différents, par la sulfonation d'un même produit, suivant qu'il a été introduit au début de la réaction ou qu'il s'est formé par hydrolyse au cours de celle-ci. L'objection a été levée dans le cas de la monosulfonation du naphtalène (6). On a pu démontrer, en effet, que les deux acides monosulfoniques α et β se forment tout d'abord ensemble, dans une proportion variant peu avec les conditions expérimentales et que la quantité du premier, qui domine alors, diminue ensuite parce qu'il se désulfone plus vite que son isomère. Rappelons qu'Erdman avait déjà admis une hypothèse analogue pour expliquer la transposition des acides monosulfoniques de l'α-naphtylamine (7).

Si les phénomènes concernant la formation et la transformation des acides disulfoniques du naphtalène sont explicables de la même façon, on pourra, en principe, les connaître complètement en déterminant les vitesses des phénomènes élémentaires de désulfonation et de sulfonation qui les conditionnent. Dans le mémoire précédent, nous avons cherché à nous faire une idée de la grandeur de ces vitesses en nous limitant pour celles de sulfonation, aux vitesses globales. La détermination de la proportion des isomères formés permet de terminer cette étude. Elle constitue une partie du présent travail qui comprend en outre l'étude de la disulfonation du naphtalène, non limitée aux phénomènes élémentaires, dans laquelle nous examinerons le phénomène complexe de la transformation des acides disulfoniques. Pour des raisons que nous indiquerons plus loin, nous donnerons le compte rendu de la deuxième étude avant celui de la première.

Les mesures que nous avons effectuées, seulement destinées à asseoir une expli-

cation des phénomènes, n'ont pas été faites avec la précision qui aurait été indispensable pour une étude quantitative plus approfondie.

Comme dans l'étude de la monosulfonation du naphtalène, nous avons opéré, non pas sur des acides sulfoniques libres, mais sur leurs sels de sodium plus faciles à préparer à l'état pur et à manipuler et l'acide sulfurique a été employé en quantités relativement considérables pour éviter que son titre varie de façon importante au cours d'un essai.

Les méthodes de dosage que nous avons employées ont été décrites antérieurement (8). Elles permettent d'éviter l'élimination de l'acide sulfurique. Nous avons vu qu'elles sont, en outre, rapides et suffisamment précises pour le but envisagé. Elles permettent de doser les différents acides disulfoniques lorsque le mélange étudié n'en comprend pas plus de trois. Nous pensions disposer ainsi d'un procédé utilisable dans tous les cas, car lorsque nous avons commencé nos recherches, on ne connaissait que quatre acides disulfoniques susceptibles de se former par l'action de l'acide sulfurique sur le naphtalène, dont trois seulement semblaient pouvoir coexister après une sulfonation ou une transposition (9), l'isomère 2.6 n'apparaissant qu'après la disparition de l'isomère 1.5. Nous verrons que la formation d'un isomère, alors inconnu, est venu compliquer notre travail.

En ce qui concerne les autres détails expérimentaux et en particulier les modes de chauffage, il y a lieu de se reporter à notre mémoire précédent.

Transposition des acides disulfoniques.

Nous commencerons par l'étude de la transposition des acides naphtalènedisulfoniques 2.6 et 2.7 dont les deux groupes sulfoniques se trouvent en position β. Elle a été effectuée à l'aide des dosages « par sulfonation et nitration » qui donnent la proportion de l'ensemble des isomères 1.5 et 2.6, qui dans les cas étudiés devrait se réduire à celle du dernier tout seul (*). Le reste est constitué par du 2.7 mélangé éventuellement avec du 1.6.

Nous nous sommes placés dans des conditions de température et de concentration sulfurique qui permettent de suivre facilement la réaction et dans lesquelles, d'après nos essais antérieurs, la formation d'acides monosulfoniques ou trisulfoniques est nulle ou très faible. Les résultats des essais sont indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I.

Action en tube scellé de 2 cm³ d'acide sulfurique du titre indiqué sur 0,505 g environ de naphtalène-disulfonate de sodium, à la température de 170°.

Titre des disulfonates (dosages chromiques) (10) : isomère 2.6 : 99,4 0/0 : isomère 2.7 : 99,8 0/0.

Titre de l'acide sulfurique en SO_4H_2 0/0	Durée de l'opération	0/0 de 2.6 trouvé	
		Essais sur l'acide 2.7	Essais sur l'acide 2.6
	H. m.		
	36	2,1	99
	3 30	26,8	64,3
75,8	6 45		57
	7 15	36,1	55,3
	24	46,2	
	13 5	21,2	90,8
82,0	3	37,9	82,4
	6 45	47	59,3
	24	47,1	52,9
	1 35	30	81,4
87,6	3	36	58,1
	6 45	42,7	52,3
	24	48,4	47,1
	1 30	30,2	75,9
93,8	3	35,7	67,3
	7 5	41,8	51,6
	24	46,8	49,1

NOTA. — 1° On a effectué trois séries comprenant chacune des essais commencés en même temps et chauffés dans le même bain. La première concerne les essais avec l'acide à 75,8 0/0 sauf celui de 24 heures, la deuxième ceux avec les acides à 82,0 0/0 et 87,6 0/0

(*) Nous verrons plus loin cependant que l'isomère nouveau X éventuellement présent serait dosé comme étant de l'acide 2.6 ou de l'acide 1.5.

sauf les essais de 24 heures et la troisième ceux avec l'acide à 93,8 0/0 et tous les essais de 24 heures;

2° Les dosages sont effectués selon les indications fournies antérieurement (8): on ajoute à la masse $(4 + n)$ cm³ d'oléum à 70 0/0 et on chauffe 5 heures à 180° puis après refroidissement on verse m cm³ d'eau et 5 cm³ de mélange sulfonitrique (contenant 19,6 g d'acide nitrique à 50 0/0, 160 g d'eau et le complément à 500 cm³ d'acide sulfurique à 93 0/0). Après 5 heures, il doit rester un excès d'acide nitrique (vérification à l'aide du réactif décrit antérieurement (12). On le dose au moyen du nitromètre de Lunge; les récipients sont lavés avec de l'acide à 85 0/0 de façon à obtenir 18 cm³ de liquide dans le nitromètre. Pour les quatre acides employés et dans l'ordre des concentrations croissantes les valeurs de n sont de 2,9; 2,3; 1,7; 1,1 cm³ et celles de m de 1,1; 0,9; 0,7; 0,5 cm³. En même temps que chacune des trois séries, on effectue deux essais témoins avec les disulfonates initiaux dissous dans l'acide sulfurique utilisé dans la série. Ceux correspondant à la première série donnent une fixation d'acide nitrique de 7,0 molécules pour 100 molécules d'acide 2.6 et 85,7 0/0 d'acide 2.7; ceux de la deuxième série respectivement de 6,2 et 88 0/0 et ceux de la troisième de 7.1 et 85,9 0/0;

3° La dissolution du 2.7 disulfonate est presque instantanée, celle du 2.6 au contraire demande en général quelques minutes. Les tubes sont agités fréquemment jusqu'à dissolution totale. Au débouchage, les tubes chauffés le plus longtemps dégagent une odeur d'anhydride sulfureux, mais il n'y a de pression dans aucun d'entre eux.

La lecture du tableau précédent montre qu'il se produit une transformation progressive des deux acides l'un dans l'autre qui tend vers un état d'équilibre comportant près de 50 0/0 d'isomère 2.6. Le reste est constitué principalement et probablement presque uniquement par de l'acide 2.7 avec, peut-être, un peu d'acide 1.6.

Ce résultat est valable même lorsqu'on opère avec l'acide de titre 75,8 0/0 qui produit une légère désulfonation (*). Celle-ci en effet ne change guère les résultats car elle forme trop peu d'acide β monosulfonique pour abaisser sensiblement la proportion apparente d'acide 2.6 donnée par le dosage (**).

Il est probable que l'équilibre précédent resterait le même si, au lieu des acides disulfoniques précédents, on utilisait comme produit de départ un de leurs isomères sulfonés en 1.5 ou en 1.6, un acide monosulfonique ou même du naphtalène. En effet, à des températures bien inférieures à 170°, tous ces produits se transforment rapidement en acides disulfoniques 2.6 ou 2.7. Il y a lieu cependant de remarquer qu'en sulfonant du naphtalène dans des conditions voisines de celles que nous avons étudiées quant à la température et au titre final de l'acide sulfurique qui était de 92 0/0 de SO_4H_2, Fierz et Hasler (13) n'ont jamais obtenu plus de 27 0/0 d'acide 2.6, la quantité d'acide 2.7 étant évaluée à 65 0/0, le reste étant supposé de l'acide 1.6.

On a vu que les vitesses de désulfonation des acides 2.6 et 2.7, en acide β monosulfonique, sont approximativement égales (14). Il en résulte qu'à l'équilibre où cette réaction porte sur des quantités égales des deux produits (***) elle en fait disparaître des quantités égales pendant un temps donné. La sulfonation élémentaire de l'acide β, qui compense alors le phénomène précédent, en fait donc apparaître des quantités égales. Cette conclusion est naturellement valable, aussi en dehors de l'équilibre, à un stade quelconque de la sulfonation. A son début, où la réaction inverse ne peut se produire, il se frome donc à peu près autant d'acide 2.6 que d'acide 2.7.

On peut même prévoir, d'après ce qui précède, que les quantités des deux produits seront égales pendant tout le cours d'une réaction effectuée sur un mélange qui n'en renfermait primitivement pas; cela résulte de l'égalité de leurs vitesses de formation et de destruction.

Les résultats précédents, qui ne sont peut-être qu'approchés, nous serviront dans la suite de ce travail, à défaut de données expérimentales plus directes.

Il résulterait des travaux connus que la transposition de l'acide naphtalène-disulfonique 1.6 donne uniquement ses isomères 2.6 et 2.7. Si l'on admet qu'il en est bien ainsi, on peut déterminer les quantités de ces trois produits à l'aide des deux dosages que nous avons décrits : celui « par sulfonation et nitration » et celui « par nitration à chaud ». Le premier fournit en effet la quantité d'acide 2.6 et le second une relation entre les quantités des trois produits. Nous avons inscrit dans le tableau suivant les résultats de ces dosages et les quantités d'isomères ainsi calculées concernant des transpositions avec des acides à 82,0, 87,6 et 93,8 0/0.

(*) *Bull. Soc. Chim.*, mémoire précédent; tableau VI : comparer la désulfonation faite avec l'acide de titre 76,1 0/0 très voisin.

(**) On sait que l'acide β agit dans le dosage comme un mélange de 22 0/0 d'acide 2.6 et de 78 0/0 d'acide 2.7. *Bull. Soc. Chim.*

(***) Le mode de dosage utilisé ne permet pas de distinguer l'acide 1.6 de l'acide 2.7 et le nouvel isomère X, dont nous parlerons plus loin, de l'acide 2.6. L'égalité approximative des quantités des acides 2.6 et 2.7 qu'il montre à l'équilibre est valable même si les autres acides disulfoniques se trouvent alors dans le mélange car nous verrons plus loin que leur proportion est alors certainement faible.

TABLEAU II.

Action de l'acide sulfurique sur le naphtalène-disulfonate de sodium 1.6 pur. Les résultats sont calculés en supposant que les acides disulfoniques 1.6, 2.6 et 2.7 sont seuls présents.

Titre de l'acide sulfur. en SO_4H_2 0/0	Température	Durée	Résultats des dosages					
			nombre de mol. d'ac. monosulfon. pour 100 mol. d'ac. sulfoniques	dosage par nitration à chaud : group. NO_2 fixés par 100 mol. d'ac. disulfoniques	dosage par sulfonation et nitration : somme des mol. de l'ac. 2.6 et des autres isom. tétrasulfonables pour 100 mol. d'ac. disulfoniques	Pour 100 mol. totales d'acides sulfoniques : nombre de mol. de		
						1.6	2.6	2.7
		H. m.						
		1	11,3					
82,0	130°	3	6,6	122	36,9	55,9	36,9	7,2
		8	3,1	134	37,2	42,6	37,2	20.2
		24	1,4	147,5	32,5	30,9	32,5	36,6
		1		113	25,7	72,2	25,7	2,1
87,6	130°	2 6		119	31,1	62.6	31,1	6,3
		3 30		127	35,1	51,4	35.2	13,4
		24 30		137,5	36,1	39,4	36,1	24,5
93,8	100°	9 15		115	27,8	68,5	27,8	3,7
		24		117	30,4	65,2	30,4	4,4

NOTA. — 1° Le naphtalène disulfonate 1.6 initial est un produit pur préparé à partir du sulfochlorure comme il a été dit antérieurement (15);

2° Les essais destinés au dosage dit « par nitration à chaud » sont effectués sur 0,32 g de disulfonate et 1,3 cm³ de l'acide sulfurique étudié. Pour doser, on ajoute p cm³ d'oléum à 35 0/0 de SO^3 et 10 cm³ de mélange oléum nitrique, contenant 19,6 g d'acide nitrique à 50 0/0, 600 g d'oléum à 35 0/0, et la quantité suffisante d'acide sulfurique à 93 0/0 pour compléter à 1.000 cm³. On chauffe 3 heures à 60°, refroidit et dose dans le nitromètre en lavant avec 1,5 cm³ d'acide sulfurique à 85 0/0 et 5,4 + q cm³ d'eau. Les valeurs de p et q sont respectivement de 1,0 et 0,3; 0,7 et 0,2; 0 et 0 pour les essais effectués avec les acides à 82,0, 87,6 et 93.8 0/0;

3° Les essais destinés aux dosages par « sulfonation et nitration » sont effectués exactement comme ceux du tableau I; les essais témoins ont été exécutés avec les disulfonates 1.6 et 2.6 purs;

4° Les résultats des dosages concernant les essais de durées 3 heures et 8 heures effectués avec le premier acide ont été très légèrement corrigés pour tenir compte de l'influence de l'acide β-monosulfonique existant. Celui-ci absorbe 1,77 NO_2 dans le dosage « par nitration à chaud » et agit dans le dosage « par sulfonation et nitration » comme un mélange contenant 22 0/0 d'acide 2.6 (8).

Ces résultats montreraient qu'il se forme très rapidement une grande quantité d'acide 2.6 qui n'augmente plus après quelques heures de réaction. Comme il reste alors environ la moitié de la matière première et que les conditions ont peu changé depuis le début de l'opération, il est difficile d'admettre que la formation de l'acide 2.6 se soit arrêtée; tout au plus peut-on supposer qu'elle est compensée par une transformation équivalente de ce produit en acide 2.7 dont la quantité croît. Cette hypothèse est certainement inexacte car elle exigerait une vitesse de transposition qui, d'après ce qui a été indiqué plus haut, n'est obtenue qu'aux environs de 170°, c'est-à-dire à une température dépassant de 40° ou de 70° celles des essais du tableau II.

Les résultats précédents contrediraient également la conclusion indiquée plus haut que les acides 2.6 et 2.7 se forment en quantités sensiblement égales.

Dans ces conditions, il fallait supposer que ces résultats, qui auraient été exacts s'il n'avait existé que 3 acides disulfoniques, ne l'étaient plus du fait de la présence d'un quatrième isomère. On peut se rendre compte de la manière dont celui-ci se comporte dans les deux méthodes de dosage en examinant les résultats contenus dans les 5e et 6e colonnes du tableau II concernant la transposition de l'acide 1.6 disulfonique faite avec les acides à 82 et 87,6 0/0 de SO_4H_2, ou mieux en étudiant les courbes construites en portant ces résultats en ordonnées et les durées en abcisses (fig. 1). On constate que les courbes 1 et 2, qui représentent les dosages « par sulfonation et nitration » ont des pentes très fortes dès l'origine : la transposition est donc très rapide et conduit, en particulier, à la formation d'une forte quantité d'un dérivé tétrasulfonable qui se comporte dans le dosage à peu près comme l'acide 2.6. Au contraire, les courbes concernant les dosages « par nitration à chaud » montrent un accroissement beaucoup plus lent des ordonnées qui est encore faible lorsque la réaction a déjà produit une proportion assez important

du produit précédent; on en déduit que celui-ci agit alors de façon analogue à l'acide 1.6 initial en fixant une quantité d'acide nitrique voisine de la quantité équimoléculaire.

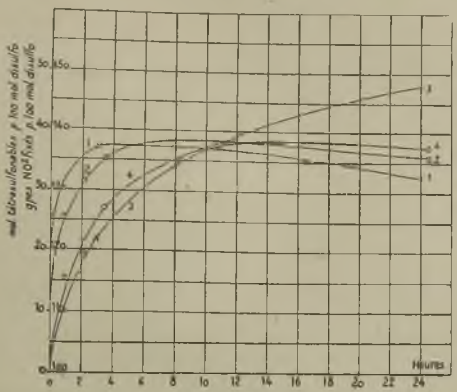


FIG. 1.

Transposition de l'acide naphtalène-disulfonique 1.6.

Courbe 1 : essais en présence d'acide à 82 0/0 : tétrasuljonable 0/0 donné par le dosage par sulfination et nitration. — Courbe 2 : de même poup les essais en présence d'acide à 87,6 0/0. — Courbe 3 : essais en présence d'acide à 82 0/0 : groupes NO_2 fixés dans le dosage par nitration à chaud. — Courbe 4 : de même pour les essais en présence d'acide à 87,6 0/0.

Pour calculer les résultats, nous supposerons que son action est identique à celle de l'acide 2.6 dans les premier sdosages et à celle de l'acide 1.6 dans les seconds; sa quantité relative n'étant jamais très grande dans les mélanges que nous étudions, l'erreur résultant de l'adoption de l'hypothèse précédente, si elle n'est qu'approximative, ne peut pas entraîner de fortes répercussions dans les résultats.

Nos deux méthodes de dosage sont en théorie insuffisantes, à elles seules, pour permettre la détermination de la composition des mélanges obtenus dans la transposition de l'acide 1.6 qui contiennent quatre produits. Elles sont cependant susceptibles de conduire à ce but si l'on tient compte de l'égalité des quantités d'acide 2.6 et 2.7 que nous avons indiquée plus haut. L'erreur que l'on commet en supposant exacte cette relation, qui n'est peut-être qu'approximative, ne peut guère fausser les résultats des essais de courtes durées qui ne contiennent qu'une faible proportion des acides disulfoniques précédents et elle n'altère pas suffisamment les autres pour masquer les grandes lignes du phénomène.

A l'aide des données précédentes nous avons calculé les quantités d'isomères formés dans la transposition de l'acide 1.6, les résultats sont donnés dans le tableau III (*).

(*) Dans le dosage « par nitration à chaud », les acides 2.7, 2.6 et 1.6 fixent par molécule respectivement 1,94, 1,38 et 1,02 molécules d'acide nitrique et l'acide X la même quantité que le dernier de ces produits. Il en résulte que la formule suivante représente la fixation A de 100 molécules du mélange des isomères :

$$A = 1{,}94\ (2.7) + 1{,}38\ (2.6) + 1{,}02\ [(X) + (1.6)]$$

les chiffres entre parenthèses représentant les quantités moléculaires des acides disulfoniques qu'ils symbolisent.

Comme on a aussi :

$$100 = (2.7) + (2.6) + (X) + (1.6)$$

et :

$$(2.6) = (2.7)$$

on déduit :

$$(2.6) = (2.7) = 100\ \frac{A - 1{,}02}{1{,}28}$$

Si l'on appelle B la somme des molécules de (1.6) et de (2.7) donnée par le dosage « par sulfonation et nitration », on a :

$$(1.6) = B - (2.7) \text{ et } X = 100 - [B + (2.7)]$$

S'il y avait de l'acide 1.5 dans le mélange, il serait évalué comme l'isomère X. Lorsque sa quantité est plus grande que celle du 1.6 il y a lieu de tenir compte que son absorption de 1,04 molécule de NO_2H dans le dosage « par nitration à chaud » est très légèrement supérieure à celle du 1.6; il en résulte une modification légère de la formule donnant la proportion de 2.6 ou de 2.7, qui devient $(2.6) = (2.7) = 100\ \frac{A - 1{,}04}{1.24}$. Nous utiliserons cette formule plus loin.

TABLEAU III.

Résultats des dosages du tableau II calculés en supposant la présence d'un 4e acide disulfonique X.

Titre de l'acide sulfurique en SO_4H_2 0/0	Température	Durée	Pour 100 molécules totales d'acides disulfoniques molécules des isomères 1.6	X	2.6 = 2.7
		H. m.			
		3	47,5	21,3	15,6
82,0	130°	8	37,1	11,5	25,7
		24	32,0	3,0	35,5
		1	65,6	17	8,7
87,6	130°	2 6	55,6	17,8	13,3
		3 30	45,4	15,6	19,5
		24 30	36,2	8,4	27,7
93,8	100°	9 15	58,5	21,5	10,0
		24	53,3	22,9	11,9

On voit que la quantité de l'isomère X qui, nous l'avons déjà constaté, devient rapidement importante, diminue ensuite lentement en même temps que celle de l'isomère 1.6 initial alors que celles des isomères 2.6 et 2.7 augmentent progressivement. Nous donnerons dans les conclusions l'interprétation du phénomène.

La croissance de la quantité de l'isomère X est déjà terminée dans les expé-, riences les plus courtes. Pour se faire une idée de la vitesse initiale de la réaction il faut donc opérer à des températures nettement inférieures ou pendant des durées plus petites. C'est pourquoi nous avons effectué quelques essais à 100°, avec différents acides, en exécutant uniquement les dosages « par sulfonation et nitration » qui donnent les quantités des isomères tétrasulfonables formés.

TABLEAU IV.

Action à 100° de 2,2 cm³ de l'acide sulfurique étudié sur 0,5000 environ de naphtalène-disulfonate 1.6 de sodium pur.

Durée	0/0 d'isomères tétrasulfonables formés par l'action d'acides de titres (en SO_4H_2 0/0) 87,6	98,4	100,5 (*)
H. m.			
0	—	0,0	—
1 12	3,2	1,5	0,9
2 30	3,9	6,9	3,5
7	13,2	17,4	7,1

On constate que du premier au second acide, la vitesse de transposition augmente avec la concentration, comme celle de la plupart des réactions effectuées en milieu sulfurique; du second au troisième, elle diminue, au contraire; cette baisse continue lorsqu'on élève encore le titre de l'acide sulfurique, comme nous l'avons constaté en opérant avec un acide à 101,3 0/0, qui, après 7 heures, ne fournit que 3 à 4 0/0 de transposition. Pour les acides contenant du SO_3 libre, cette diminution de vitesse peut s'expliquer par la formation d'une quantité importante d'acides trisulfoniques, dont la vitesse de transposition est inférieure à celle de l'acide disulfonique 1.6. Nous étudierons ultérieurement ces phénomènes plus à fond. Il y a lieu de remarquer que la présence d'acides trisulfoniques ne fausse pas les résultats du dosage, si l'on compte ceux qui sont tétrasulfonables avec les acides disulfoniques ayant la même propriété, dont ils dérivent, d'ailleurs, par sulfonation sans transposition.

En se basant sur ses propriétés, on peut se faire une idée de la nature de l'acide disulfonique inconnu dont nous avons constaté l'existence. Le fait qu'il se tétrasulfone dans le dosage « par sulfonation et nitration » prouve que ses groupes occupent deux des positions 1, 3, 5 ou 7 qui sont celles de l'unique acide tétrasulfonique produit par la sulfonation du naphtalène. Trois acides disulfoniques, en dehors de l'isomère 2.6 (ou 3.7) répondent à cette définition; ce sont les isomères 1.5, 1.3 et 1.7. Si l'on admet que le produit inconnu résulte de la resulfonation de l'acide β

(*) Les titres sulfuriques plus élevés que 100 0/0 indiquent la présence de SO_3 libre; ils expriment la quantité d'acide sulfurique après dilution dans l'eau.

naphtalène-sulfonique produit par hydrolyse de la matière première, il faut éliminer l'hypothèse de son identité avec l'isomère 1.5 qui ne peut se former de cette façon; nous avons d'ailleurs recherché en vain cet acide disulfonique par un procédé colorimétrique (*) dans un essai de transposition de l'acide 1.6 effectué à 100° pendant 20 heures en présence d'un acide sulfurique à 93 0/0. Il faut aussi probablement rejeter l'hypothèse de son identité avec l'acide 1.3 car son groupe en position 1 aurait été introduit sur le cycle où se trouve déjà le groupe de l'acide β sulfonique. Le nouvel isomère, formé dans la transposition de l'acide 1.6, a donc probablement ses groupes en positions 1 et 7. Le fait que dans le dosage « par nitration à chaud », il se comporte très différemment des acides 2.6 et 2.7 mais de façon très analogue à ses isomères 1.5 et 1.6 qui possèdent comme lui un de leurs groupes en position 1 de l'un des cycles et l'autre dans le 2° cycle appuie cette présomption.

Nous avons tiré la conclusion précédente, en 1926, des expériences que nous exécutions alors et dont nous donnons seulement maintenant le compte rendu; nous avions effectué quelques essais pour caractériser le nouveau produit, dans une sulfonation de l'acide β-naphtalène-sulfonique en cherchant à séparer le dichloronaphtalène qui lui correspond du mélange d'isomères obtenu en traitant le produit brut de la réaction par le perchlorure de phosphore, mais nous n'avons pas obtenu de résultats nets. Depuis, Ufimzew et Kriwoschlükowa (16) ont été plus heureux et ont pu isoler son disulfochlorure d'un mélange provenant d'une réaction semblable.

Nous avons étudié ensuite la transposition de l'acide naphtalène-disulfonique-1.5, par une méthode identique à celle utilisée avec l'acide 1.6, en nous limitant à l'action de l'acide sulfurique à 93,8 0/0 (**). Les résultats des dosages sont donnés dans le tableau V.

TABLEAU V.

Action à 100° de l'acide sulfurique à 93,8 0/0 sur le naphtalène-disulfonate-1.5 de sodium pur.

Durée en heures	Dosage « par nitration à chaud » Groupes NO_2 fixés pour 100 molécules initiales	Dosages « par sulfonation et nitration » Somme des molécules d'acides 1.6 et 2.7 pour 100 molécules d'acides disulfoniques
0	104	0
3	104,5	8,5
30	106	50

NOTA. — On opère comme dans les essais analogues effectués sur l'acide 1.6 (tableau II); cependant, pour les essais destinés au dosage « par sulfonation et nitration » on emploie 2,2 cm³ d'acide à 93,8 0/0, la sulfonation finale étant faite avec 4 cm³ d'oléum à 35 0/0 de SO_3. On effectue un dosage témoin avec le disulfonate 1.5.

L'augmentation très faible des résultats du dosage « par nitration à chaud » prouve qu'il ne se forme que très peu d'acides 2.6 ou 2.7. On comprend aisément qu'il en soit ainsi car l'hydrolyse de l'acide 1.5 initial ne fournit que de l'acide α monosulfonique qui ne donne pas ces produits par resulfonation.

On peut évaluer approximativement les différents isomères formés en opérant comme dans l'étude de la transposition de l'acide 1.6; remarquons que dans les cas présents, l'égalité supposée des quantités d'acides 2.6 et 2.7 pourrait n'être que très approximative sans que les résultats soient changés sensiblement étant donné les très faibles quantités de ces deux produits. On trouve ainsi :

(*) Deux essais effectués avec 0,1 g de disulfonate et 0,4 cm³ d'acide sulfurique ont été chauffés à 100°, l'un pendant 10 heures et l'autre pendant 20 heures. Après refroidissement, on leur ajoute 4 cm³ d'acide sulfurique à 85 0/0 et une quantité juste suffisante d'un mélange sulfonitrique, préparé avec 4 g d'acide nitrique à 50 0/0 et le complément à 100 cm³ d'acide sulfurique à 85 0/0, pour obtenir un léger excès de NO_2H que l'on constate avec le réactif à la phényliminodinaphtoxazine (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 279). On ajoute une nouvelle quantité du même mélange sulfonitrique égale à 50 0/0 de celle déjà introduite, et après 15 minutes, 4 fois le volume du mélange d'acide sulfurique à 93 0/0. Il ne se forme pas de coloration alors qu'il s'en forme une très nette dans un essai fait de la même façon, mais sans le chauffer, portant sur un mélange de 15 0/0 d'acide 1.5 et de 85 0/0 d'acide 1.6.

(**) On a cependant vérifié qu'à 40° en présence des acides contenant 97,5 ou 100 0/0 de SO_3H il ne se produit aucune transposition de l'acide 1.5. Les essais ayant duré 4, 8 et 16 heures n'indiquent, en effet, aucun changement dans les résultats des dosages « par nitration à chaud » et « par sulfonation et nitration » par rapport à un essai non chauffé. On vérifie aussi qu'aucune trisulfonation ne se produit.

TABLEAU VI.

Proportion d'isomères dans la transposition de l'acide 1.5 dans les conditions du tableau V.

Durée en heures	Pour 100 molécules d'acides disulfoniques nombre de molécules d'acides 1.6	2.6 = 2.7	1.5 et éventuellement X (1.7)
3	8,1	0,4	91,1
40	48,4	1,6	48,4

NOTA. — Le calcul a été effectué en utilisant les formules :

$$(2.6) = (2.7) = 100\,\frac{A - 1,04}{1,24} \qquad (1.6) = B - (2.7)$$

$$(1.5) + (X) = 100 - [B + (2.7)]$$

indiquées dans la note de la page 000.

Il se produit une transformation progressive de l'acide 1.5 en acide 1.6; les petites quantités d'acides 2.6 et 2.7 résultent certainement de la transposition de ce dernier produit. Nous donnerons en conclusion l'interprétation du phénomène.

Fierz et Hasler (1) ont déjà étudié la transformation de l'acide 1.5 dans des conditions de température et de titre d'acide sulfurique presque identiques aux précédentes mais qui en diffèrent cependant par l'emploi d'une quantité relativement plus faible de ce réactif. Ils ont trouvé, contrairement à nous, que la quantité de la matière première ne diminue plus lorsqu'il y en a environ 30 0/0 de transformé.

Sulfonation des acides monosulfoniques.

Les différentes observations précédentes nous donnent les éléments nécessaires à l'étude de sulfonation des acides monosulfoniques; elles nous montrent en particulier qu'en plus des quatre acides disulfoniques classiques, il peut s'en former un cinquième que l'on peut évaluer comme ses isomères par les deux méthodes de dosages utilisées jusqu'à présent. Il est particulièrement intéressant d'étudier des sulfonations se rapprochant le plus possible des sulfonations élémentaires, dans lesquelles aucune transposition des produits formés ne se produit.

Le tableau VII donne les résultats d'essais ainsi effectués sur le β naphtalène-sulfonate de sodium traité par des acides sulfuriques de différents titres.

TABLEAU VII.

Sulfonation du β-naphtalène sulfonate de sodium par des acides sulfuriques de différents titres.

Titre de l'acide sulfurique en SO_4H_2 0/0	Température	Durée	Pour 100 mol. d'acides sulfoniques : nombre de groupes NO_2 fixés (dosage par nitration à chaud)	somme des mol. 1.6 + 2.7 (dosage par sulfonation et nitratation)	Molécules d'acides formées : 1.6	X (1.7 ?)	2.6-2.7
100,5	20°	15 m.	111,2	76	68,8	16,8	7,2
99,5	24°	20 h.	108,7	78,5	73,3	16,3	5,2
93,8	100°	1 h.	112,8	75,5	67,0	16	8,6

NOTA. — 1° On effectue les dosages par « sulfonation et nitration » sur des opérations entières utilisant 0,35 g environ de β-naphtalène-sulfonate de sodium et 2,2 cm³ de l'acide sulfurique étudié, en opérant comme il est indiqué pour les dosages analogues dans le tableau I et en faisant $n = m = o$ pour les deux premiers acides $n = 1,1$ et $m = 0,5$ pour le troisième. Des essais témoins effectués simultanément avec les mêmes quantités des mêmes acides sulfuriques et des quantités d'acides disulfoniques correspondant moléculairement à 0,35 g d'acide β donnent les fixations suivantes en molécule d'acide nitrique pour 100 molécules : avec l'acide à 100,5 0 0 respectivement 8,5, 12, 89,5 et 89,8 pour les acides disulfoniques 2.6, 1.5, 1.6 et 2.7 et avec l'acide à 93,8 0/0 respectivement 8,6 et 88,3 pour les acides 2.6 et 2.7. Les premiers témoins ont été utilisés pour l'étalonnage des dosages concernant les essais avec les acides à 100,5 0/0 et 99,5 0/0 et les seconds pour ceux

concernant l'acide à 93,8 0/0. Les calculs ont été effectués en se servant comme témoin tétrasulfonable de l'acide 2.6. Si l'on avait employé l'acide 1.5 les résultats auraient peu changé, au maximum de 0,5 à 1 0/0.

2° Les dosages « par nitration à chaud » sont effectués sur des essais utilisant 0,225 g environ d'acide monosulfonique et 1,4 cm³ de l'acide étudié. La méthode est indiquée en nota dans le tableau II; les quantités *p* et *q* étant égales à 0.

On voit que les quantités relatives d'isomères formés dépendent peu de la concentration de l'acide de sulfonation. Rappelons que nous avions tiré une conclusion semblable de nos expériences concernant la monosulfonation du naphtalène (17). En arrondissant les nombres on peut admettre que la sulfonation élémentaire de l'acide β monosulfonique fournit environ 70 0/0 d'acide 1.6, 16 0/0 d'acide X (1.7) et 7 0/0 de chacun des acides 2.6 et 2.7. La quantité un peu plus faible d'acide 1.6 donnée par l'acide à 93,8 0/0 résulte probablement d'une petite transposition de ce produit qui, nous l'avons vu, peut se produire dans les conditions étudiée (voir tableau III).

Dans leur mémoire, que nous avons déjà signalé (18), Ufimzew et Kriwoschlüwa indiquent qu'il se forme 80 0/0 d'acide 1.6 et 20 0/0 d'acide 1.7; ils supposent implicitement l'absence d'autres isomères. D'après le mode de dosage qu'ils ont utilisé, le premier nombre représente en réalité la somme des acides 1.6 et 2.7, il devrait donc être identique à ceux donnés par notre dosage « par sulfonation et nitration » qui, effectivement, n'en diffèrent pas beaucoup.

Les résultats des essais de sulfonation de l'acide α-naphtalène-sulfonique sont inscrits dans les deux tableaux VIII et IX dont le premier ne concerne que les dosages « par nitration à chaud ».

Tableau VIII.

Sulfonation de 0,22 g environ d'α-naphtalène-sulfonate de sodium à 99 0/0 (dosé par oxydation chromique) par 1,4 cm³ de l'acide sulfurique étudié.

Titre de l'acide sulfurique en SO_4H_2 0/0	Température	Durée	Groupes NO_2 fixés pour 100 molécules (dosage « par nitration à chaud »
100,5	20°	15 m.	102
99,5	20°	68 h.	103
99,5	60°	30 m.	104

La fixation d'acide nitrique est voisine de celle de l'acide 1.5 pur : il ne se forme donc pas d'isomères 2.6 ou 2.7 qui fixent beaucoup plus d'acide nitrique. Cette conclusion semble d'ailleurs évidente *a priori* car la sulfonation sans transposition de l'acide α ne peut donner que des acides disulfoniques ayant au moins un groupe en position 1.

La proportion de l'isomère 1.6 formé est donnée par les dosages « par sulfonation et nitration » effectués sur d'autres essais de sulfonation indiqués dans le tableau IX.

Tableau IX.

Sulfonation de 0,35 g d'α-naphtalène-sulfonate de sodium à 99 0/0 par 2,2 cm³ de l'acide sulfurique étudié.

Titre de l'acide sulfurique en SO_4H_2 0/0	Température	Durée	Nombre de molécules d'acide 1.6 pour 100 molécules d'acides disulfonique
100,5	20°	15 m.	24,8 — 23,6
99,5	20°	20 h.	21,5
93,8	100°	1 h.	31,2

Nota. — On a opéré comme dans les essais du Tableau VII effectués sur l'isomère β.

Les sulfonations par les deux premiers acides fournissent 22 à 24 0/0 d'acide 1.6 soit une moyenne de 23 0/0, le reste, 77 0/0, étant constitué par de l'acide 1.5 et éventuellement par de l'acide 1.7. Celle effectuée avec le troisième acide sulfurique donne un peu plus d'acide 1.6 mais l'excédent a pu se former par la transposition de l'acide 1.5 qui, d'après le tableau VI, se produit dans les conditions étudiées (*).

(*) On a vu, au contraire, dans la note page 000 qu'aucune transposition de l'acide 1.5 ne se produit avec les acides à 100 0/0 et 97,5 0/0 à 40°; il ne s'en produit donc pas non plus à 20° avec les deux premiers acides du tableau IX.

Les résultats précédents et ceux obtenus antérieurement permettent d'évaluer les quantités d'acides disulfoniques fournis par la sulfonation directe sans transposition du naphtalène. On sait que celle-ci fournit 88 0/0 d'acide α monosulfonique et 12 0/0 d'acide β (5). A partir du premier on forme $88 \times \frac{77}{100} = 68$ 0/0 d'acide 1.5 et $88 \times \frac{23}{100} = 20$ 0/0 d'acide 1.6. A partir du second on forme $12 \times \frac{70}{100} = 8$ 0/0 environ d'acide 1.6 soit au total 28 0/0. Le reste est constitué par environ 2 0/0 d'acide X (1.7) et 1 0/0 de chacun des acides 2.6 et 2.7

Nous avons cherché à vérifier directement ces résultats en dosant un essai de sulfonation du naphtalène effectué en même temps que celui du tableau VII concernant le β naphtalène sulfonate et dans les mêmes conditions que lui.

Tableau X

Action à 24° pendant 20 heures de l'acide sulfurique à 99,5 0/0 de SO_3H_2 sur le naphtalène. Les résultats correspondent à 100 molécules de naphtalène.

Groupes NO_2 fixés dans le dosage « par nitration à chaud »	Molécules 1.6 + 2.7 déterminés par le dosage «par sulfonation et nitration »	Acides disulfoniques formés		
		1.5 (éventuellement 1.7)	1.6	2.6 = 2.7
103,4	33,6	66,4	33,6	0

Nota. — Pour le dosage dit « par nitration à chaud » on utilise 0,1282 g de naphtalène et 1,4 cm³ d'acide sulfurique et pour celui « par sulfonation et nitration » 0,2051 g de naphtalène et 2,2 cm³ d'acide sulfurique. Les dosages sont effectués comme les correspondants sur les acides monosulfoniques.

Les résultats sont voisins de ceux trouvés par voie indirecte mais la méthode n'est pas assez sensible pour révéler la présence des faibles quantités d'acides 2.6 et 2.7, celle de l'acide 1.7 confondue avec celle de 1.5 ne pouvant pas non plus être décelée.

Fierz-David avait donné les chiffres peu différents de 70 et 25 0/0 pour les quantités d acides 1.5 et 1.6 formés par la sulfonation de 128 g de naphtalène par un mélange de 300 g d'acide monohydraté et de 300 g d'oléum à 64 0/0 de SO_3 (19).

Conclusions.

Les études précédentes avaient pour objet principal de rechercher si l'on pouvait expliquer la transposition des acides disulfoniques du naphtalène de la même façon que celle des acides sulfoniques du naphtalène ou de la naphtyl-monoamine. Nous avons déjà dit un mot du mécanisme de ces réactions au début de ce mémoire. Il consiste essentiellement en ce que :

1° L'introduction d'un groupe sulfonique dans une molécule conduit *immédiatement* à la formation de *tous* les acides sulfoniques isomères que la sulfonation peut donner et que souvent on ne peut déceler qu'après un temps considérable et dans des conditions particulières de température ou de concentration sulfurique. Leur proportion relative dépend peu de ces derniers facteurs, tout au moins entre les limites relativement espacées où nous les avons fait varier;

2° En milieu sulfurique, et en particulier dans celui de formation, ils peuvent perdre le groupe sulfonique nouvellement introduit et d'autant plus rapidement qu'ils ont été formés en plus grande proportion (*). (**).

L'application de ces principes à des cas concrets peut présenter des aspects différents, en particulier, suivant que la désulfonation des acides isomères formés donne uniquement le produit de départ ou donne aussi une quantité importante d'un ou plusieurs de ses isomères.

Le premier de ces cas, le seul qui ait été envisagé jusqu'à présent, se présente dans la sulfonation de l'acide β naphtalènesulfonique. Il se forme alors, tout

(*) Il y a lieu de remarquer que s'il se formait une petite quantité d'un acide sulfonique très facilement hydrolysable, il aurait toutes chances de passer inaperçu, car du fait des phénomènes que nous décrivons, sa quantité ne ferait que diminuer avec le temps. Une telle formation est cependant très peu probable, car la deuxième proposition énoncée ci-dessus est vérifiée dans tous les cas connus.

(**) On peut exprimer d'une autre façon cette deuxième proposition en disant qu'il existe un parallélisme entre les vitesses d'introduction et d'élimination d'un groupe sulfonique pour une position variable de celui-ci dans la molécule. (Voir aussi la remarque à la fin de la conclusion du mémoire précédent.)

d'abord, les acides disulfoniques 1.6, X (1.7), 2.6 et 2.7 dans les proportions approximatives de 70, 16, 7 et 7 0/0. Ces produits se désulfonent ensuite en donnant presque uniquement l'acide β monosulfonique initial qui se sulfone à nouveau en reproduisant les différents acides disulfoniques dans la proportion précédente. La composition de la partie formée reste donc constante mais il n'en est pas de même de celle de la partie détruite. En effet, les isomères disparaissent en quantités proportionnelles à leur vitesse de désulfonation et à leur proportion dans le mélange réactionnel, laquelle est variable. Au début, cette proportion est celle donnée par la sulfonation élémentaire; les isomères les plus abondants formés dans celle-ci ayant les plus grandes vitesses de desulfonation seront encore plus abondants dans la partie détruite. Leur proportion diminuera donc peu à peu dans le mélange réactionnel, et par répercussion dans la partie détruite jusqu'à ce qu'elle devienne égale dans celle-ci à celle contenue dans la partie formée. Un équilibre aura lieu alors qui comportera bien moins d'acides 1.6 et 1.7 et bien plus d'acides 2.6 et 2.7 que le mélange provenant de la sulfonation élémentaire.

Si au lieu de l'acide β monosulfonique, on utilise un acide disulfonique autre que l'isomère 1.5 comme produit de départ, les mêmes phénomènes se produisent et conduisent au même état d'équilibre. Avec l'acide 1.6, la resulfonation de l'acide β, tout d'abord formé par hydrolyse, redonne le produit initial, de l'acide X (1.7) et des acides 2.6 et 2.7; la proportion des deux derniers acides disulfoniques augmente ensuite au détriment de celle des deux autres; il se produit donc rapidement un maximum ou tout au moins un palier dans la quantité de l'isomère X. Pour observer la transposition réciproque des acides 2.6 et 2.7 qui se désulfonent lentement, il y a lieu d'opérer à température élevée. L'égalité observée entre leurs quantités, coexistant à l'équilibre, résulte probablement de l'égalité pareillement constatée de leurs vitesses de désulfonation et de l'égalité de leurs vitesses de formation à partir de l'acide β monosulfonique.

Un exemple du deuxième cas est constitué par la sulfonation de l'acide α naphtalène sulfonique. Elle donne, en effet, un mélange de 77 0/0 d'acide 1.5 disulfonique et de 23 0/0 d'acide 1.6 qui se désulfonent en redonnant respectivement l'acide α initial et l'acide β (*). La resulfonation du premier de ces acides monosulfoniques donne à nouveau un mélange des acides disulfoniques précédents dans la proportion indiquée; mais celle du second donne surtout de l'acide 1.6 et pas du tout d'acide 1.5. Il se produit donc un enrichissement progressif en acide 1.6 qui conduirait à une transformation totale irréversible en ce produit si les réactions précédentes se produisaient seules. Le mécanisme de la réaction est donc très différent de celui du premier cas, on remarquera en particulier que la transformation très poussée de l'acide 1.5 en acide 1.6 se produit malgré la presque identité de leurs vitesses d'hydrolyse (20). En réalité, le phénomène est plus compliqué qu'il ne résulte de la description schématique précédente. Dans la désulfonation de l'acide 1.6, il se forme en effet très probablement, en plus de l'acide β, un peu d'acide α qui se resulfone partiellement en acide 1.5. La réaction de transposition de celui-ci en acide 1.6 serait donc réversible mais l'importance de la réaction inverse est relativement très faible. Rappelons en outre qu'en plus de l'acide 1.6, la sulfonation de l'acide β, formé intermédiairement, donne aussi les isomères X, 2.6 et 2.7 dont les proportions augmentent peu à peu. Après une durée assez longue, on est donc ramené au cas de la sulfonation poussée de l'acide β et doit obtenir finalement le même équilibre qu'en partant de ce produit.

Dans certaines conditions de concentration sulfurique, la désulfonation qui précède la resulfonation, dans le phénomène de transposition, peut être observée directement. On constate que la quantité désulfonée augmente tout d'abord avec la durée de réaction, atteint un maximum, puis diminue ensuite par suite de la resulfonation en d'autres isomères moins hydrolysables. L'existence de ce phénomène a été signalée pour l'acide α naphtalène sulfonique (21) et peut être reconnue par l'examen des courbes de notre travail précédent (22) relatif à des désulfonations à 140° des acides naphtalène-disulfoniques 1.5 et 1.6 par de l'acide sulfurique à 70,1 0/0.

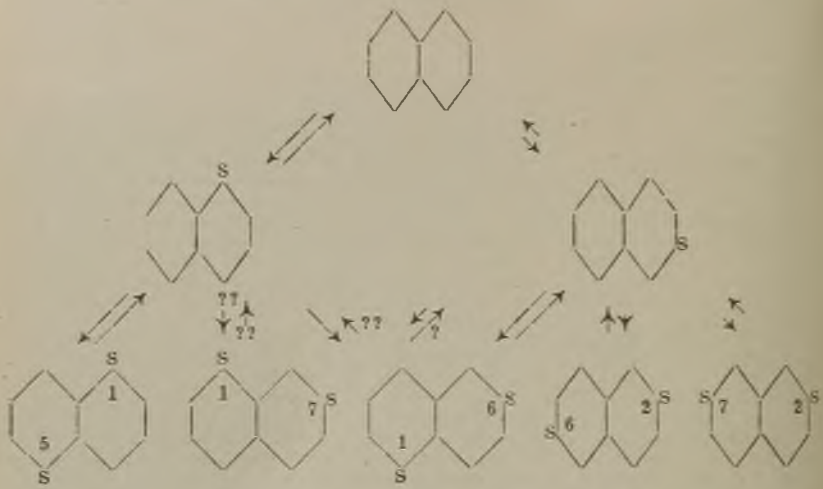
L'allure du phénomène changerait certainement si l'on faisait varier le titre de l'acide sulfurique. On peut présumer qu'avec un acide de titre plus élevé, la courbe présenterait la même forme mais s'élèverait plus rapidement; elle atteindrait cependant un niveau moins élevé car elle descendrait plus vite, les deux réactions de désulfonation et de sulfonation étant toutes deux accélérées mais la seconde plus que la première. Le maximum deviendrait donc plus aigu mais moins élevé et serait, par conséquent, moins facile à observer. Au contraire, avec un acide de titre plus faible, le maximum se produirait plus tard, s'étalerait deviendrait plus élevé, et tendrait à devenir le palier correspondant à la désulfonation totale.

(*) On a vu que l'acide 1.7 éventuellement présent serait compté comme de l'acide 1.5 mais se désulfonerait comme de l'acide 1.6.

Nous avons résumé l'ensemble des phénomènes concernant la mono et la disulfonation du naphtalène dans le schéma de la page suivante.

Les flèches dirigées vers le bas se rapportent à des sulfonations; lorsqu'elles partent d'un même symbole, elles sont d'autant plus grandes qu'elles correspondent à une formation plus grande d'un isomère, leur comparaison ne pouvant se faire lorsqu'elles sont issues de symboles différents.

Celles dirigées vers le haut se rapportent à des désulfonations; dans une même ligne horizontale (où elles partent de produits également sulfonés) elles sont d'autant plus grandes que les vitesses de ces réactions sont plus grandes, la comparaison ne pouvant se faire entre deux lignes différentes.



Les flèches de sens différents ne peuvent pas non plus être comparées entre elles. On pourra cependant tenir compte du fait que les vitesses des réactions correspondant aux flèches descendantes augmentent beaucoup plus rapidement avec la concentration acide que celles relatives aux flèches descendantes.

La flèche marquée d'un ? correspond à une vitesse de réaction supposée et celles marquées de ?? à des réactions supposées.

Nous avons indiqué plus haut, et l'on peut voir sur le schéma qui précède, que la sulfonation poussée de l'acide α naphtalène sulfonique fournit transitoirement de l'acide β monosulfonique résultant de la désulfonation de l'acide 1.6 disulfonique (ou de l'acide 1.7), produit tout d'abord.

On est donc en présence d'une transformation, très probablement réversible de l'acide α en acide β par un mécanisme différent de celui que nous avons admis jusqu'à présent; il se forme en effet intermédiairement non pas du naphtalène mais ces acides disulfoniques. On peut démontrer que le nouveau mécanisme présente peu d'importance par rapport à l'ancien tant que l'acide sulfurique de sulfonation est assez dilué pour ne donner que peu d'acide disulfonique 1.6 à l'équilibre.

(1) Merz et Ebert, *Ber. disch. Chem. Ges.*, t. **9**, p. 592. — (2) *Helv. Chim. Acta*, 1923, **6**, 1130. — (3) Ambler, John Scanlan, *Industrial and Eng. Chem.*, t. **19**, p. 418; Lynch, John Scanlan, *Industrial and Eng. Chem.*, t. **19**, p. 1010, d'après *Chem. Zentralblatt*, 1927, **11**, 1831 et 1010. Ces deux mémoires ont paru après la fin de nos essais. — (4) *Helv. Chim. Acta*, 1923, **6**, 1143. — (5) *Bull. Soc. Chim.*, 5e s., 1935, **2**, 2093. — (6) *Bull. Soc. Chim.*, 5e s., 1935, **2**, 2105. — (7) *Liebigs Annalen*, 1893, **275**, 197. — (8) *Bull. Soc. Chim.*, présent volume, étude de la sulfonation du naphtalène III. — (9) Fierz-David et Hasler, *Helv. Chim. Acta*, t. **6**, p. 1134-1142. — (10) *Chimie et Industrie*, 1932, **27**, 775. — (12) *Bull. Soc. Chim.*, 5e s., 1939, **6**, 279. — (13) *Helv. Chim. Acta*, 1923, **6**, 1143 et 1134. — (14) *Bull. Soc. Chim.*, Mémoire précédent. — (15) *Bull. Soc. Chim*, 5e s., 1939, **6**, 290. — (16) *J. für Prak. Chem.*, 1934 (2), **140**, 179. — (17) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 2103-2105. — (18) *Journal für prak. Chem.*, 2e s., 1934, **140**, 179. — (19) *Helv. Chim. Acta*, 1923, **6**, 1134-1136. — (20) *Bull. Soc. Chim.*, mémoire précédent. — (21) R. Lantz, *Bull. Soc. Chim.*, 5e s., 1935, **2**, 2099. — (22) *Bull. Soc. Chim.*, mémoire précédent.

(Laboratoire de recherches de la Société des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis.)

N° 41. — Influence des différents substituants sur la vitesse de dédoublement de certains acides β-hydroxyglutariques substitués; par A. SPASSOFF (2.2.42.).

On étudie l'influence du radical de substitution R- sur la vitesse de dédoublement des acides β-hydroxyglutarique substitués qui possèdent la structure

$$R.C\begin{cases}CH(C_6H_5).COOH\\OH\\CH(C_6H_5).COOH\end{cases} \qquad (I)$$

en mesurant la vitesse de réaction en milieu alcalin et aux températures comprises entre 35 et 85°. Des résultats obtenus on déduit l'énergie d'activation et la constante de la réaction. Malgré les différences considérables constatées entre les vitesses de dédoublement des acides étudiés, les dépendances trouvées par cette voie sont très compliquées.

Les acides β-alcoyl ou aryl α.α'-diphényl-β-hydroxylglutariques de structure générale (I) se comportent d'une façon très intéressante par rapport aux bases alcalines. Ces acides, comme l'ont démontré D. Ivanoff et N. Nicoloff (1) se dédoublent au cours du chauffage en solution aquo-alcaline, en alcoyle benzyle-cétone correspondante, phénacétate et carbonate alcalins suivant la réaction globale :

$$R\,C\begin{cases}CH(C_6H_5).COOK\\OH\\CH(C_6H_5).COOK\end{cases} + HOK = R.CO.CH_2.C_6H_5 + C_6H_5.CH_2.COOK + CO_3K_2 \quad \ldots\ldots (1)$$

L'étude du comportement des divers acides β-hydroxyglutariques montre que, toutes choses égales d'ailleurs, ils se dédoublent avec des vitesses extrêmement différentes. Comme il n'y a aucune raison de supposer que le mécanisme de dédoublement ne soit général pour tous les acides du type ci-dessus, il faut en conclure que les différences remarquées dans ces vitesses de dédoublement doivent être en rapport avec la nature et la structure du substituant *R*.

De là résulte la possibilité de rechercher des relations d'interdépendance entre la vitesse de réaction et la nature du radical R^-. De ce point de vue, il y a lieu d'envisager soit l'influence de ce radical sur la liaison des atomes de carbone α-, β- dans la molécule d'acide, soit l'influence stérique de *R* sur la vitesse du dédoublement.

D'autre part, pour arriver à définir les influences respectives de l'énergie d'activation et de la constante d'action sur la vitesse de dédoublement des différents acides, nous avons déterminé la constante de vitesse et étudié l'influence de la température en utilisant l'équation simplifiée d'Arrhénius :

$$R = \alpha e^{-\frac{q}{RT}} \quad \text{par rapport à } \ln K = -\frac{q}{RT} \ln \alpha$$

En raison du peu d'étendue de l'intervalle de température (25-120° ou même seulement 50°-120°) dans lequel on effectue les mesures, on aurait pu tout aussi bien comparer K, Q et α suivant la nature du substituant R.

La dissociation des acides (I) en solution alcaline se fait vraisemblablement au moins en deux phases. Dans la première phase l'acide se dédouble en acide phénylacétique d'une part et en un acide β-cétonique-α substitué, d'autre part, suivant l'équation :

$$R.C\begin{cases}CH(C_6H_5).COOK\\OH\\CH(C_6H_5).COOK\end{cases} = C_6H_5.CH_2.COOK + R.CO.CH(C_6H_5).COOK \quad \ldots\ldots (2)$$

L'acide β-cétonique est instable, même en solution alcaline, ce qui est dû probablement au radical phényl substitué en α : aussi se dédouble-t-il en une benzylecétone et carbonate de potassium selon le schéma :

$$R.CO.CH(C_6H_5).COOK + KOH = R.CO.CH_2.C_6H_5 = K_2CO_3 \quad \ldots\ldots (3)$$

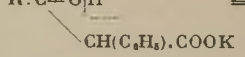
C'est la deuxième phase de la réaction.

Or, comme la réaction globale est monomoléculaire et que les vitesses de dédoublement des différents acides s'écartent considérablement entre elles, il résulte de là que la vitesse générale de la réaction doit être définie par la vitesse de la réaction (2). Le dédoublement de l'acide β-cétonique suivant (3) se produit probablement très vite, et il est impossible de déterminer sa vitesse par la méthode de mesure employée.

La nature des produits de dédoublement montre que le point sensible dans la molécule d'acide est la liaison entre les atomes de carbone en α-, β-.

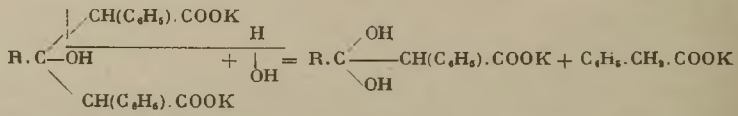
Quant au mécanisme même, suivant lequel s'effectue la rupture de cette liaison,

on ne peut que faire certaines hypothèses. On peut, par exemple, imaginer le schéma suivant :



$$R.C(CH(C_6H_5).COOK)_2-OH = R.CO.CH(C_6H_5).COOK + C_6H_5.CH_2.COOK \quad \ldots\ldots (4)$$

ou bien faire intervenir, lors de la rupture de la liaison en α-s, une molécule d'eau selon les schémas suivants :



$$R.C(CH(C_6H_5).COOK)_2-OH + H-OH = R.C(OH)_2-CH(C_6H_5).COOK + C_6H_5.CH_2.COOK$$

$$R.C(OH)_2-CH(C_6H_5).COOK = R.CO.CH(C_6H_5).COOK = H_2O \quad \ldots\ldots (5)$$

Quoi qu'il en soit du mécanisme de cette première phase on obtient pour la constante de vitesse des valeurs concordantes dans les limites des erreurs d'expérience, quand on part de la réaction monomoléculaire.

Pour la signification physique de la constante d'action, il est important de connaître exactement le mécanisme de la réaction. La vitesse de dédoublement des acides dépend aussi de la concentration de la solution en alcali. Le rôle des ions hydroxyles est probablement catalytique.

Les sels alcalins des acides sont stables et se dédoublent à un degré insignifiant seulement après un très long chauffage de la solution.

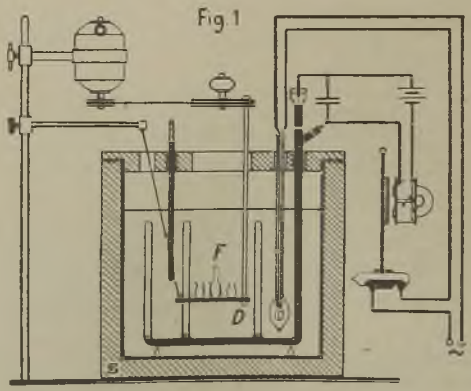
La mesure pratique de la vitesse de dédoublement des acides est possible si la concentration de la base alcaline est *N*- ou 2-*N*.

Partie expérimentale.

Les acides substitués β-oxyglutariques nécessaires pour les expériences, ont été obtenus par la méthode de D. Ivanoff et N. Nicoloff (2), à l'aide de phénylacétate de sodium chloromagnésien et du chlorure acide correspondant. On peut atteindre une certaine augmentation du faible rendement en acides obtenus 15-20 0/0 en sortant de plus petites quantités et à un temps de chauffage moindre 1/2 heure.

La purification du produit brut de la réaction, dans lequel, en plus de l'acide substitué β-hydroxyglutarique et d'une petite quantité de produits neutres, domine l'acide phénylacétique, se fait le plus commodément par un traitement préalable à plusieurs reprises, avec un mélange de benzène et d'éther de pétrole dans lequel l'acide β-hydroxyglutarique est difficilement soluble. Sa purification définitive se fait en le dissolvant dans de l'alcool méthylique acidifié de quelques gouttes d'acide acétique et en ajoutant à la solution de l'eau chauffée à 55°-60°, jusqu'à ce qu'il se fasse un trouble persistant, à cause de la décomposition des acides par chauffage, le contrôle de leur pureté et fait sur détermination du poids moléculaire (par la voie volumétrique). La pureté des acides employés dans les expériences, varie ainsi entre 98,5 et 99,8 0/0. Ils se dissolvent dans de la potasse sans trouble.

Le dédoublement alcalin des acides étudiés se fait dans le thermostat, représenté par la figure 1.



Il permet le maintien constant de la température de ± 0,01-0°,05 selon la température à laquelle on travaille. Les flacons de réaction *f*, dans lesquels on place la solution alcaline de l'acide, sont fixés sur la plaque métallique *d*, qui sert en même temps d'agitateur pour le thermostat. Les essais sont faits avec 0,005 mol/G ± 0,2 0/0 d'oxyacide qu'on pèse dans un flacon de mesure de 100 cm³. On prélève à l'aide d'une burette 50 cm³, environ 4 N, que l'on dilue avec de l'eau jusqu'à 100 cm³. La concentration de la potasse employée était de 0,2078 g/cm³ pour les essais avec les acides méthyl ou phényl substitués et 0,2081 g-cm³ pour les acides éthyl et *n*-propyl substitués. A cause du dédoublement rapide de l'acide β-phényl-substitué quand on emploie de la potasse concentrée, on aperçoit un certain trouble de la solution peu après qu'il est dissout. Mais si l'on travaille rapidement ce dédoublement est sans inconvénient et tout à fait négligeable. Avec les autres acides la solution reste constamment claire.

Pour chaque essai on prélève à l'aide d'une burette six prises de 15 cm³ dans le flacon de réaction en verre d'Iéna, ayant de longs cols, et à peu près de 20 cm³ de capacité. Ces flacons étaient sondés puis rangés sur l'agitateur du thermostat et chauffés à la température correspondante plus ou moins longuement, de 15 minutes à 8 heures et plus, selon la vitesse du dédoublement de l'acide.

Le dédoublement des oxyacides étudiés peut être remarqué encore dans la solution alcaline car l'alcoylbenzilcétone se sépare en forme de gouttelettes huileuses.

Le degré du dédoublement peut être déterminé par voie volumétrique selon l'équation brute-1, d'après laquelle la basicité de l'acide initial diminue de moitié à la fin de la réaction.

Dans ce but le flacon enlevé du thermostat est vite refroidi. On vide quantitativement le contenu du flacon au moyen d'alcool et de l'eau dans un ballon à fond rond, muni d'un réfrigérant descendant, on ajoute une quantité déterminée d'acide chlorhydrique à peu près normal et le gaz carbonique dégagé est chassé par un faible courant d'air exempt de CO_2, d'abord sous pression ordinaire et à 45°-50°, pendant 15 minutes, puis dans le vide à 25°-30°, pendant 20 minutes. L'acide organique et l'excès d'acide chlorydrique sont titrés inversement à la potasse environ N 8, en présence de phénolphtaléine.

Le degré de dédoublement de l'oxyacide est donné par les cm³ Am de potasse N 8 environ, qui neutralise l'oxyacide bibasique non dédoublé au bout du temps *z*. La valeur en est calculée à partir de l'équation :

$$A_m = 2(V - B) - A_o$$

où *v* représente le nombre de cm³ de potasse employés, *b* le nombre de cm³ de potasse nécessaires pour neutraliser l'acide chlorydrique et Ao le nombre de cm³ de potasse nécessaires pour neutraliser l'acide β-hydroxyglutarique bibasique initial. Dans ce procédé, il n'est pas nécessaire de savoir exactement les concentrations de l'acide chlorhydrique et de la potasse servant aux titrages. Il est suffisant de déterminer préalablement, le volume de potasse nécessaire pour neutraliser la quantité donnée d'acide hydroxyglutarique non dissocié et l'excès d'acide chlorhydrique ajouté.

Les expériences, pour vérifier la reproductivité et la justesse des résultats au cours des essais pour déterminer Ao et *v* pour un dédoublement partiel et entière Ao = *o* de l'acide bibasique volumétriquement et gravimétriquement par dosage du gaz carbonique dégagé pendant l'acidulation, ont montré que les écarts dans les expériences peuvent atteindre 5 0/0. On obtient des résultats plus satisfaisants à condition de maintenir le plus possible les conditions expérimentales constantes.

Le calcul de la constante de vitesse *k* de la réaction, à l'aide des résultats obtenus au cours des titrages, se fait d'après l'équation :

$$R = \frac{1}{z}\, 2.3\, lg\, \frac{A_o}{A_m}$$

Les deux tables suivantes contiennent à titre d'exemples, les résultats obtenus au cours d'une des expériences de détermination, de la vitesse de dédoublement de l'acide *2-méthyl-1.3-diphényle-2-hydroxyglutarique* à 80°,0 et de l'acide *2-éthyle-1.3-diphényle-2-hydroxyglutarique* à 70°,0.

2-méthyl-1.3-diphényl-hydroxyglutarique.

80,0°

Acide = 1.5718 g.
(99,5 0/0) A_o = 12,81 cm³ B = 10,00 cm³

	Temps en min.	V	A_m	R
1	37	21,53	10,25	0,00597
2	75	20,53	8,25	587
3	120	19,51	6,21	603
4	190	18,38	3,95	618
5	290	17,58	2,35	585
6	340	17,38	1,95	553
Moyenne				0,00591

2-éthyl-1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique.

70,0°

Acide = 1.6403 g.
(99,1 0/0) A_o = 12,50 cm³ B = 10,20 cm³

	Temps en min.	V	A_m	R
1	26	20,36	7,82	0,0180
2	32	20,07	7,24	170
3	47	19,21	5,52	173
4	57	18,67	4,44	181
5	78	18,10	3,30	165
6	121	17,48	2,06	149
Moyenne				0,0170

Du coefficient de température des valeurs moyennes trouvées de la constante de vitesse, on calcule l'énergie activante *q* de la réaction par la formule :

$$q = R\, \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}\, 2.3\, lg\, \frac{K_1}{K_2}\ (T_1 > T_2)$$

En remplaçant les valeurs trouvées pour q dans l'équation,

$$2.3\ lg\ K_1 = -\frac{q}{RT} - 2.3\ lg\ \alpha$$

On trouve la valeur de la constante d'action α.

La présente étude contient les résultats obtenus pour la vitesse de dédoublement des acides substitués β-hydroxxglutariques suivants :

2-méthyl -1-3-diphényl-2-hydroxyglutarique (3),
2-éthyl -1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique,
2-*n*-propyl-1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique, et
2-phényl -1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique.

Les tables suivantes contiennent les valeurs moyennes trouvées par les constantes de vitesse, ainsi que les valeurs calculées de l'énergie activante et de la constante d'action des acides que nous étudions.

2-méthyl-1.3-diphényl-2 hydroxyglutarique.

t°	R moyenne des diverses prises d'essais	R de quelques essais	t_2/t_1	q	α
70°	0,00179	0,00174	75/70	30,1	$3,1 \times 10^{16}$
	170		80/75	29,5	$1,1 \times 10^{16}$
			85/80	29,1	$7,1 \times 10^{15}$
75°	0,00328	0,00329	80/70	29,6	$1,7 \times 10^{16}$
	330		85/75	29,3	$8,4 \times 10^{15}$
			85/70	29,5	—
80°	0,00610	0,00601			
	596			moyenne	moyenne
	597			29,5	$1,5 \times 10^{16}$
85°	0,0112	0,0108			
	105				
	107				

2-éthyl-1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique.

t°	R moyenne des diverses prises d'essais	R de quelques dessais	t_2/t_1	q	α
60°	0,00597	0,00597	65/60	23,9	$3,2 \times 10^{13}$
	597		70/65	24,0	$3,8 \times 10^{13}$
			75/70	24,2	$4,5 \times 10^{13}$
65°	0,0105	0,00102	70/60	24,4	$6,3 \times 10^{13}$
	100		75/65	24,2	$5,4 \times 19^{13}$
			75-60	24,1	$2,3 \times 10^{13}$
70°	0,0170	0.0173			
	176			moyenne	moyenne
75°	0,0291	0,0288		24,1	$4,3 \times 10^{13}$
	285				

2-norm-propyl-1.3-diphényl-2-hydroxy-glutarique.

t°	R moyenne des diverses prises d'essais	R de quelques essais	t_2/t_1	q	α
55°	0,00229	0,00222	60/55	20,6	$1,4 \times 10^{11}$
	222		65/60	21,1	$2,6 \times 10^{11}$
			70/65	21,9	$8,6 \times 10^{11}$
00°	0,00342	0,00356	75/70	21,6	$5,6 \times 10^{11}$
	361		65/55	20,9	$1,9 \times 10^{11}$
	376		70/60	21,5	$9,9 \times 10^{11}$
			75/65	21,7	$6,9 \times 10^{11}$
65°	0,00572	0,00570	70/55	22,0	$3,1 \times 10^{11}$
	576		75/60	21,5	$5,0 \times 10^{11}$
	563		75/55	21,3	$3,6 \times 10^{11}$
60°	0,00927	0,00919			
	912			moyenne	moyenne
				21,4	$4,8 \times 10^{11}$
75°	0,0125	0,0145			
	153				
	148				

2-phényl-1.3-diphényl-2-hydroxy-glutarique.

t°	R moyenne des diverses prises d'essais	R de quelques essais	t_2/t_1	q	α
35°	0,00340	0,00333	40/35	23,1	$8,5 \times 10^{13}$
	326		45/40	23,8	$5,5 \times 10^{13}$
			50/45	23,2	$1,0 \times 10^{14}$
40°	0,00608	0,00609	45/35	22,9	$4,2 \times 10^{13}$
	613		50/40	23,0	$7,5 \times 10^{13}$
	605		50/35	23,0	$7,6 \times 10^{13}$
45°	0,0108	0,0108			
	108			moyenne	moyenne
				23,0	$7,2 \times 10^{13}$
50°	0,0191	0,0192			
	193				
	142				

Discussion des résultats.

Les acides étudiés montrent des différences considérables dans leurs vitesses de leur dédoublement : alors que, par exemple, à 60°, le dédoublement des acides éthyle et de *n*-propyle-substitués s'effectue assez rapidement et que la vitesse de la réaction peut être mesurée commodément, le dédoublement de l'acide méthyle-substitué s'effectue est trop lent pour pouvoir être mesuré. Le dédoublement

de l'acide phényl-substitué, à cette mi-température, se fait, par contre, très rapidement, et on ne peut mesurer directement sa constante de vitesse : c'est pourquoi, entre 35° à 85°, intervalle dans lequel sont effectués les mesures des constantes de vitesses de tels acides il n'est pas possible de *mesurer* directement, avec une précision suffisante, ces constantes. Mais, si l'on admet que l'équation d'Arrhenius est valable pour les solutions étendues, il devient possible pour un intervalle de température plus large de calculer ces constantes de vitesse aux températures auxquelles leur mesure directe est impossible. Une telle extrapolation montre, qu'au moins dans l'intervalle de température 35°-85°, les acides β-oxyglutariques substitués que nous étudions permettent de ranger comme suit les radicaux substituants :

$$CH_3.R' < n.C_3H_7.R' < C_2H_5.R' < C_6H_5.R' \ldots\ldots \quad (I)$$

A d'autres températures, cet ordre de succession peut varier.

La comparaison des constantes de vitesse de dédoublement des acides étudiés, avec leurs énergies d'activation et leurs constantes d'action montre que l'ordre trouvé pour la vitesse de dédoublement n'aurait pu être expliqué simplement par une influence de l'énergie d'activation ou de la constante d'action sur la vitesse de la réaction.

D'après les valeurs moyennes calculées les énergies d'activation des acides étudiés se rangent de la façon suivante :

$$q_{n.C_3H_7.R'} < q_{C_6H_5.R'} < q_{C_2H_5.R'} < q_{CH_3.R'} \ldots\ldots \quad (II)$$

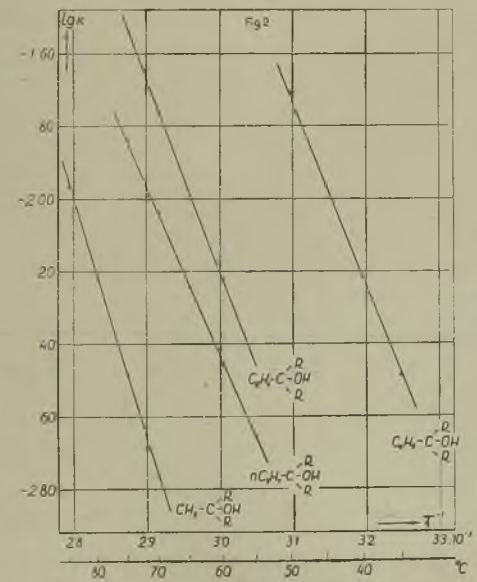
La comparaison des valeurs moyennes trouvées par la constante d'action donne l'ordre suivant des acides :

$$\alpha_{n.C_3H_7.R'} < \alpha_{C_6H_5.R'} < \alpha_{C_2H_5.R'} < \alpha_{CH_3.R'} \ldots\ldots \quad (III)$$

Les flèches indiquent dans quel sens se serait produite l'augmentation de la vitesse de dédoublement si cette vitesse se déduisait soit seulement des énergies d'activation (ordre II), soit seulement des constantes d'action (ordre III).

Ainsi qu'il ressort de la comparaison des séries I, II et III, la vitesse de dédoublement dépend simultanément des deux facteurs de vitesse.

On voit cela encore plus clairement en représentant graphiquement lgK en fonction de $\frac{1}{T}$ (fig. 2).



L'inclinaison variable des courbes montre que l'influence de Q et de α sur la vitesse de dédoublement des acides est complexe et que, dans certains cas, ces deux influences peuvent être opposées.

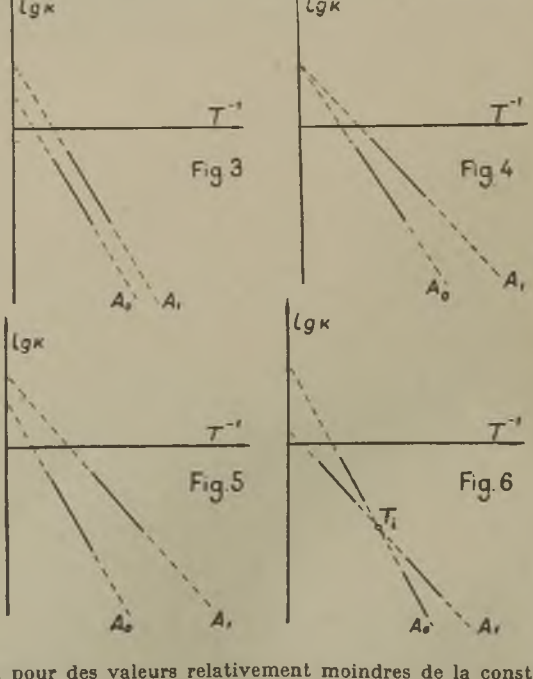
* * *

On ne peut tirer de conclusions des valeurs trouvées pour K, Q et α, séparément pour chaque acide, en ce qui concerne l'influence de l'énergie d'activation et de la constante d'action sur la vitesse de dédoublement des acides β-hydroxyglutariques substitués : on ne peut que déceler certaines interdépendances, en comparant ces valeurs dans des composés de structure analogue.

Il est difficile de déterminer les relations entre la nature du radical R et la vitesse de dédoublement des acides, ceci à cause de l'impossibilité de trouver l'ordre de la réaction (voir les équations II et III). Par conséquent on ne peut également estimer l'importance physique de la constante d'action, laquelle, comme il est bien connu, diffère dans les réactions mono, bimoléculaires et pseudo-monomoléculaires (5). Néanmoins, la comparaison de réactions s'effectuant d'une manière analogue (par exemple A_0 et A) nous met en évidence les deux possibilités suivantes (dans un intervalle de température déterminé) :

1. — Réactions dont les différences dans les vitesses dépendent d'énergies d'activations différentes. Dans le cas limite, $qo \pm q$, quand on a $\alpha_0 = \alpha_1$.

2. — Réactions dont les différences dans les vitesses sont dues à divers facteurs, intervenant dans leurs constantes d'action. Dans le cas-limite, $\alpha_0 \pm \alpha_1$ quand on a : $qo = qi$ en supposant que l'équation d'Arrhenius soit valable pour tout l'intervalle de température dans lequel sont mesurées les constantes de vitesse, jusqu'à $\frac{1}{T} = \infty$, les deux cas limites sont représentés sur les figures 3 et 4. Les segments en traits pleins correspondent aux constantes de vitesse mesurées directement. Étant donnés ces cas-limites, il est possible, sans doute, d'arriver à une explication plus claire des rapports entre la vitesse de réaction et la structure de la molécule. Quant aux valeurs moindres de l'énergie d'activation d'une réaction, elles pourraient être dues, par exemple, aux différences de mobilité des liaisons entre les atomes qui participent à la rupture de la molécule, sous l'influence de certains substituants. Pour certaines réactions, cela mène aux ordres connus de « la force de liaison » (6).



Inversement, pour des valeurs relativement moindres de la constante d'action, c'est l'influence dominante du facteur stérique sur la réaction (s'effectuant bimo-

léculairement) qui expliquerait une plus petite vitesse de réaction. Une telle influence pourrait être considérée comme étant un exemple d' « empêchement stérique » de certains substituants.

On rencontre ces deux cas par exemple dans les *cis trans* isomères de certains alcools hydroaromatiques substitués (7).

Dans le cas le plus général la substitution de divers radicaux dans la molécule peut faire changer en même temps l'énergie d'activation et la constante d'action, aussi bien dans un sens que dans l'autre.

Les réactions dans lesquelles à une moindre constante d'action correspond une plus grande énergie activante, c'est-à-dire : $q_0 > qi$ quand on a : $\alpha_0 < \alpha_1$ (fig. 5) sont plus explicites.

Il ressort clairement de la figure que l'influence de Q et de α sur la vitesse est telle qu'ils diminuent ou augmentent la vitesse des réactions comparées.

Ainsi les rapoprts dans les trois groupes de réactions, énumérés jusqu'ici, sont tels qu'ils peuvent être expliqués soit par la notion « d'empêchement stérique », soit par celle de la mobilité des liaisons intramoléculaires. Au contraire, dans les réactions pour lesquelles une plus grande constante d'action correspond à une valeur plus grande de l'énergie d'activation, c'est-à-dire

$$q_0 > q_1 \quad \text{quand} \quad \alpha_0 > \alpha$$

les rapports envisagés se trouvent être très compliqués (fig. 6). Dans ce cas, il s'agit probablement de l'influence contraire de Q et de α sur la vitesse de réaction. L'accroissement de la constante de vitesse, produit par une plus grande constante d'action, doit être neutralisé par une plus grande énergie d'activation, d'où l'impossibilité d'expliquer les différences de vitesse de certaines réactions analogues par les seules hypothèses de l'influence dominante de l'énergie d'activation ou de la constante de réaction suivant l'intervalle de température dans lequel on compare les vitesses des deux réactions. Si les influences de Q et de α sur la vitesse de réaction sont contraires, la réaction A_0 (fig. 6) s'effectuera à gauche de T_i plus rapidement que la deuxième réaction A_1, tandis que, à droite de cette température, le rapport des vitesses des deux réactions est contraire. Par conséquent, si une plus petite vitesse de réaction A_0, dans l'intervalle de température à gauche de T_i, peut être due à l'influence dominante d'une plus grande constante d'action, au contraire, dans l'intervalle de température à droite de T_i, la plus petite vitesse est due à l'influence dominante d'une plus grande énergie d'activation.

La température T_i, à laquelle les deux réactions s'effectueraient avec une vitesse égale et à laquelle s'effectue une « inversion » des vitesses (relatives) des deux réactions, peut être calculée grâce à l'équation d'Arrhenius :

$$T_i = \frac{q_0 - q_1}{R(ln\ \alpha_0 - ln\ \alpha_1)}$$

Pour les acides éthyl- et *n*-propyl-substitués, le calcul fournit 28° environ. Cette égalisation des vitesses des deux réactions ne peut pas être déterminée directement à cause de la très petite vitesse de leur dédoublement à cette température. L'étude de telles réactions est d'un grand intérêt.

Dans de telles réactions, il n'est plus possible d'expliquer les rapports des vitesses à l'aide de la notion « d'empêchement stérique » ou celle de « la mobilité de certaines liaisons.

* * *

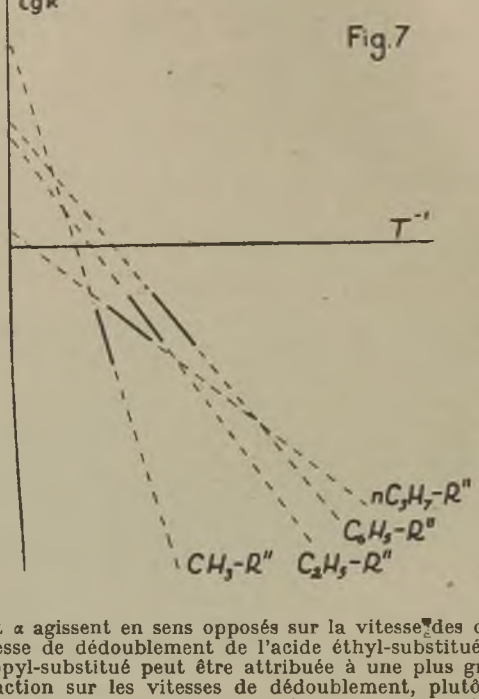
Il semble que de semblables influences complexes entre la structure et la vitesse de la réaction existent dans les acides substitués β-hydroxyglutariques étudiés.

En supposant que l'équation d'Arrhenius soit valable pour un assez grand intervalle (8) de température, si on extrapole les valeurs trouvées pour les constantes de vitesse de dédoublement des acides glutariques étudiés, nous voyons, sur la figure 7, que les différentes courbes se coupent (les lignes en traits pleins sont relatives à l'intervalle de température, dans lequel les valeurs de K sont directement mesurées).

On voit que c'est seulement dans les acides éthyl- et phényl-substitués que le rapport entre les valeurs trouvées pour K, Q et α est tel qu'on peut trouver une influence définie des substituants sur l'état de la liaison des carbones $\alpha.\beta$ de ces acides, par exemple une influence labilisante du radical phényl. Dans tous les autres acides les courbes sont situées à gauche ou à droite des températures Ti. C'est en fonction de la position de ces températures par rapport à l'intervalle de température dans lequel les vitesses de dédoublement sont évaluées directement qu'on constate une certaine influence qui semble être différente de celles de l'énergie d'activation ou de la constante d'action.

Par exemple, si l'on compare les vitesses de dédoublement des acides éthyl-

et N-propyl substitués, on voit, qu'à 75° le premier acide se dédouble à peu près deux fois plus rapidement que le second. Or, d'après le tableau I, les valeurs cal-



culées pour Q et α agissent en sens opposés sur la vitesse des deux réactions. La plus grande vitesse de dédoublement de l'acide éthyl-substitué comparée à celle de l'acide *n*-propyl-substitué peut être attribuée à une plus grande influence de la constante d'action sur les vitesses de dédoublement, plutôt qu'aux énergies d'activation. C'est pourquoi, dans le cas de l'acide *n*-propyl-substitué, l'accroissement de la vitesse de réaction, provoqué par une énergie d'activation plus petite est neutralisé par une plus grande constante d'action de l'acide éthyl-substitué : celui-ci se dédouble deux fois plus vite que l'acide *n*-propyl-substitué. Avec l'abaissement de la température, cette différence entre les vitesses diminue et à une température au-dessous de 28°, l'influence de Q et de α va changer théoriquement jusqu'à ce que le rapport des vitesses de dédoublement soit inversé.

Il est remarquable que les influences des énergies activantes et des constantes d'action sur la vitesse de dédoublement des acides méthyl et phényl-substitués soit inverse de celles qui ont été déterminées plus haut pour les acides éthyl et *n*-propyl-substitués.

L'influence de la constante d'action de l'acide méthyl-substitué, ne suffit pas pour neutraliser l'influence de l'énergie activante. Plus grande de 6,5 cal et par conséquent agissant dans un sens inverse, de l'acide phényl substitué. Cette influence inverse de la constante d'action diminue seulement la différence des vitesses des deux réactions, sans toutefois changer l'ordre de leurs énergies activantes.

Le dédoublement plus rapide de l'acide phényl-substitué doit être attribuée, par conséquent, à la différence des énergies activantes des deux acides.

Les différences considérables trouvées dans les vitesses de dédoublement des acides β-hydroxyglutariques substitués que nous étudions, ainsi que les valeurs assez différentes des énergies activantes et des constantes d'action, montrent, sans aucun doute, une influence certaine de la nature du substituant R^- sur la vitesse de réaction. Il ne faut pas s'attendre à trouver des relations simples pour les rapports compliqués examinés plus haut entre les différents facteurs (9).

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1932, **51**, 1337; De même M. Nicoloff, thèse de doctorat, Sofia.
(2) Loc. cit., p. I.
(3) Pour simplifier, celui-ci, partout dans le texte suivant sera désigné comme acide méthyl-substitué resp. éthyle, *n*-propyl- et phényl-substitué.

(4) -R' désigne le reste acide $-C\begin{cases}CH(C_6H_5).COOH\\OH\\CH(C_6H_5).COOH\end{cases}$ qui est le même pour tous les acides.

(5) M. Polanyi et E. Wigner, *Z. Physik. Ch. A.*, 1928, **139**, 439; *Herm. Ulich, Kurzes lehrbuch der physikalischen chemie*, 1938, page 206.

(6) F. Henrich, *Theorien der organischen chemie*, 5. *Aufl.*, 1924, pages 90-101, ainsi que W. Huckel, *Theoretische grundlagen der organischen chemie*, 2. *Aufl.*, 1935, pages 228-231. — (7) G. Vavon, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 937; W. Huckel, B. 61, 1928; 1934, **67**, A., 129.

(8) W. Huckel, *Z. physik. ch.*, 1939, **185**, A. 313.

(9) W. Huckel, *Z. physik. ch.*, 1936, **178**, A, 115, ainsi que W. Brenschede, *Z. physik. ch.*, 1937, **179**, A. 457; de même Hinshelwood, *Y. chem. soc. London*, 1935, **587**, 1112, 1588.

N° 42. — Étude de quelques persels obtenus par action de l'eau oxygénée; par Fernand RIVENQ (3.4.43).

L'auteur étudie la formation en solution aqueuse, sous l'action de l'eau oxygénée, des pervanadates, des perchromates et des permolybdates. Deux méthodes de mesure sont utilisées, savoir : la calorimétrie et la potentiométrie. Les persels obtenus peuvent s'écrire provisoirement : V_2O_5 2 H_2O_2; CrO_3, 2 H_2O_2; MoO_3, 2 H_2O_2.

Les anions des éléments des sous-groupes des colonnes IV, V, VI et VII de la classification périodique fournissent par action de l'eau oxygénée des persels colorés et généralement instables. Depuis 1857, où Bareswil (1) découvrit la coloration bleue des perchromates et la coloration rouge des pervanadates, de nombreux auteurs ont essayé d'isoler ces persels formés en solution. La tentative est très délicate, car étant donné leur instabilité, on risque de les détruire ou tout au moins de les transformer. Aussi se contente-t-on souvent d'étudier la formation des persels par des méthodes physico-chimiques, en solution aqueuse et sans les isoler. C'est ce que nous avons tenté de faire avec les pervanadates, les perchromates et les permolybdates.

Méthodes de mesure.

La méthode que nous avons utilisée principalement est une méthode de calorimétrie simplifiée, préconisée d'abord par Dutoit et Grobet (4), puis par P. Mondain-Monval et R. Paris (5). L'appareillage très simple comporte un calorimètre (vase Dewar) dans lequel plonge un thermomètre au 1/50e et un agitateur mécanique. A intervalle de temps régulier (1 ou 2 minutes), on verse des quantités égales (1 à 2 cm³) de réactif A, contenu dans une burette, calorifugée par un large tube de verre, dans un certain volume de substance réactante B, introduite dans le Dewar. En même temps, on note la température lue sur le thermomètre. Les résultats sont représentés graphiquement en portant en ordonnées les variations de température (Δ T) et en abscisses, les centimètres cubes de réactif A. On obtient ainsi une courbe présentant un ou plusieurs points anguleux qui permettent de situer avec précision la fin d'une ou plusieurs réactions qui se sont produites. Notons bien qu'on n'effectue pas ainsi, à proprement parler, des mesures de calorimétrie; on note simplement des variations de température.

Toutes les méthodes physiques employées en chimie sont sujettes à caution. Aussi avons-nous tenu à contrôler les données calorimétriques par la méthode potentiométrique. Cette dernière est suffisamment connue pour que nous nous abstenions d'en parler longuement. Du reste notre appareillage et son utilisation ont été déjà décrits ailleurs (10). On plonge une lame de platine polie dans un vase à réaction qui contient la substance réactante B. Cette dernière est réunie électrolytiquement par un siphon à une électrode de référence (électrode au calomel à ClK D/10). On verse cm³ par cm³ le réactif A, contenu dans une burette graduée, dans la substance réactante B. L s variations de potentiel de la pile ainsi formée sont mesurées à l'aide d'un potentiomètre suivant la méthode classique d'opposition de Poggendorff.

Pervanadates.

Nous partons d'une solution de sulfate de vanadium, obtenue en dissolvant dans l'eau le sel $2SO_3.V_2O_5$ que nous avons préparé à partir du pentoxyde (V_2O_5) du commerce. Une fraction du sel s'hydrolyse et il précipite un hydrate vanadique (10). On filtre et on dose le vanadium, soit gravimétriquement par le cupferron, soit volumétriquement par le permanganate. Sous l'action de l'eau oxygénée, la solution jaune de V devient rouge-brun. Le changement de coloration atteste la formation d'un pervanadate qui est assez instable, surtout à chaud. En effet la solution brunit peu à peu, puis devient verdâtre et enfin bleue, si du moins

l'acidité est suffisante. Le vanadium peroxydé se réduit spontanément à l'état tétravalent avec dégagement d'oxygène.

Seule, la phase oxydante, par action de l'eau oxygénée, a été étudiée soit par la calorimétrie, soit par la potentiométrie. Nous avons fait varier la concentration en vanadium et l'acidité. Nous avons opéré en milieu sulfurique et SO_3 variait depuis 0 jusqu'à 8 N. Nous avons inversé l'ordre des réactifs, c'est-à-dire que nous avons versé l'eau oxygénée dans la solution de vanadium et réciproquement. Enfin, dans chaque expérience, les deux solutions avaient exactement la même acidité et ceci afin d'éliminer la chaleur de dilution de l'acide. Toutes ces remarques valent non seulement pour les pervanadates, mais aussi pour les autres persels que nous examinerons ultérieurement.

L'action de l'eau oxygénée sur les solutions de sulfate de V^{v} se traduit graphiquement par des courbes qui ont sensiblement la même allure. Il nous suffira de reproduire l'une d'entr'elles pour étayer nos conclusions.

Essai calorimétrique : $SO_3 = 5$ N. — Dans le Dewar nous mettons 200 cm³ d'une solution de sulfate de V à 0,0185 mol. V_2O_5/lit.

Dans la burette, de l'eau oxygénée à 0,187 mol. O_2/lit.

Les résultats sont représentés par la figure 1. La courbe présente un point anguleux lorsqu'on a versé 20 cm³ d'eau oxygénée, soit : $3,74.10^{-3}$ mol. O_2. Or, nous avons dans le Dewar $3,70.10^{-3}$ mol. V_2O_5. Une réaction a donc dû se produire lorsque le nombre de molécules d'O_2 a été égal au nombre de molécules V_2O_5. Nous pouvons alors écrire la réaction :

$$V_2O_5 + 2H_2O_2 \longrightarrow V_2O_7 + 2H_2O$$

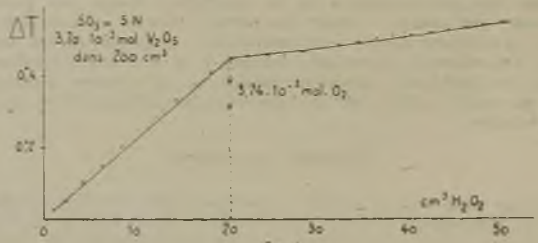


Fig 1

Essai potentiométrique. — Nous serons conduits aux mêmes conclusions par la méthode potentiométrique. La brusque variation de potentiel qui marque la fin de la réaction est d'autant plus nette que l'acidité est plus grande. Nous relaterons seulement l'expérience relative à l'acidité 8 N.

Dans le vase à réaction on a mis 25 cm³ d'une solution d'eau oxygénée à 0,122 mol. O_2/lit.

Dans la burette, une solution vanadique à 0,162 mol. V_2O_5/lit. Les résultats sont représentés par la figure 2 où on a porté les cm³ de réactif vanadique en abscisses et en ordonnées les différences de potentiel correspondantes. La fin de la réaction a lieu manifestement lorsqu'on a versé 19 cm³, soit : $3,08.10^{-3}$ mol. V_2O_5. Comme la solution d'eau oxygénée contient $3,05.10^{-3}$ mol. O_2. nous concluons, comme plus haut, qu'une molécule V_2O_5 réagit sur une molécule O_2, ou ce qui revient au même, sur 2 molécules H_2O_2.

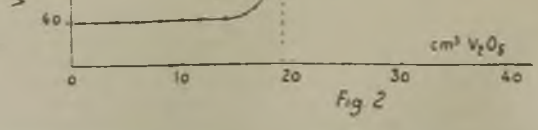
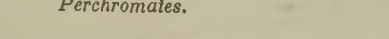


Fig 2

Nous ne sommes pas d'accord avec X. Thiesse (3) qui attribue au persel vanadique la formule V_2O_5,H_2O_2. D'après nos essais, ce n'est pas une molécule d'H_2O_2, mais

deux qui réagissent sur une molécule V_2O_5. De plus, nous avons mesuré le dégagement gazeux qui accompagne la réduction spontanée du vanadium peroxydé à l'état tétravalent. Nous avons constaté qu'il y a effectivement départ de 3 atomes d'oxygène conformément au schéma suivant :



$$V_2O_5, 2H_2O_2 \longrightarrow V_2O_4 + 3/2\,O_2 + 2H_2O$$

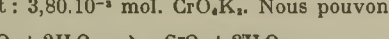
Perchromates.

I. — *Perchromates bleus.* — En solution acide et à la température ordinaire, l'eau oxygénée produit sur les solutions d'acide chromique, de chromates et de bichromates alcalins une coloration bleue fugace, d'autant plus fugace d'ailleurs que le milieu est plus acide. L'eau oxygénée provoque la formation d'un composé chromique peroxydé qui se réduit spontanément avec un dégagement d'oxygène et en même temps la solution devient verte.

Nous avons étudié l'action de l'eau oxygénée sur CrO_3, CrO_4K_2 et $Cr_2O_7K_2$. Le chrome était dosé volumétriquement par le sulfate ferreux. Nous avons opéré avec diverses concentrations de chrome et en acidité sulfurique variable. Les résultats obtenus, étant pratiquement identiques, il nous suffira de donner le détail de quelques expériences.

Essai calorimétrique. — Dans le Dewar nous introduisons 50 cm³ d'une solution d'eau oxygénée (N = 0,303) pouvant libérer : $3,78.10^{-3}$ mol. O_2.

Dans la burette, une solution de CrO_4K_2 (N = 0,474). Les résultats sont représentés par la courbe (fig. 3) qui montre que la fin de la réaction a lieu lorsqu'on a versé 24 cm³ de CrO_4K_2, soit : $3,80.10^{-3}$ mol. CrO_4K_2. Nous pouvons donc écrire :



$$(1) \qquad CrO_3 + 2H_2O_2 \longrightarrow CrO_5 + 2H_2O$$

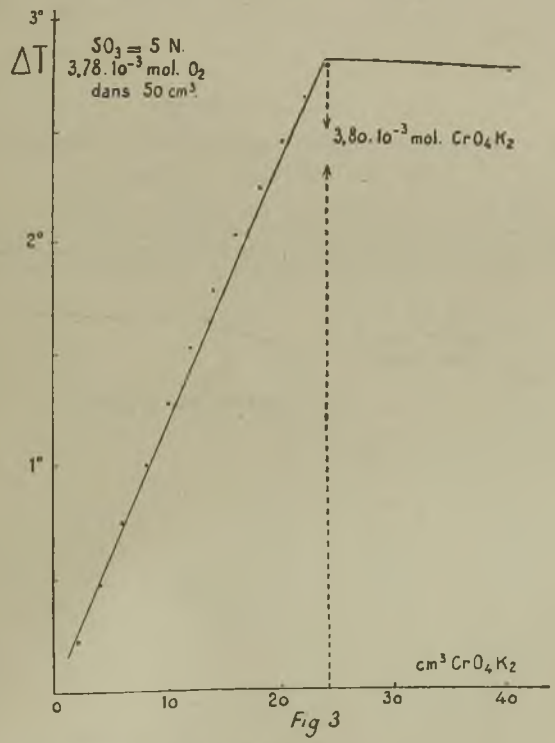


Fig 3

Essai potentiométrique. — SO_3 = 2 N.

Dans le vase à réaction nous mettons $4,35.10^{-4}$ mol. $Cr_2O_7K_2$ contenues dans 30 cm³ de solution.

Dans la burette, une solution d'eau oxygénée (N = 0,35). Les résultats, représentés par la courbe (fig. 4), montrent que la réaction est terminée lorsqu'on a versé 10 cm³ d'eau oxygénée, soit : $8,9.10^{-4}$ mol. O_2. Une molécule $Cr_2O_7K_2$ absorbe donc 4 molécules d'eau oxygénée : ce qui confirme les conclusions que nous avons tirées plus haut des mesures calorimétriques.

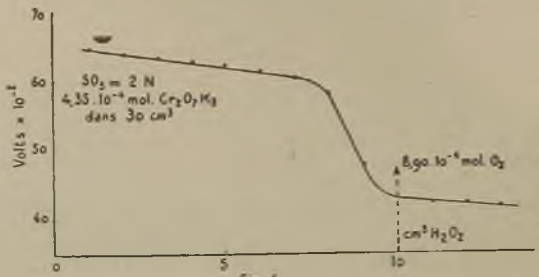


Fig 4

Le composé peroxyde bleu, où entre l'anhydride CrO_3, se détruit suivant la réaction théorique :

$$2\,CrO_3 \longrightarrow Cr_2O_3 + 7/2\,O_2$$

Des mesures de dégagement gazeux, obtenues en faisant réagir sur une certaine quantité de $Cr_2O_7K_2$ une solution d'eau oxygénée contenant assez d'oxygène pour réaliser la réaction (1), nous ont permis de constater qu'il se dégage effectivement 7 atomes d'oxygène par molécule de $Cr_2O_7K_2$.

Nos résultats ne confirment pas ceux obtenus par X. Thiesse (3). D'après lui la réaction d'oxydation doit s'écrire :

$$2\,CrO_3 + H_2O_2 \longrightarrow 2\,CrO_3, H_2O_2$$

Le complexe d'addition se décompose, toujours d'après le même auteur, suivant :

$$2\,CrO_3, H_2O_2 \longrightarrow Cr_2O_3 + 4\,O + H_2O$$

II. *Perchromates bruns.* — Lorsqu'on fait agir l'eau oxygénée sur le bichromate de potassium en solution neutre, on obtient une coloration brun-noirâtre, d'abord très foncée, puis disparaissant peu à peu pour faire place à la coloration jaune du bichromate. En même temps, il y a émission de nombreuses bulles gazeuses.

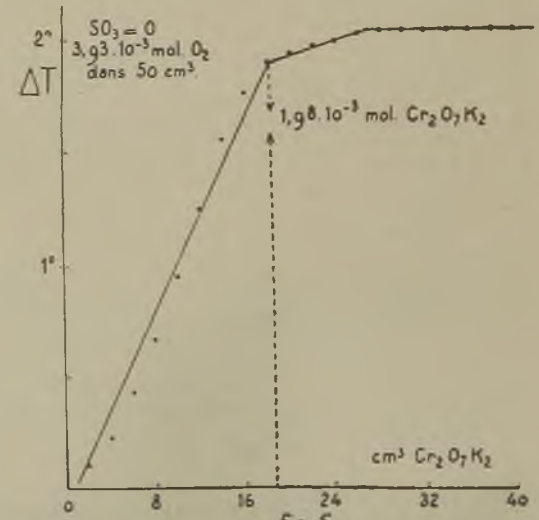


Fig. 5

La différence de couleur semble indiquer *a priori* deux variétés de composés peroxydés. Certains auteurs, par exemple, M. E. Rumpf (2), affirment que le produit bleu est un véritable persel, tandis que le produit brun ne serait qu'un produit d'addition.

Nos essais ne nous permettent pas de faire cette distinction. En solution acide comme en solution neutre, nous trouvons qu'à une molécule de CrO_3 correspondent 2 molécules d'eau oxygénée, ainsi qu'en témoigne l'essai suivant, représenté par la figure 5.

Dans le Dewar on a mis 50 cm³ d'une solution d'eau oxygénée pouvant libérer au total : $3,93.10^{-3}$ mol. O_2.

Dans la burette, une solution de bichromate de potassium contenant 0,11 mol./lit.

La fin de la réaction a lieu après avoir versé 17 cm³, soit : $1,98.10^{-3}$ mol. $Cr_2O_7K_2$. Comme en solution acide, nous avons toujours la réaction théorique.

$$CrO_3 + O_2 \longrightarrow CrO_4$$

La potentiométrie ne nous a pas donné dans ce cas de résultat satisfaisant. Dès l'affusion de réactif le voltmètre dévie, mais on ne trouve la position d'équilibre que lorsqu'il est revenu à sa position initiale. Cela s'explique probablement par le fait qu'en solution neutre on part du bichromate pour y revenir, tandis qu'en solution acide on aboutit au chrome trivalent.

Permolybdates.

En solution acide ou neutre, l'eau oxygénée transforme les molybdates en permolybdates jaunes qui sont beaucoup plus stables que les pervanadates ou les perchromates.

Nous avons utilisé le paramolybdate d'ammonium du commerce que nous avons dissous dans l'eau, à chaud, sans ajouter de l'acide nitrique comme on le fait communément. Le molybdène a été dosé, suivant la technique Denigès (7), par permanganate de potassium après réduction par l'aluminium en milieu sulfurique.

Quelle que soit l'acidité ou la concentration, les courbes obtenues présentent les mêmes singularités. Il nous suffira donc de donner quelques exemples pour asseoir nos conclusions.

Essai calorimétrique. — Acidité : $SO_3 = 5$ N.

Dans le Dewar nous avons 75 cm³ d'une solution d'eau oxygénée pouvant libérer au total : $1,63.10^{-2}$ mol. O_2.

Dans la burette, une solution de paramolybdate contenant 0,506 mol. MoO_3 par litre.

La courbe (fig. 6) montre que la réaction est terminée au point d'abscisse 32 cm³, ce qui correspond à : $1,62.10^{-2}$ mol. MoO_3. La réaction peut donc s'écrire :

$$MoO_3 + 2H_2O_2 \longrightarrow MoO_6 + 2H_2O$$

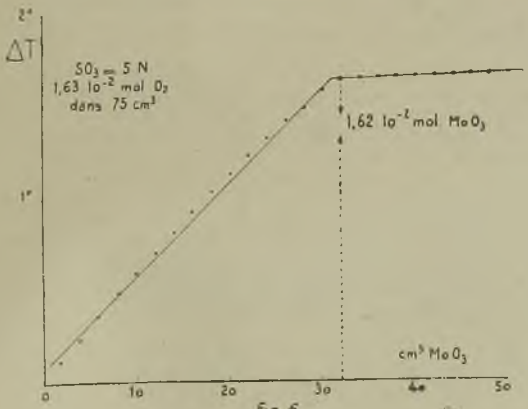


Fig 6

Pissarjewski (8) affirme que la réaction se produit en deux étapes, les deux molécules d'eau oxygénée réagissant l'une après l'autre. Nos essais ne nous permettent pas de confirmer ce point de vue. La première branche de toutes les

courbes que nous avons construites sont sensiblement rectilignes, quel que soit du reste l'ordre dans lequel nous faisons agir les réactifs.

Si en gros nous sommes d'accord avec l'auteur cité plus haut, nous ne le sommes plus du tout avec Mme M. E. Rumpf-Nordmann (9), qui, étudiant le même sujet par une méthode différente de la nôtre, conclut en disant : « Le persel formé par action de l'eau oxygénée sur le molybdate d'ammonium en solution de *p*H égal ou inférieur à 1, est donc dû à l'action de 2 $Mo_2O_7^{--}$ sur une molécule d'H_2O_2. »

Essai potentiométrique. — La méthode potentiométrique nous a donné les mêmes résultats que les expériences calorimétriques.

Voici, à titre d'exemple, l'essai fait avec l'acidité : $SO_3 = 5$ N. Dans le vase à réaction on a mis 20 cm³ d'une solution de molybdate d'ammonium, soit : $3,84.10^{-3}$ mol. MoO_3.

Dans la burette, une solution d'eau oxygénée (N = 0,64). La courbe représentative (fig. 7) montre que la réaction doit être terminée au 24e cm. On a utilisé alors : $3,84.10^{-3}$ mol. O_2.

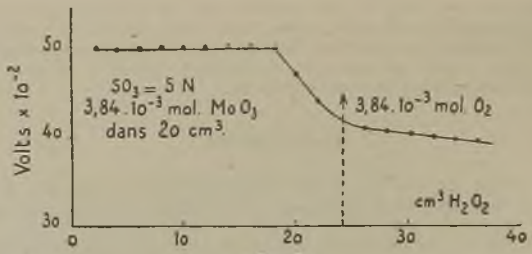


Fig. 7

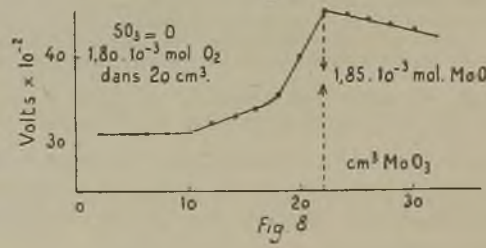


Fig. 8

En solution neutre l'allure des courbes est sensiblement la même et conduit aux mêmes conclusions :

Dans le vase à réaction on a mis 20 cm³ d'une solution d'eau oxygénée, soit : $1,80.10^{-3}$ mol. O_2.

Dans la burette, une solution de molybdate contenant 0,084 mol. MoO_3/lit.

D'après la courbe (fig. 8) on voit que la fin de la réaction se situe vers le 22e cm³, c'est-à-dire lorsqu'on a utilisé $1,85.10^{-3}$ molécules MoO_3.

D'où nous concluons qu'en solution acide ou neutre nous avons toujours la réaction schématique.

$$MoO_3 + O_2 \longrightarrow MoO_6$$

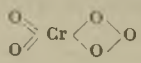
Conclusions.

L'étude des pervanadates, des perchromates et des permolybdates par la mesure du dégagement thermique évolué et par la potentiométrie nous a conduit aux résultats que nous résumons par les réactions suivantes :

$$V_2O_5 + 2H_2O_2 \longrightarrow V_2O_7 + 2H_2O$$
$$CrO_3 + 2H_2O_2 \longrightarrow CrO_5 + 2H_2O$$
$$MoO_3 + 2H_2O_2 \longrightarrow MoO_5 + 2H_2O$$

On peut se demander alors quelle est la valence respective de ces éléments dans leurs composés peroxydés. Sont-ils passés à une valence supérieure par suite de l'oxydation? Le nom de persel ou de peroxyde qu'on leur donne semblerait l'insinuer. Certains auteurs pensent que ces éléments passent à l'état heptavalent. On peut

l'admettre pour le vanadium (V_2O_7), mais c'est difficile pour le chrome et le molybdène qui ne peuvent être qu'hexavalents d'après les formules que nous leur avons attribuées. CrO_3, par exemple, pourrait s'écrire :



Aussi beaucoup ne veulent voir dans ces persels que des complexes d'addition qui pourraient se formuler d'après ce que nous avons vu :

$$V_2O_5, 2H_2O_2;\ CrO_3, 2H_2O_2;\ MoO_3, 2H_2O_2$$

Nos essais ne nous permettent pas de trancher le débat qui, ouvert depuis longtemps, risque de se prolonger encore tant qu'on ne sera pas à même de définir exactement la valence. Citons à ce propos la réflexion de G. Dupont (6) : « La notion de valence due à Kékulé, précise et extraordinairement féconde en ce qui concerne le carbone, restait imprécise pour les autres éléments puisqu'on ne peut attribuer une valence absolument déterminée à chacun de ceux-ci. Le fait tient visiblement à ce qu'il y a plusieurs types de valence que le chimiste confond sous le même vocable.»

(1) Barreswil, *Ann. Chim. et Phys.* (3), 1847, **20**, 364. — (2) M. E. Rumpf, *Ann. Chim.*, 1937, **8**, 456. — (3) X. Thiesse, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 495. — (4) Dutoit et Grobet, *J. Chim. Phys.*, 1921, **19**, 324. — (5) P. Mondain-Monval et R. Paris, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, **5**, 1641. — (6) G. Dupont, *Traité de Chimie organique* (V. Grignard), 1935, **1**, 391. Masson, édit., Paris. — (7) G. Denigès, M. Chelle et A. Labat, *Précis de chimie analytique*, 1930, **1**, 653. Maloine, Paris. — (8) Pissarjewsky, *Z. anorg. Chem.*, 1900, **24**, 115. — (9) M. E. Rumpf-Nordmann, *C. R.*, 1939, **208**, 909. — (10) F. Rivenq, Thèse de doctorat ès sciences physiques, Toulouse, 1942.

(Laboratoire de Chimie minérale
de l'Institut Catholique de Toulouse).

N° 43. — Étude de quelques persels obtenus par action de l'eau oxygénée ; par Fernand RIVENQ (5.6.44).

La formation en solution aqueuse des pertungstates, des pertitanates et des peruranates est étudiée par calorimétrie. Les persels obtenus peuvent être formulés : WO_3, 2 H_2O_2; TiO_2, H_2O_2; UO_3, 2 H_2O_2.

L'eau oxygénée donne avec certains anions des éléments des sous-groupes IV, V, VI et VII de la classification périodique des persels colorés et le plus souvent instables. Dans un mémoire antérieur (3) nous avons étudié les pervanadates, les perchromates et les permolybdates. Dans ce qui suit, nous allons examiner la formation des pertungstates, des pertitanates et des peruranates.

L'isolement de ces composés est très délicat et très problématique du fait de leur instabilité. Aussi nous sommes-nous borné à essayer de déceler leur formation en solution, au moyen d'une méthode calorimétrique simplifiée dont nous avons exposé ailleurs le principe et la marche (3). Il nous suffira donc de rappeler brièvement notre manière d'opérer.

Le calorimètre consiste essentiellement en un vase Dewar dans lequel plonge un thermomètre au 1/50 et un agitateur mécanique. Toutes les deux minutes on verse 1 ou 2 cm³ de réactif A, contenu dans une burette, dans un certain volume de substance réactante B, introduite dans le Dewar. En même temps on note le degré de température marqué par le thermomètre.

Pour traduire graphiquement les résultats, on porte en ordonnées les variations de température (Δ T) et en abscisses les cm³ de réactif A. On obtient ainsi une courbe présentant en général un ou plusieurs points anguleux qui permettent de situer assez exactement la fin des réactions successives.

Pertungstates.

Lorsqu'on ait réagir l'eau oxygénée sur une solution de tungstate alcalin, on observe une faible coloration jaune assez stable. Il faut opérer avec une solution neutre, car la réaction n'a pas lieu en milieu basique et en solution acide on précipite l'acide tungstique insoluble dans un excès de réactif.

La solution de tungstate alcalin est obtenue en dissolvant dans l'eau le sel pur WO_4Na_2. Le tungstène est dosé par le chlorhydrate de benzidine. Le précipité de tungstate de benzidine calciné donne l'anhydride tungstique WO_3. L'eau oxygénée est dosée par le permanganate.

A titre d'exemple, voici le détail de l'un des essais effectués : dans le Dewar on a introduit 50 cm³ d'une solution d'eau oxygénée (N = 0,90) contenant $1,12.10^{-2}$ mol O_2.

Dans la burette, on met une solution de WO_4Na_2 titrant 0,301 mol-lit.

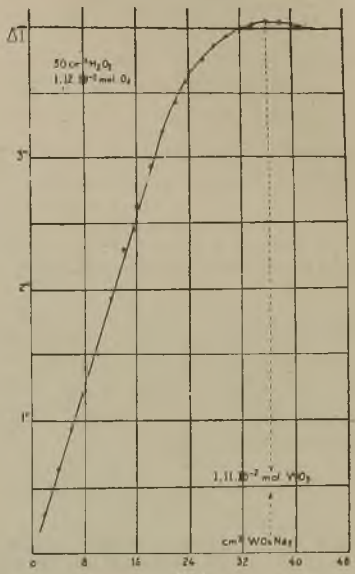


Fig 1

Les résultats sont représentés par la courbe de la figure 1. Le dégagement calorifique est très régulier et la fin de la réaction doit se produire vers le 36e cm³. On a utilisé alors $1,11.10^{-2}$ molécules WO_3. La réaction théorique peut donc s'écrire :

$$WO_3 + O_2 \longrightarrow WO_4 \quad \text{ou bien} \quad WO_3 + 2H_2O_2 \longrightarrow WO_4 + 2H_2O$$

Le pertungstate jaune est donc formé par action de 2 molécules d'H_2O_2 sur une molécule de WO_4Na_2 et il correspond à l'acide WO_4H_2.

Il faut noter ici que l'ordre dans lequel on utilise les réactifs n'est pas indifférent. Dans l'exemple cité plus haut, on verse le tungstate dans l'eau oxygénée. En opérant dans l'ordre inverse, on obtient un dégagement calorifique régulier qui pratiquement ne s'arrête jamais.

Pertitanates.

L'eau oxygénée réagissant sur une solution acide de titane tétravalent donne une coloration qui va du jaune au rouge foncé suivant la concentration en titane. Le phénomène est bien connu et utilisé pour le dosage colorimétrique du titane.

Nous avons utilisé soit Cl_4Ti, soit $(SO_4)_2Ti$ en solution chlorhydrique. Ces solutions, qui sont jaunes lorsqu'elles sont concentrées, deviennent incolores par dilution. Nous faisons agir l'eau oxygénée sur la solution incolore. Le titane y est dosé soit par l'ammoniaque, soit par le cupferron. Le précipité calciné laisse dans les deux cas TiO_2.

Les résultats, obtenus par action de l'eau oxygénée, sont identiques que l'on parte du chlorure ou du sulfate de titane. Il nous suffira donc de donner le détail d'une seule expérience.

Nous partons d'une solution contenant 0,233 molécules de Cl_4Ti et 250 cm³ de ClH concentré par litre. On introduit dans le Dewar 100 cm³ de cette solution, ce qui représente : $2,33.10^{-2}$ mol. de Cl_4Ti.

Dans la burette, on met de l'eau oxygénée (N = 1,76). Les résultats sont représentés par la courbe de la figure 2. La fin de la réaction a lieu manifestement vers le 24e cm³, ce qui correspond à $2,12.10^{-2}$ atomes d'oxygène. Les pertitanates se forment donc par action d'une molécule d'eau oxygénée sur une molécule de Cl_4Ti. La réaction peut donc se formuler ainsi :

$$Cl_4Ti + H_2O_2 \longrightarrow (Cl_4TiO_2)H_2 \quad \text{ou bien} \quad TiO_2 + H_2O_2 \longrightarrow TiO_3 + H_2O$$

Nos résultats relatifs soit aux pertitanates, soit aux pertungstates, concordent avec ceux obtenus par une voie différente par M. E. Rump (1) (2).

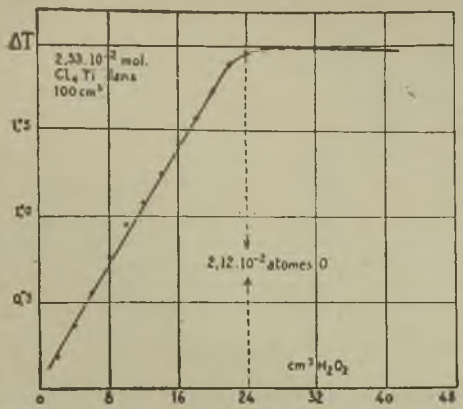


Fig. 2

Peruranates.

Les solutions neutres ou légèrement acides de sels d'uranyle donnent avec l'eau oxygénée un précipité blanc-jaunâtre de peroxyde d'uranium hydraté : UO_4, 2 H_2O. En solution trop acide, l'eau oxygénée n'agit pas et en solution alcaline, la précipitation n'a pas lieu par suite de la formation de peruranates solubles.

Nous partons d'une solution neutre de nitrate d'uranyle $(NO_3)_2UO_2$. L'uranium est dosé en le précipitant par l'ammoniaque à l'état d'uranate d'ammonium. La calcination du précipité donne l'oxyde vert U_3O_8.

A titre d'exemple donnons le détail d'une expérience calorimétrique : dans le Dewar, on a mis 100 cm³ d'une solution de $(NO_3)_2UO_2$ contenant $2,37.10^{-2}$ molécules. Dans la burette se trouve de l'eau oxygénée (N = 2,52).

Les résultats sont représentés par la courbe de la figure 3.

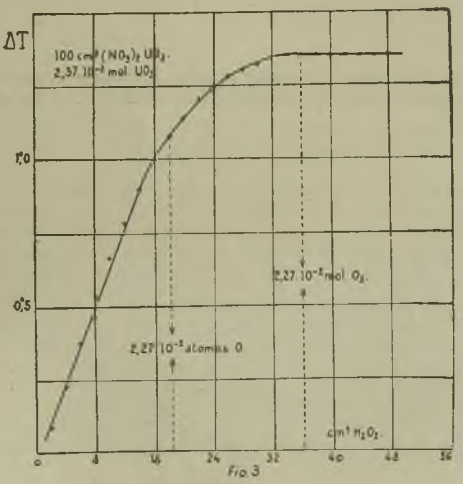


Fig. 3

La fin de la réaction semble avoir lieu vers le 36ᵉ cm³. On a utilisé alors $2,27.10^{-2}$ mol. O_2. On aurait donc la réaction théorique :

$$UO_2 + O_2 \longrightarrow UO_4$$

ce qui semblerait contredire tout ce qu'on sait déjà sur ce peroxyde qui est unanimement formulé UO_4. Mais en examinant la courbe de plus près, on voit que jusque vers le 18e cm³ la courbe est une droite accusant un dégagement calorifique très régulier. On a alors utilisé $2{,}27.10^{-2}$ atomes d'oxygène. La première réaction serait donc bien

$$UO_3 + O \longrightarrow UO_4$$

Le dégagement calorifique qui suit est bien moins important et va en diminuant en tendant vers zéro. Cette deuxième réaction ne serait peut-être qu'une simple association complexe : UO_4, H_2O_2.

La réaction globale serait donc :

$$UO_3 + 2H_2O_2 \longrightarrow UO_4, H_2O_2 + H_2O$$

Il eut été intéressant de confirmer ces expériences calorimétriques par des mesures potentiométriques effectuées dans les mêmes conditions, comme nous l'avons fait antérieurement (3) pour les pervanadates, les perchromates et les permolybdates. Mais dans le cas présent nos essais ont été vains. Les variations de potentiel au cours de l'oxydation sont insignifiantes.

Conclusion.

L'étude des pertungstates, des pertitanates et des peruranates par la mesure du dégagement calorifique nous permet d'écrire les réactions théoriques suivantes :

$$WO_3 + 2H_2O_2 \longrightarrow WO_5 + 2H_2O$$
$$TiO_2 + H_2O_2 \longrightarrow TiO_3 + H_2O$$
$$UO_3 + 2H_2O_2 \longrightarrow UO_4, H_2O_2 + H_2O$$

Ici la question se pose de savoir si l'oxydation par l'eau oxygénée provoque une augmentation de valence. Le nom de « persel » donné à ces composés semblerait l'insinuer. Mais beaucoup refusent d'admettre ce point de vue et considèrent ces persels comme des complexes d'addition qu'il faudrait alors écrire : WO_3, 2 H_2O_2; TiO_2, H_2O_2; UO_3, 2 H_2O_2.

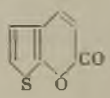
Le débat restera ouvert tant qu'on ne saura pas définir exactement la valence. On commence d'ailleurs à entrevoir qu'il doit y avoir plusieurs types de valence qu'on confond encore sous le même vocable. Peut-être faut-il attribuer la formation des persels à des valences singulières analogues aux valences secondaires invoqué.s dans la formation des complexes suivant la théorie de Werner.

(1) M. E. Rumpf, *C. R.*, 1941, 212, 485. — (2) M. E. Rumpf, *Ann. Chim.*, 1937, 8, 456. — (3) F. Riveno, *Bull. Soc. Chim. France*, 12, 283.

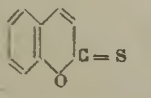
N° 44. — Sur une nouvelle classe de coumarines dérivées du noyau thiophène ; par C. MENTZER et Mlle D. BILLET (2.11.43).

Les auteurs décrivent la synthèse de la diméthyl-4.6 thiophénopyrone-1.2, premier représentant d'une classe de coumarines dérivées du noyau thiophène.

La dénomination de « coumarines » s'applique à un immense groupe de substances appelées aussi benzopyrones et résultant comme ce nom l'indique de la juxtaposition d'un noyau benzénique et d'un cycle α-pyronique. Plusieurs de ces dérivés possèdent un très grand intérêt biologique que des recherches toutes récentes (1) viennent seulement de préciser, mais que Spaeth avait déjà vaguement pressenti dès 1938 (2). Étant donné cet intérêt et sachant d'autre part que le remplacement du noyau benzénique par l'hétérocycle thiophénique peut parfois exalter l'activité biochimique de certains composés sans modifier sensiblement leurs propriétés physico-chimiques, nous avons entrepris la synthèse d'isostères soufrés des coumarines, du type I, afin d'étudier les relations existant entre leur structure chimique et leur activité biologique. En ce qui concerne la nomenclature de telles substances qui forment une classe de corps entièrement nouveaux, nous avons tout d'abord pensé au terme de « thio-coumarines » mais cette appellation sert déjà à désigner les dérivés du type II, dans lesquels un atome d'oxygène du groupement –CO est remplacé par du soufre.



(I)



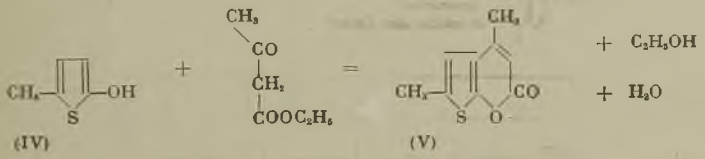
(II)

(III)

Aussi préférons-nous l'expression « thiophéno-pyrones 1.2 » qui évoque tout de suite la juxtaposition des deux noyaux thiophène et α-pyrone * (3).

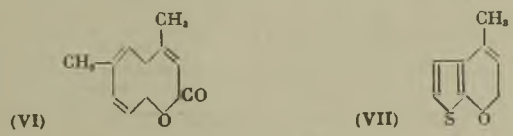
Pour prouver la viabilité de tels corps dont la synthèse pouvait paraître *à priori* très délicate vu la fragilité même du noyau thiophène vis-à-vis de la chaleur et des réactifs énergiques comme l'acide sulfurique concentré, nous avons tout d'abord cherché à y accéder par un procédé présentant un minimum de brutalité. La méthode de synthèse des coumarines due à Pechmann, qui donne d'ordinaire de très bons rendements quand on l'applique à la série aromatique, nous a paru susceptible d'être généralisée également à la série hétérocyclique. Elle consiste à traiter à froid un phénol par un ester cétonique en présence d'acide sulfurique. Le phénol ordinaire réagit très mal dans ces conditions (4), mais la présence d'un substituant sur le noyau aromatique favorise énormément la condensation, si bien que les crésols (méta et para) (5) et l'ester mono-méthylique de la résorcine (6) donnent naissance aux coumarines correspondantes avec un rendement presque quantitatif. En admettant que ces données s'appliquent également à la série du thiophène, nous pouvions prévoir que la généralisation de la réaction de Pechmann à cette série serait plus facile à étudier en partant d'un thiénol substitué. Dans le présent travail nous avons utilisé comme matière première le thioténol (IV) dont la préparation est bien connue (7) et qui, tout en réagissant dans certaines conditions sous forme cétonique (8) se comporte le plus souvent comme un véritable phénol (9) et peut être considéré comme l'isostère du *p*-crésol (un groupement — CH = CH — de ce dernier étant remplacé par un atome de soufre).

Comme nous l'avions prévu, la réaction s'est effectuée d'une façon normale conformément à l'équation suivante :

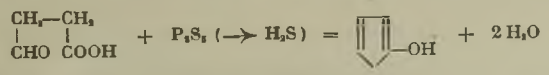


La diméthyl 4.6-thiophéno-pyrone-1.2 (V) que nous avons ainsi obtenue malheureusement avec un faible rendement, se présente après recristallisation dans l'alcool dilué, sous forme d'aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Le corps émet une odeur très agréable de foin coupé. D'autre part, et conformément aux lois de l'isostérie, son point de fusion (142°) est très voisin de celui de la diméthyl-4.6 coumarine (VI), substance connue (F. 150°) que nous avons préparée à titre comparatif et dont l'odeur est d'ailleurs moins prononcée.

Des essais effectués en vue d'obtenir de même la méthyl-4 thiophénopyrone-1.2 (VII) n'ont encore abouti à aucun résultat. Le thiénol non substitué (VIII)



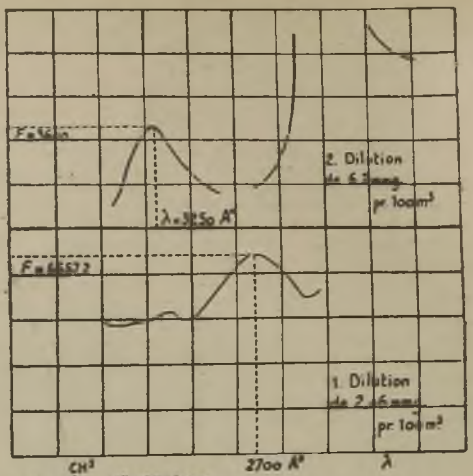
dont nous avions besoin comme matière première et qui était jusqu'ici inconnu, a pu être obtenu par action de P_2S_5 sur l'acide β-formylpropionique selon la réaction :



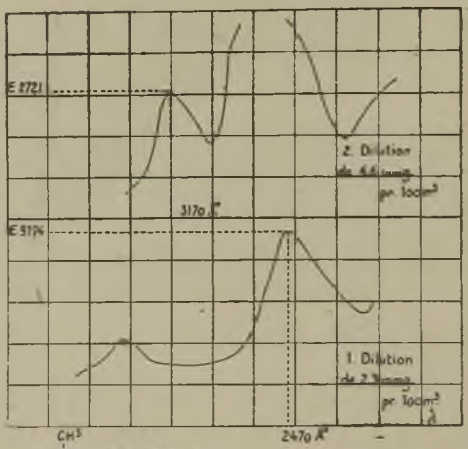
(VIII)

Malheureusement cette synthèse est très laborieuse et vu le faible rendement et la pénurie actuelle en matières premières, la quantité de thiénol dont nous disposions en fin de compte ne nous a pas permis d'obtenir la thiophéno-pyrone cherchée sous forme cristallisée. D'autres dérivés de ce groupe sont encore en préparation.

(*) Notons à ce sujet qu'une substance préparée par Steinkopf et Lutzkendorf (*Ann.*, 1914, 403, 45) et résultant de la juxtaposition de deux hétérocycles, l'un thiophénique et l'autre pyridinique, a été de même appelée « thiophéno-pyridine » par ces auteurs (formule III).



diméthyl 4.6 coumarine en solution dans l'alcool



diméthyl 4.6 thiophénopyrone en solution dans l'alcool.

Partie expérimentale.

Acide lévulique. — L'hydrolyse de l'amidon suivant le procédé mentionné dans *Organic Synthesis* (10) ne donnant que de faibles rendements en acide lévulique, nous avons préparé cette substance par une méthode entièrement synthétique (11) consistant à condenser le monochloracétate d'éthyle avec l'acétylacétate d'éthyle sodé; l'acétylsuccinate d'éthyle obtenu est décarboxylé par action de ClH à chaud et conduit ainsi directement à l'acide lévulique.

Le mode opératoire suivant nous a donné les meilleurs résultats :

Dans une solution de 10,9 g de Na dans 175 cm³ d'alcool absolu, introduire 65 g d'acétylacétate d'éthyle; chasser l'alcool sous vide, bien pulvériser le résidu sec et l'additionner aussitôt de 62 g de chloracétate d'éthyle dissous dans son poids de benzène. Chauffer 2 heures au bain-marie au reflux puis chasser le benzène au bain d'huile. Le résidu est versé sur eau glacée et l'acétylsuccinate qui se sépare

est extrait à l'éther. Après lavage, dessication et évaporation du solvant, le résidu est rectifié sous vide.

Eb_{16} : 145°. Rendement en produit pur : 65 g.

65 cm³ d'acétylsuccinate d'éthyle ainsi obtenus sont additionnés de 130 cm³ d'acide chlorhydrique dilué (17 0/0 en ClH) et portés à l'ébullition, au reflux, jusqu'à cessation du dégagement de CO_2. Le mélange est ensuite rectifié sous vide.

E (18 mm) = 145°-150°. Rendement 25 g.

Thiolenol : se prépare par la méthode de Kues et Paal (7) en opérant de préférence de la façon suivante : on triture dans un mortier 25 g d'acide lévulique et 16,6 de P_2S_5. La masse homogène est introduite dans un ballon relié à un réfrigérant descendant et chauffée progressivement avec une toute petite flamme. Quand, après quelques minutes, la réaction se déclenche brutalement, on arrête tout chauffage, le thioténol brut distille et après deux rectifications il bout sous 18 mm entre 97° et 105°. Rendement : 3,5 g.

Diméthyl-4.6 thiophénopyrone-1.2, ($C_6H_8O_2S$). Un mélange de 3,5 g. de thioténol, et de 2,7 g d'acétylacétate d'éthyle refroidi avec de la glace et agité énergiquement est additionné goutte à goutte de 3,5 cm³ d'acide sulfurique concentré. Le tout est ensuite abandonné 4 jours à la température ordinaire, puis versé sur glace. La masse caoutchouteuse qui précipite est séparée au mieux du liquide surnageant, puis additionnée de quelques centimètres cubes d'alcool absolu qui favorise la cristallisation; une deuxième recristallisation dans l'alcool dilué permet d'obtenir de fines aiguilles blanches fondant à 141°. Rendement 0 g. 30 en produit pur.

Analyse:
S Trouvé 17,34 Calculé 17,77

Absorption ultraviolette : maxima à 2470 Å et à 3170 Å.

Acide β-formylpropionique. — Jusqu'ici ce corps ne pouvait être obtenu qu'en très petites quantités à la fois par chauffage du formylsuccinate d'éthyle avec un excès d'eau en tube scellé à 130° pendant 2 heures (12). Partant de ce procédé, nous sommes arrivés, après quelques essais, à élaborer la technique suivante, qui permet de décarboxyler des quantités relativement importantes de matière première. 50 g de formylsuccinate d'éthyle (E_{16} : 130°-140°) préparé selon Wislicenus, Boklen et Reuthe (13) sont introduits dans un erlenmeyer de 1.000 cm³ et recouverts de 250 cm³ d'eau distillée. Le mélange est agité énergiquement puis chauffé pendant 3 heures à l'autoclave à 125°. L'acide formé est entièrement dissous dans l'eau; on l'épuise longuement à l'éther et, après évaporation de ce solvant, il reste 12 g d'un liquide épais légèrement coloré en jaune, qui est aussitôt transformé en thiénol sans rectification préalable.

Thiénol C_4H_4OS. — 20 g de P_2S_5 sont pulvérisés finement dans un mortier et additionnés de 30 g d'acide β-formyl-propionique. Le mélange est ensuite introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant et chauffé avec une petite flamme; la réaction se passe exactement comme dans le cas du thioténol et on recueille 10 g de distillat coloré en jaune. Le thiénol est extrait à l'aide d'une solution de soude à 4 0/0 (100 cm³) d'où on le reprécipite en fin de compte par acidification avec de l'acide chlorhydrique; l'huile qui se sépare ainsi et qui donne une magnifique coloration bleue-noire avec le perchlorure de fer, est dissoute dans l'éther; la solution obtenue abandonne après évaporation du solvant un liquide visqueux, jaunâtre, à odeur désagréable que nous n'avons pas pu jusqu'ici faire cristalliser. Rendement : 2 g.

E_{16} = 90°-100°. Rendement 2 g.

S Calculé 27,58 S Trouvé 26,72

Un essai de préparation de la méthyl-4 thiophénopyrone-1.2 en partant de 1 g de thénol par la même technique que celle qui a été décrite à propos du dérivé diméthylé, n'a abouti à aucun produit défini.

(1) Stahmann, Huebner et Link, *Journ. of biol. Chem.*, 1941, **138**, 513; Meunier et Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, **25**, 80; R. Kuhn, *Die Chemie*, 1943, **56**, 236; v. Kaulla, *Klin. Wschr.*, 1943, **22**, 205. — (2) Spaeth, *Monatsh. f. Chemie*, 1936, **69**. 114. — (3) Steinkopf et Lutzkendorf, *Ann.*, 1914, **403**, 45. — (4) Pechmann et Duisberg *Berichte*, 1883, **16**, 2127. — (5) Fries et Klostermann, *Ber.*, 1906, **39**, 874. — (6) C. Mentzer et Mlle Urbain, *Expériences inédites*. — (7) Kues et Paal, *Berichte*, 1886, **19**, 551. — (8) Steinkopf et Thormann, *Ann.*, 1939, **540**, 1. — (9) Steinkopf, *Die chemie des Thiophens*, Dresde et Leipzig, 1941. — (10) *Organic. Synthesis IX*, 1929, p. 50. — (11) Conrad, *Berichte*, 1878, **11**, 2177 et Ruhemann, *Soc.*, **71**, p. 330. — (12) Wislicenus, Böklen et Reuthe, *Ann.*, 1908, **353**, p. 363. — (13) *Ibid.*, p. 347.

Laboratoire de Recherches des Établissements Roussel.

N° 45. — Perfectionnement, au point de vue de la sensibilité et de la précision, de la méthode de dosage de petites quantités d'arsenic par les papiers réactifs; par M. Alain BERTON (22.2.44).

Nous avons été amenés à doser des petites quantités d'arsenic, de l'ordre de 1 à 20 γ (γ = 0,001 mg).

La méthode la plus sensible, la plus rapide, et en même temps la plus commode, consiste, on le sait, à produire avec l'hydrogène arsénié gazeux, obtenu par réduction des composés arsenicaux, des taches colorées sur des papiers réactifs.

On emploie principalement des papiers au chlorure mercurique (méthode perfectionnée par Cribier) (1) ou des papiers au nitrate d'argent (2). L'hydrogène arsénié, mélangé à l'hydrogène ayant servi de réducteur à l'état naissant, par action de l'acide sulfurique sur le zinc, passe le long des deux faces d'une bandelette du papier réactif contenu dans un tube. On juge de la quantité d'arsenic par la longueur des taches comparées à une gamme-étalon.

D'autres auteurs reçoivent le courant gazeux perpendiculairement au papier : les taches sont alors circulaires et le dosage se fait par comparaison d'intensités (2).

Nous avons préféré la première méthode comme étant la moins sujette aux erreurs d'appréciation subjectives d'intensités de couleur. Elle est fidèle à $\pm 2\ y$, cette erreur pouvant atteindre $\pm 5\ y$ pour des taches longues correspondant à des doses d'arsenic plus grandes que 50 y.

Pour des quantités d'arsenic comprises entre 1 et 20 y, l'erreur relative est donc de l'ordre de 10 0/0. Nous avons essayé d'abaisser cette erreur en rendant la méthode plus sensible. Ce perfectionnement présente de l'intérêt en toxicologie. La prise d'essai en est d'autant réduite et les opérations chimiques préliminaires, comme par exemple la minéralisation des substances organiques, sont facilitées.

Truffert (3) a augmenté la sensibilité en employant du papier photographique à noircissement direct (type papier au citrate d'argent). Ainsi, pour 10 γ, la longueur de la tache est de 52 mm, alors qu'elle n'atteint que 15 mm pour des papiers au chlorure mercurique ou au nitrate d'argent (1) et (2). L'allongement important de la tache s'explique par le fait qu'il n'y a qu'une des faces du papier qui soit impressionnée et aussi parce que l'hydrogène arsénié n'agit que superficiellement sur la couche sensible lisse et non en profondeur, comme c'est le cas pour les papiers poreux.

Nous avons pensé utiliser la méthode de Truffert, mais on ne trouve plus maintenant, dans le commerce, des papiers à noircissement direct. Nous nous sommes donc efforcés de mettre au point une autre méthode aussi sensible que celle au papier photographique.

Sur quels facteurs peut-on agir pour augmenter la longueur des taches?

Celle-ci dépend de la quantité d'hydrogène arsénié ou mieux du débit de son courant (temps de contact entre H_3As et la surface active de papier). Mais elle dépend aussi de la quantité d'hydrogène arsénié qui peut être fixée par unité de surface. Plus la bandelette de papier sera étroite, plus la tache sera longue. D'autre part, plus le réactif sera dilué, plus il faudra de papier pour retenir une même quantité d'hydrogène arsénié.

Nous avons donc, d'une part, étudié l'*influence de la largeur des bandelettes de papier réactif* sur la longueur des taches. Les différents auteurs utilisent généralement des bandelettes de 5 mm de large. Cette valeur ne peut être réduite à moins de 1 mm pour des raisons d'ordre pratique : on ne pourrait en effet découper commodément dans une feuille de papier une bandelette plus étroite et celle-ci serait trop fragile.

L'emploi d'un fil de coton très fin, à la place de la bandelette de papier, nous a donné des résultats très intéressants que nous publierons ultérieurement.

Les variations de la longueur des taches avec la diminution de la largeur des bandelettes de papier ne suivent pas une loi linéaire (voir courbe n° 1). Les allongements obtenus sont intéressants pour des largeurs de 2 mm et de 1 mm.

Nous avons, d'autre part, étudié l'*influence de la dilution du réactif*, soit Cl_2Hg, soit NO_3Ag, sur la longueur des taches.

Celle-ci varie peu pour des concentrations comprises entre 5 g et 2 g 0/0 de chlorure-mercurique (*). L'allongement ne devient notable que pour des dilutions plus grandes. On est naturellement limité dans ces dernières par le fait que les taches doivent être suffisamment visibles. Cette limite est de 0,5 g de Cl_2Hg 0/0 et de 0,2 g de NO_3Ag 0/0, environ.

(*) Suivant ce procédé, et en utilisant un appareil semblable à celui de Truffert, nous avons obtenu des résultats intéressants avec des bandelettes de papier à dessin « activées » sur une face par du nitrate d'argent et imperméabilisées sur l'autre par de la paraffine.

(*) Ces concentrations représentent la quantité de réactif par 100 g de la solution dans laquelle ont été trempés les papiers (voir la technique p. 6).

Les différents auteurs emploient des solutions à 5 g 0/0.

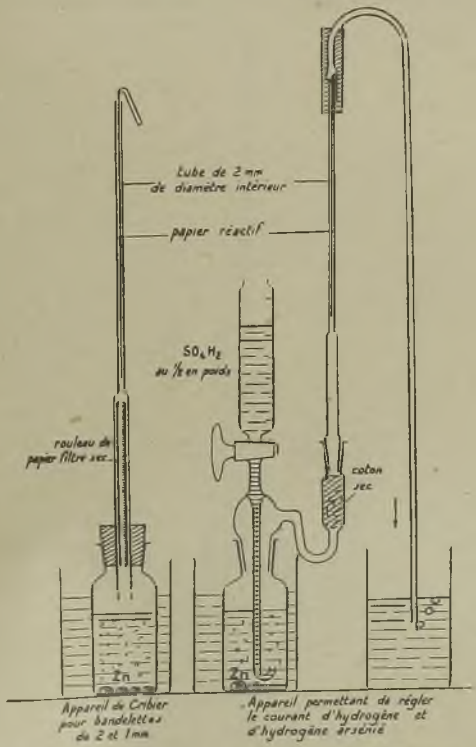
Les extrémités des taches sont plus nettement définies pour les papiers au chlorure mercurique, toutes choses égales par ailleurs. Nous avons donc choisi ce dernier sel qui possède, en plus, l'avantage sur le nitrate d'argent d'être bien moins sensible à la lumière (*).

En employant la méthode de Cribier, qui consiste à mettre en contact avec le zinc la totalité de l'acide sulfurique nécessaire dans un flacon muni d'un tube à dégagement, l'allongement des taches, obtenu par dilution du réactif, n'offre pas d'avantage au point de vue de la précision finale. La limite des taches est en effet trop sensible aux variations de débit gazeux qui peuvent se produire pour une méthode où le dégagement d'hydrogène arsénié et d'hydrogène est rapide.

Il est préférable alors, si l'on s'en tient à l'appareil de Cribier, d'utiliser un papier réactif fixant le plus rapidement possible l'hydrogène arsénié; ce qui est le cas pour des bandelettes imprégnées de chlorure mercurique à 5 g 0/0. L'allongement des taches est obtenu par diminution de la largeur des bandes de papier.

Pour atteindre tous les avantages qu'offre l'allongement des taches par dilution du réactif, *il est nécessaire de régulariser le courant gazeux comme dans la technique de l'appareil de Marsh.* Les résultats obtenus de cette façon sont les plus précis et les plus fidèles. Le courant gazeux est réglé à une vitesse de dégagement de 1 bulle à la seconde environ, cette vitesse pouvant atteindre 90 bulles à la minute sans influencer sensiblement la longueur des taches.

L'appareil utilisé à cet effet consiste en un flacon possédant un entonnoir à robinet par où l'acide sulfurique peut être introduit goutte à goutte; un deuxième tube sert au dégagement des gaz. Ceux-ci, après avoir léché les faces de la bandelette de papier réactif, se trouvent dirigés, par un tube coudé, dans un récipient rempli d'eau. On peut alors mesurer la vitesse du courant gazeux en comptant le nombre de bulles se dégageant par minute. Nous avons préféré cet appareil à celui de Truffert utilisant un tube à boules placé avant le papier réactif :



(*) Néanmoins nous verrons ultérieurement que les papiers au nitrate d'argent permettent de doser de plus petites quantités d'arsenic; leur emploi est nécessaire pour des doses comprises entre 0,1 et 1 γ.

une certaine quantité d'hydrogène arsénié peut être en effet retenue par le liquide se trouvant dans les boules.

Avec un papier réactif obtenu avec une solution aqueuse de chlorure mercurique à 1 g 0/0 et des bandelettes de 1 mm de large, nous avons pu ainsi doser des quantités d'arsenic comprises entre 1 et 20 γ à ± 0,5 γ près, soit une erreur relative de 2,5 0/0. La précision a donc été améliorée par rapport à celle que nous avons indiquée précédemment pour la méthode classique de Cribier.

Technique et appareils.

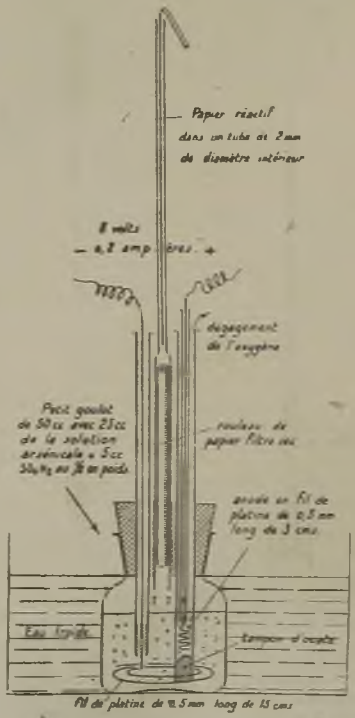
Le papier réactif a été préparé avec du papier à dessin épais de 0,25 mm provenant d'un carnet à croquis n° 1030 Canson et Montgolfier. Chaque feuille, d'un format de 21 × 14 cm, pesant 2,65 g, a été coupée en deux moitiés suivant sa longueur.

Celle-ci ont été plongées dans une solution de chlorure mercurique ou de nitrate d'argent de concentration déterminée, pendant 10 minutes, à la température ambiante, soit 20° environ.

Ces papiers ont été ensuite tamponnés avec des feuilles de papier-filtre jusqu'à ce qu'on ne voie plus de plages liquides brillantes à leur surface; puis ils ont été mis à sécher à l'abri de la lumière intense en les pendant à un cordeau à l'aide d'une épingle. En suivant cette manière d'opérer, nous avons toujours eu une imprégnation homogène du papier en réactif.

Les bandelettes de papier sont coupées à l'aide d'une lame de rasoir et d'une règle; leur largeur étant indiquée par des repères faits à l'avance avec une plume fine; leur longueur peut atteindre 20 cm dans le cas du dosage de quantité d'arsenic allant jusqu'à 50 γ.

Appareils. — Les croquis donnés ci-dessous indiquent avec suffisamment de clarté la forme des appareils pour qu'il ne soit pas nécessaire de les décrire.



Appareil à réduction électrolytique pour le dosage de petites quantités d'arsenic

(*) Pour des quantités plus grandes que 20 γ, il est nécessaire d'employer des bandelettes de papier-réactif plus longues (de 20 cm par exemple).

Dans le cas de l'appareil à zinc et acide sulfurique, on pèse 8 g de zinc en pastilles (procédé Bertrand), vendu dans le commerce pour le dosage de l'arsenic. Ce zinc est « activé » en le laissent 10 minutes dans 30 cm³ d'une solution aqueuse contenant 10 gouttes de sulfate de cuivre à 1 0/0. On agite de temps en temps pour rendre homogène la solution. On lave ensuite le zinc, ainsi activé, plusieurs fois à l'eau distillée; puis on le verse dans la solution arsenicale (*) à doser, qui doit être neutre et qui a été préalablement amenée à 35 cm³, avec de l'eau pure, dans le flacon de l'appareil à dégagement.

Le papier réactif étant en place, ainsi que le tampon de coton sec devant arrêter les particules liquides entraînées par les gaz, on verse, à l'aide de l'entonnoir, de l'acide sulfurique au 1/2 en poids, en quantité suffisante pour que le dégagement gazeux se fasse à la vitesse de 1 bulle à la seconde environ (tube coudé à dégagement de 2 mm de diamètre). Quand le dégagement se ralentit, on ajoute de nouveau de l'acide sulfurique jusqu'à atteindre la vitesse de dégagement initiale. On répète ces opérations jusqu'à ce que la tache ait atteint sa longueur maximum. Il suffit généralement de 10 cm³ d'acide sulfurique au 1/2 en poids. L'expérience dure une demi-heure environ pour des quantités d'arsenic comprises entre 5 et 50 γ et 1 heure pour des quantités plus petites.

La bandelette de papier réactif est alors virée et fixée dans une solution d'iodure de potassium à 10 0/0 suivant le procédé indiqué par Cribier; puis elle est lavée et séchée.

Avant de donner les résultats numériques de nos essais, nous devons faire remarquer que la longueur des taches dépend non seulement de la dilution du réactif et de la largeur des bandelettes de papier, mais aussi, comme nous l'avons dit, du débit partiel de l'hydrogène arsénié. Or, ce débit est, d'une part, lié à la quantité de H_3As libéré dans les conditions de l'expérience et, d'autre part, au débit partiel de l'hydrogène, dégagé en même temps, et qui entraîne le gaz arsénié.

La quantité d'hydrogène arsénié libéré dépend de « l'activité » du zinc et des conditions de l'expérience : température et nature des substances composant la solution aqueuse dans laquelle se fait la réduction par l'hydrogène naissant (acide sulfurique, sulfate de zinc formé et sels provenant de la liqueur examinée, par exemple, urine minéralisée). N'oublions pas, en effet, que l'hydrogène arsénié est partiellement soluble dans les solutions aqueuses et que, par suite, une certaine quantité de ce gaz peut être retenue dans la liqueur, malgré le brassage produit par les bulles d'hydrogène.

Certaines substances peuvent, d'autre part, diminuer « l'activité » du zinc, comme d'autres peuvent l'augmenter. Ajoutons que les sels étrangers semblent avoir pour effet de réduire la longueur des taches (Griffon et Buisson).

Le débit de l'hydrogène arsénié ne dépend pas seulement des facteurs précités, mais aussi de la quantité de composés arsénicaux en solution. Les différents chercheurs ont bien noté, en effet, que la longueur et l'intensité des taches atteignent leurs valeurs définitives au bout de 15 minutes pour des quantités d'arsenic supérieures à 10 γ, alors que pour des doses inférieures, ce temps peut atteindre 1 heure.

Le débit partiel de l'hydrogène dépend de la concentration de l'acide sulfurique et de la quantité, ou mieux de la surface du zinc employé, de l'activité de ce dernier et aussi de la section du tube de dégagement.

Pour montrer l'influence de l'activité du zinc, nous donnerons l'exemple d'un zinc vendu commercialement pour les dosages d'arxenic. Ce zinc ne présentait pas le phénomène de passivité en présence d'acide sulfurique et le dégagement d'hydrogène qu'il produisait, dans les conditions habituelles d'un dosage d'arsenic dans l'urine par la méthode de Cribier-Griffon-Guisson, était tellement tumultueux que la mousse formée jaillissait par le tube à dégagement.

D'autre part, en régularisant cette « suractivité » par additions progressives d'acide sulfurique, comme dans la technique de l'appareil de Marsh, la longueur de la tache était deux fois moindre que celle obtenue dans les mêmes conditions avec un zinc plus pur.

Faisons remarquer d'ailleurs, avec Griffon et Buisson, que les longueurs des taches-étalons, obtenues par différents auteurs employant la méthode de Cribier, ne sont pas superposables.

Malgré qu'elle soit à la merci des variations d'un si grand nombre de facteurs, la méthode de dosage de l'arsenic, utilisant des papiers réactifs, garde néanmoins toute sa valeur tant que les comparaisons avec l'échelle-étalon se font dans des conditions aussi identiques que possible : même appareil, même zinc provenant d'un même lot, activation (Pt, Ag ou Cu) de ce zinc conduite de la même façon, même acide sulfurique, même papier réactif, température constante, *solutions étalons ayant autant que possible les mêmes caractéristiques que les solutions étudiées*, par exemple, dans le cas de dosage d'arsenic dans les urines, ayant une composition sensiblement identique à celle d'une solution d'urine normale, après minéralisation;

(*) Dans le cas des substances organiques, cette solution est obtenue à partir des produits de minéralisation de ces dernières. Nous donnerons par la suite notre manière d'opérer.

à cet effet, on prend une urine normale à laquelle on ajoute des quantités connues d'arsenic).

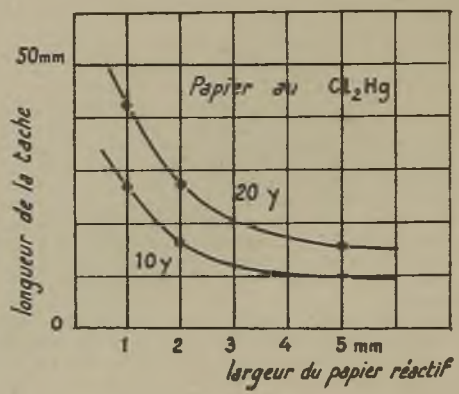
En conséquence, les résultats que nous donnons ne sont valables, d'une façon absolue, que pour nos conditions opératoires propres; mais les résultats de principe — à savoir allongement des taches et sensibilisation de la méthode — restent acquis.

Nous publierons ultérieurement les détails de nos méthodes appliquées au dosage de petites quantités d'arsenic dans les urines, les matières fécales, les cheveux et les ongles.

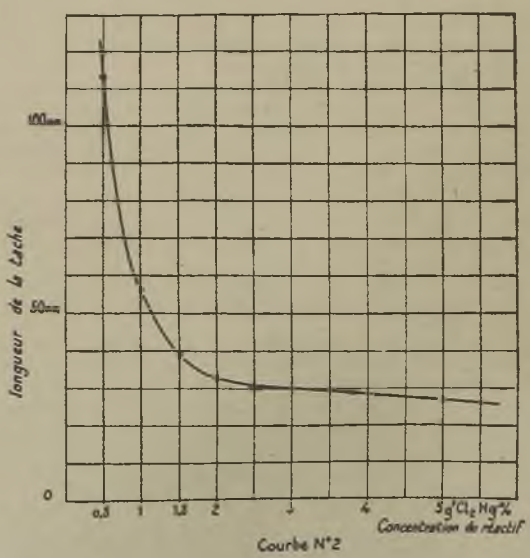
Influence de la largeur des bandelettes de papier-réactif sur la longueur des taches (courbe n° 1):

(Chlorure mercurique 5 g 0/0).

	10 γ	20 γ
Largeur 5 mm	10 mm	14 mm
Largeur 2 mm	16 mm	27,5 mm
Largeur 1 mm	27 mm	42 mm



Courbe N°1.



Courbe N°2

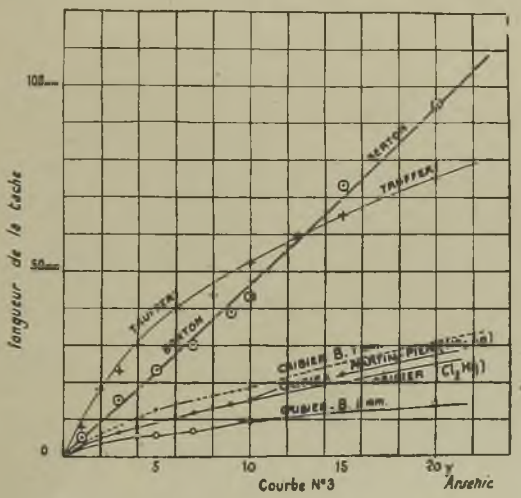
Influence de la dilution du réactif sur la longueur des taches (courbe n° 2) :

(Chlorure mercurique; largeur des bandelettes : 1 mm; zinc P) Cl_2Hg.

	5 γ	10 γ	20 γ
5 g 0/0	13 mm	27 mm	42 mm
2 g 0/0		32 mm	53,5 mm
1,5 g 0/0	22,5 mm	39 mm	61 mm
1,0 g 0/0		56,5 mm	100 mm
0,5 g 0/0	11 mm (1 γ)	113 mm	

Longueur des taches obtenues par différentes méthodes (courbes 3 et 4) :

	20 γ	15 γ	10 γ	5 γ
Berton. Papier au Cl_2Hg 1 g 0/0; 1 mm de large; Zn + SO_4H_2 courant gazeux régularisé.....	96 mm	72,5 mm	43,5 mm	23 mm
Truffert. Papier photographique à noircissement direct; 5 mm de large Zn + SO_4H_2	75 mm	65 mm	52 mm	35 mm
Berton. Papier au Cl_2Hg 1 g 0/0; 1 mm de large; réduction électrolytique	99 mm	70 mm	55 mm	21 mm
Cribier. Papier au Cl_2Hg 5 g 0/0; 5 mm; Zn + SO_4H_2	26 mm	22 mm	15 mm	9 mm
Martin. Papier au NO_3Ag 5 g 0/0; et Pien. 5 mm de large; Zn + SO_4H_2.....	24 mm	20 mm	15 mm	10 mm



Papier au chlorure mercurique 1 g 0/0; 1 mm de large; Zn + SO_4H_2; courant gazeux régularisé (courbe 3) :

20 γ	97–95 mm	96 mm	7 γ.....	30–27 mm	28,5 mm
15 γ	72–73 mm	72,5 mm	5 γ.....	24–22 mm	23 mm
10 γ	44–43 mm	43,5 mm	3 γ.....	14–16 mm	15 mm
9 γ	40–39 mm	39,5 mm	1 γ.....	6– 6 mm	6 mm

Papier au chlorure mercurique 1 g 0/0; 1 mm de large; réduction électrolytique (courbe 4) :

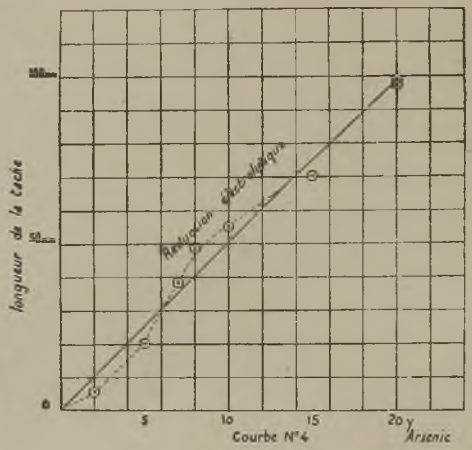
20 γ	101–98 mm	99 mm	8 γ.....	46–52 mm	49 mm
20 γ	98–97 mm	97,5 mm	7 γ.....	38–39 mm	38,5 mm
15 γ	68–72 mm	70 mm	5 γ.....	20–21 mm	20,5 mm
10 γ	54–55 mm	55,5 mm	2 γ.....	5– 5 mm	5 mm

Papier au chlorure mercurique 5 g 0/0; 5 mm de large. Zn + SO_4H_2; méthode de Cribier (courbes 3 et 4):

A. —	1 γ	3,5– 2 mm	2,7 mm
	4 γ	7 – 4 mm	5,5 mm
	5 γ	4 – 7 mm	5,5 mm
	7 γ	5,5– 6 mm	5,7 mm
	10 γ	10,5– 9 mm	9,7 mm
	30 γ	19 –17 mm	17,0 mm
	50 γ	30 –31 mm	30,5 mm

B. —	10 γ	10–10 mm	10 mm
	20 γ	14–14 mm	14 mm
	30 γ	16–15 mm	15,5 mm
	40 γ	20–21 mm	20,5 mm
	50 γ	27–18 mm	22,5 mm
	60 γ	29–21 mm	25 mm
	70 γ	35–31 mm	33 mm
	80 γ	36–33 mm	34,5 mm
	90 γ	38–39 mm	38 mm
	100 γ	40–41 mm	40,5 mm

A. — Comme pour tous nos autres essais : papier à dessin d'un carnet à croquis n° 1030 Canson et Montgolfier; épaisseur 0,25 mm; poids 1 g 100 cm².
B. — Papier Whatman 1932, à grain fid; épaisseur 0,25 mm; poids 2 g 100 cm².



Conclusions. — Nos conclusions pratiques, après nos essais pour rendre plus sensible la méthode de dosage de petites quantités d'arsenic, en utilisant le papier réactif au chlorure mercurique, sont les suivantes :

Si l'on emploie la méthode de Cribier, qui nécessite le minimum de surveillance, il faut simplement réduire la largeur des bandelettes de papier à 2 et même 1 mm, la concentration en chlorure mercurique restant de 5 g 0/0. Dans ces conditions, les résultats obtenus sont fidèles et précis à ± 2 γ près pour des quantités d'arsenic comprises entre 1 et 20 γ.

Si l'on veut faire jouer la dilution du chlorure mercurique imprégnant les bandelettes de papier réactif, pour rendre encore plus sensible la méthode, les taches obtenues sont étalées, mal définies et trop sujettes aux moindres fluctuations du débit gazeux rapide. Il faut alors ralentir et régulariser ce dernier en employant un appareil semblable à celui qui est indiqué dans la méthode classique de Marsh. On atteint ainsi, avec un papier large de 1 mm, à 1 g 0/0 de chlorure mercurique, la sensibilité et la précision maxima : ± 0,5 γ.

Ajoutons que l'on peut aussi employer, dans ce cas, la réduction par l'hydrogène naissant obtenu, non plus par action de l'acide sulfurique sur le zinc, mais par voie électrolytique. Nous avons en effet essayé de nous libérer des différences d'activité du zinc qui existent pour des pastilles provenant de divers lots, en utilisant la méthode de réduction électrolytique indiquée par quelques auteurs (4), à la seule différence qu'au lieu de décomposer par la chaleur, en arsenic métallique, l'hydrogène arsénié, nous l'avons fixé sur un papier au chlorure mercurique.

Les résultats que nous avons obtenus à l'aide de l'appareil dont nous donnons ci-dessus le schéma, se sont révélés fidèles et précis à ± 1 γ près pour des quantités d'arsenic comprises entre 1 et 20 γ. La précision est donc sensiblement la même que dans le cas de la réduction par le zinc et l'acide sulfurique.

Remarquons néanmoins que la méthode est plus compliquée, on doit en effet réduire les arséniates en arsénites par l'anhydride sulfureux qu'il fait éliminer ensuite par ébullition. Les arséniates ne sont pas réduits en hydrogène arsénié par l'hydrogène naissant électrolytique.

En résumé, nous avons rendu plus sensible et plus précise la méthode de dosage

de petites quantités d'arsenic utilisant des papiers au chlorure mercurique ou au nitrate d'argent. Ces sels fixent, on le sait, sous la forme de taches plus ou moins longues, sur des bandelettes de papier réactif, l'hydrogène arsénié produit par réduction des substances arsénicales au moyen du zinc et de l'acide sulfurique.

L'accroissement de la sensibilité et de la précision a été obtenu en allongeant les taches par dilution du réactif et par diminution de la largeur des bandelettes de papier. On a même remplacé ces dernières par un fil de coton très fin.

Pour atteindre les résultats les plus précis, il est nécessaire de régler, comme dans l'appareil de Marsh, à une vitesse donnée, le dégagement d'hydrogène et d'hydrogène arsénié. C'est ainsi que nous avons pu doser, avec un papier de 1 g 0/0 de chlorure mercurique et de 1 mm de large, des quantités d'arsenic comprises entre 1 et 50 γ à ± 0,5 γ près.

Nous avons aussi obtenu des résultats comparables en employant un appareil à réduction électrolytique.

(1) Cribier. Thèse de doctorat en pharmacie. Paris, 1921. — (2) Martin et Pien, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, **47**, 646. — (3) Truffert, *Ann. Fals. Fraudes*, 1938, **31**, 350; *Arch. Mal. Profess.*, 1938, **1**, 221. — (4) Thorpe, *Chem. News*, 1903, **2**, 7; Stubbs, d'après Bruno, *Ann. Fals. Fraudes*, 1918, **11**, 88; Kolslowsky et Penner, *Mikrochem.*, 1936, **19**, 89.

N° 46. — Recherches sur les propriétés des halogénures d'alcoyle en solution. II. Réaction avec les sels d'argent et de mercure en solution aqueuse et dissociation ionique; par M. E. GAND (3.4.44).

La réaction entre l'iodure d'éthyle et le nitrate d'argent en solution aqueuse à la température ordinaire fournit de l'iodure d'argent, du nitrate d'éthyle, de l'acide nitrique et de l'alcool éthylique. Elle est approximativement monomoléculaire et la durée de demi-réaction est de l'ordre de 20 minutes à 18° C. Les sels mercureux et mercuriques — sauf le cyanure et le chlorure mercuriques — réagissent également selon une réaction progressive. L'hypothèse d'une dissociation ionique partielle de l'ester dissous en ions $C_2H_5^+$ et I^-, par passage lent de la covalence à l'électrovalence, rend bien compte des faits observés.

Dans une précédente communication (1) j'ai montré que la réaction en solution aqueuse à la température ordinaire entre les iodures d'alcoyle et les sels d'argent n'était pas une conséquence de l'hydrolyse comme on l'affirme communément. Dans la présente note je me propose de présenter l'étude détaillée de la réaction entre C_2H_5I et NO_3Ag et celle des iodures d'alcoyle avec les sels de mercure, et de montrer comment l'hypothèse d'une dissociation ionique progressive de l'ester dissous rend bien compte de tous les faits observés.

I. *Réaction entre C_2H_5I et NO_3Ag en solution aqueuse à la température ordinaire. Étude qualitative.* — Un excès d'une solution aqueuse de nitrate d'argent est versé dans une solution aqueuse fraîche d'iodure d'éthyle. Le mélange est abandonné à l'obscurité, en flacon bouché, pendant 5 heures, puis il est soumis à une distillation fractionnée. J'obtiens une très petite quantité de nitrate d'éthyle (0,2 cm³ pour un litre de solution saturée de C_2H_5I) et un mélange d'eau et d'alcool. Je n'ai pas trouvé d'oxyde d'éthyle, ni d'acide acétique et j'ai constaté la disparition complète de l'iodure d'éthyle.

Pour la recherche de l'ion nitrique, j'opère avec excès d'iodure d'éthyle. Lorsqu'au bout de quelques heures la mixture ne contient plus de nitrate d'argent, l'excès d'iodure d'éthyle et de nitrate d'éthyle formé sont chassés par ébullition rapide sous vide. La liqueur, filtrée, neutralisée et concentrée a les propriétés de l'ion NO_3.

Donc, en solution aqueuse à la température ordinaire, la réaction entre l'iodure d'éthyle et le nitrate d'argent fournit l'iodure d'argent, le nitrate d'éthyle, l'alcool éthylique et l'acide nitrique.

II. *Étude quantitative.* — Pour éviter les pertes qui peuvent être relativement considérables, j'opère comme suit :

L'iodure d'éthyle est pesé en ampoule scellée. L'ampoule est introduite dans une fiole bouchée à l'émeri contenant une solution aqueuse de nitrate d'argent de volume et de concentration connus et, après bouchage, brisée par une vive agitation. La fiole, qui doit avoir un volume peu supérieur à celui de la solution, est placée à l'obscurité et agitée mécaniquement pendant cinq heures. L'iodure d'argent est dosé par pesée (après destruction du NO_3Ag_2I éventuel) parce que le dosage de l'excès d'argent par la méthode de Volhard présente l'inconvénient de ne pas renseigner sur la destination de l'argent et de l'iode entrés en combinaison. Le nitrate d'éthyle est également dosé par pesée après extraction par distillation et condensation à basse température. Les tableaux I et II donnent quelques résultats d'où l'on peut conclure :

1° En fin de réaction la totalité de l'iode est précipitée à l'état d'iodure d'argent et il n'y a pas de complexe dissimulant une partie de cet halogène;

2° La concentration de l'acide produit est toujours inférieure à la concentration initiale de l'ester. Cependant le rapport acide-ester est peu inférieur à un et d'autant moins que la concentration de l'ester est plus faible et la température plus élevée

3° En fin de réaction, les ions NO_3, du nitrate d'argent utilisé qui ne se retrouvent pas dans l'acide produit, se retrouvent intégralement dans le nitrate d'éthyle.

4° En fin de réaction les concentrations de l'acide et de l'alcool produits sont égales.

III. *Etude cinétique.* — 1° *Réaction libérant l'iode.* — La détermination directe de la concentration initiale de l'ester est impossible à cause de sa grande volatilité et de sa faible solubilité qui interdisent aussi l'emploi de pipettes, burettes, tout débouchage et tout transvasement. La vitesse relativement grande de la réaction ne permet pas de doser l'iode et l'acidité sans avoir au préalable arrêté la réaction à un instant précis. Les erreurs qui peuvent résulter de l'inobservation de ces conditions peuvent dépasser 20 0/0 et rendre illusoire la mesure du coefficient de vitesse. Voici comment j'ai opéré :

La réaction a lieu dans un ballon de 1.200 cm³ placé dans un thermostat. On y introduit la solution d'ester de volume déterminé mais de concentration inconnue. Lorsque l'équilibre thermique est réalisé on ajoute un volume connu d'une solution

TABLEAU I.

Dosage, en fin de réaction, de l'iode précipité et de l'acide libéré par la réaction des iodures d'éthyle et de *n*-propyle sur le nitrate d'argent en solutions aqueuses.

Température (± 0°1)	Nombre de molécules g d'ester au litre	Nombre de molécules g d'iodure d'argent précipité	Acidité produite en ion g au litre	Rapport acide-ester
	1° C_2H_5I			
13° C	0,04860	0,0484	0,04161	0,86
—	0,00600	0,0058	0,00548	0,91
15°	0,01223	0,0121	0,01127	0,92
—	0,00564	0,0056	0,00554	0,98
18°	0,09488	0,0948	0,08052	0,85
—	0,06388	0,0637	0,05564	0,87
—	0,05001	0,0500	0,04432	0,88
—	0,01908	0,0190	0,01719	0,94
20°	0,07310		0,06740	0,92
—	0,05560		0,05154	0,92
—	0,02540		0,02413	0,95
—	0,01705		0,01655	0,97
	2° *n*-C_3H_7I			
18°	0,00581	0,0058	0,00515	0,89
—	0,00482	0,0047	0,00446	0,93

TABLEAU II.

Acide nitrique et nitrate d'éthyle produits par la réaction de l'iodure d'éthyle sur le nitrate d'argent en solution aqueuse à 14° C (± 0°,1).

Nombre de molécules g d'iodure d'éthyle au litre	$a = \frac{\text{ac. nitr.}}{\text{iod. éthyl.}}$	$b = \frac{\text{nitr. éthyl.}}{\text{iod. éthyl.}}$	$a + b$
0,02910	0,843	0,135	0,978
0,03357	0,855	0,132	0,987

titrée de nitrate d'argent, on bouche, agite et note l'heure. Pour procéder aux prélèvements destinés aux dosages successifs on provoque une compression qui refoule dans une capacité jaugée de 50 cm³ une portion de la liqueur. Elle est immédiatement évacuée dans une fiole contenant un volume donné d'une solution titrée d'iodure de potassium qui arrête aussitôt la réaction par précipitation totale d'argent. Les temps sont ainsi connus à une fraction de minute près. On chasse l'ester par ébullition sous vide et on dose ensuite par la méthode de Volhard. On procède à huit prélèvement en 150 minutes. Au bout de cinq heures on en effectue un neuvième dont le dosage permet de calculer la concentration initiale en ester parce qu'à ce moment la réaction est terminée. S'il y a au début excès d'ester le dernier prélèvement est reçu en vase clos dans un excès de nitrate d'argent. On laisse en contact pendant cinq nouvelles heures au bout desquelles on dose comme ci-dessus.

En supposant la réaction monomoléculaire et sans faire aucune hypothèse supplémentaire, c'est-à-dire en prenant $k = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x}$ (a et x étant les concentrations aux temps o et t) on obtient pour ce coefficient des valeurs assez concordantes tandis qu'il n'en est pas de même si l'on suppose la réaction bimoléculaire. En première approximation on peut donc considérer la réaction libérant l'iode comme monomoléculaire et dépourvue d'effets catalytiques. La durée de demi réaction est de l'ordre de 20 minutes à la température ordinaire La réaction est donc pratiquement terminée en 160 minutes. Le coefficient de vitesse varie légèrement avec la concentration initiale de l'ester mais semble indépendant de celle du sel d'argent. Le tableau III donne quelques résultats.

TABLEAU III.

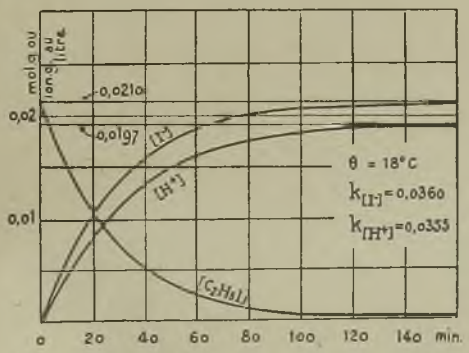
Valeurs du coefficient de vitesse de la réaction libérant l'iode (C_2H_5I et NO_3Ag en solution aqueuse à 18° C.)

Concentrations initiales en molécules g au litre			
en C_2H_5I	en NO_3Ag	Valeurs de k	Temps de demi-réaction en minutes
0,0225	0,0322	0,0369	19
0,01006	0,0570	0,0330	—
0,00770	0,0412	0,0304	—
0,00538	0,0292	0,0290	23,6

2° *Réaction libérant l'acide.* — On opère de même pour déterminer l'acidité. Le dosage est fait par neutralisation. Le coefficient de vitesse est approximativement le même que celui de la réaction libérant l'iode. Exemples :

$k = 0,0304$ pour l'iode et $k' = 0,0291$ pour l'acidité
$\quad\;\; 0,0360$ — $\quad\quad\quad\;\; 0,0355$ —

Au cours de la réaction la concentration des ions hydrogène est constamment inférieure à celle des ions iode. En conséquence, les calculs du coefficient de vitesse de la réaction libérant l'acide ont été faits en prenant comme concentration maximum de l'acidité celle qui est obtenue au bout de cinq heures et qui est inférieure à la concentration initiale de l'iodure d'alcoyle utilisé. L'acidité libérée ensuite provient en effet de l'hydrolyse du nitrate d'éthyle et non de la réaction sur le sel d'argent. L'acidité fournie au cours des cinq premières heures par l'hydrolyse de C_2H_5I et $NO_3C_2H_5$ étant pratiquement nulle, la réaction avec le sel d'argent produit seulement mais intégralement l'acidité obtenue au bout de ce temps.



IV. *Réaction avec les sels de mercure en solution aqueuse.* — J'ai étudié la réaction avec les sels mercureux et mercuriques. Elle se produit facilement à froid avec les iodures de méthyle, d'éthyle et de *n*-propyle. Elle réussit moins bien, surtout dans le cas des sels mercuriques, avec l'iodure de *n*-butyle qui est très peu soluble. Tous les sels mercureux et mercuriques solubles réagissent à l'exception du cyanure mercurique qui ne réagit pas et du chlorure mercurique qui réagit à peine.

Dans tous les cas le précipité commence à apparaître une demi-minute à une minute après le mélange des deux réactifs. Il devient très vite abondant puis se

rassemble en quelques minutes. La vitesse avec laquelle le précipité évolue à partir du moment où il a commencé à se manifester est d'ailleurs plus grande dans le cas des sels mercureux que dans celui des sels mercuriques. De toute façon, le précipité apparaît plus tard que dans les réactions avec les sels d'argent, mais il évolue ensuite beaucoup plus vite. Les divers iodures d'alcoyle donnent dans les solutions mercuriques des précipités ayant même aspect et même coloration rouge vif, très voisine de celle de l'iodure mercurique, mais cependant moins éclatante.

Par contre, les précipités obtenus dans les solutions des sels mercureux diffèrent sensiblement entre eux et surtout ne ressemblent pas au précipité jaune verdâtre que donne l'iodure de potassium. Ils sont jaune orangé plus ou moins foncé selon l'iodure d'alcoyle utilisé. La coloration du précipité et la forme des cristaux sont caractéristiques de l'iodure d'alcoyle. Je me réserve de revenir ultérieurement sur cette question, mais pour le moment, et sans faire aucune hypothèse sur la nature de ces précipités, on peut présumer que les différences proviennent des différences des concentrations initiales et des vitesses des réactions. Il y avait donc intérêt à voir ce que donnerait le mélange progressif d'une solution très étendue de IK et d'une solution étendue d'un sel mercureux.

Effectivement, si l'on verse lentement une solution 0,005 N environ de IK dans une solution 0,1 N de nitrate mercureux on obtient un précipité jaune, légèrement orangé qui ressemble à ceux que donnent les iodures d'alcoyle. Comme dans le cas de ceux-ci le précipité n'apparaît pas immédiatement mais seulement lorsqu'on a versé plusieurs cm^3 et son opacité croît ensuite rapidement. Une solution très étendue de IK ajoutée lentement semble donc réagir exactement comme une solution d'iodure d'alcoyle. On peut également obtenir un précipité progressif et ayant finalement la même coloration jaune orangé en hydrolysant à chaud quelques cristaux de nitrate mercureux dans une solution très étendue d'iodure de potassium. Enfin j'ai observé qu'aucun sel mercureux ou mercurique ne réagit en solution alcoolique.

V. *Hypothèse de l'ionisation des iodures d'alcoyle en solution aqueuse.* — J'ai déjà montré (1) que les faits précédents ne peuvent pas s'expliquer par l'hydrolyse de l'ester dissous, ni par une réaction d'échange entre l'ester et le sel d'argent et que les ions de l'eau participent nécessairement à la réaction. J'ai montré ailleurs (2) qu'aucune des hypothèses, plus ou moins complexes, qui ont été proposées pour expliquer les réactions à sec et en solutions organiques entre les iodures d'alcoyle et les sels d'argent, les éthylates et phénates, l'hyposulfite et le sulfite de sodium, les amines, etc., ne convenaient pas au cas de C_2H_5I et NO_3Ag en solution aqueuse. Par contre, l'hypothèse d'une dissociation ionique progressive de l'ester dissous rend bien compte de tous les faits que j'ai observés.

Supposons que l'iodure d'éthyle s'ionise très faiblement en ions $C_2H_5^+$ et I^- selon l'équilibre :

$$\text{(A)} \qquad C_2H_5I \underset{b}{\overset{a}{\rightleftharpoons}} C_2H_5^+ + I^-$$

Dans une solution aqueuse contenant de l'iodure d'éthyle et du nitrate d'argent, les ions présents sont $C_2H_5^+$, I^-, NO_3^-, Ag^+, H^+ et OH^-. Posons :

$$[C_2H_5^+] \times [I^-] = K_1, \quad [Ag^+] \times [I^-] = K_2, \quad [C_2H_5^+] \times [NO_3^-] = K_3, \quad [C_2H_5^+] \times [OH^-] = K_4$$
$$[H^+] \times [OH^-] = K_5$$

1° Les ions I^- libérés par (A) précipitent dès que K_2 atteint la valeur du produit de solubilité de AgI. (On conçoit que le précipité ne soit pas instantanément visible s'il est d'abord colloïdal.) D'ailleurs, si l'on verse goutte à goutte une solution très étendue de IK, par exemple 0,001 N, dans une solution étendue de NO_3Ag par exemple 0,1 N, on constate qu'il ne se produit d'abord aucun précipité, puis un louche apparaît après une cinquantaine de gouttes et, à partir de ce moment, l'opacité croît progressivement. Les apparences sont donc les mêmes qu'au cours de la réaction entre la même solution de NO_3Ag et une solution de C_2H_5I. J'ai observé en outre que l'iodure d'argent est soluble dans les solutions de nitrate d'argent. Je reviendrai ultérieurement sur ce point;

2° A partir de ce moment la concentration des ions I^- est extrêmement petite puisque celle des ions Ag^- est relativement grande. La réaction (A) reprend libérant des ions $C_2H_5^+$ dont la concentration croît. Le produit de solubilité de l'alcool est extrêmement faible. Il est probable que celui du nitrate d'éthyle est aussi très petit. Les produits K_3 et K_4 atteignent donc rapidement leurs valeurs maxima et à partir de ce moment, il se forme de l'alcool et du nitrate d'éthyle et davantage de celui-là que de celui-ci, car il est vraisemblable que K_3 est plus petit que K_4;

3° Les produits K_1, K_2 et K_4 ont un facteur commun, $C_2H_5^+$ et les produits

K_4 et K_5 ont un autre facteur commun, OH^-. Il est donc possible que les proportions d'alcool et de nitrate d'éthyle varient avec les concentrations initiales;

4° La production d'alcool se faisant au dépens des ions OH^- de l'eau, la liqueur devient acide et la concentration des ions H^+ est constamment égale à celle de l'alcool;

5° La réaction (A) étant monomoléculaire et les autres réactions étant instantanées, l'hypothèse s'accorde avec mes constatations cinétiques qui donnent la constante de vitesse de (A).

6° On comprend pourquoi la production d'acide est aussi, en apparence, une réaction de premier ordre dont le coefficient de vitesse est le même que celui de la réaction libérant l'iode;

7° Enfin, on s'explique pourquoi le cyanure mercurique (qui s'ionise extrêmement peu) ne réagit pas en solution aqueuse et pourquoi le chlorure mercurique (qui s'ionise à peine) réagit mal.

Un seul fait reste obscur : pourquoi la réaction A est-elle lente ? On peut supposer qu'une molécule de C_2H_5I est susceptible de prendre deux formes tautomériques qui seraient en équilibre en solution. Dans l'une, seules existeraient des covalences; dans l'autre, une valence ionique se manifesterait. On peut passer, en effet, insensiblement d'une valence à l'autre par l'éloignement progressif du reste de la molécule d'un ou de plusieurs atomes dont chacun entraîne un doublet d'électrons. Ceci a pour effet de transformer un composé non ionisable en composé ionisable (3).

Dans les iodures d'alcoyle se serait l'atome d'iode qui serait capable de s'éloigner du reste de la molécule en entraînant avec lui un électron supplémentaire. La réaction (A) s'écrirait donc :

$$\text{(B)} \qquad C_2H_5I \text{ non ionisable} \underset{b}{\overset{a}{\rightleftarrows}} (C_2H_5^+)I^- \underset{d}{\overset{c}{\rightleftarrows}} C_2H_5^+ + I^-$$

et se serait la réaction (B, a) qui serait seule lente, la réaction (B, c) étant instantanée comme dans le cas de l'ionisation des sels minéraux.

Je présume que dans une solution aqueuse d'iodure d'éthyle il y a très peu de molécules ionisées, mais qu'après leur disparition il s'en forme de nouvelles grâce à l'existence normale d'un certain nombre de molécules activées en équilibre tautomérique avec les molécules neutres.

Cette hypothèse se rapproche de la théorie de la coordination de M. T. Lowry (4) pour lequel la rupture d'une liaison ne peut se faire que par la conversion d'une covalence en une électrovalence, parce que la stabilité du doublet dépasserait de beaucoup celle de l'octet. Cela aussi bien en chimie organique qu'en chimie minérale, avec la seule différence qu'en chimie organique cette rupture serait difficile et lente. La molécule de C_2H_5I passerait donc de l'état inactif

$$H_3C : \underset{H}{\overset{H}{C}} : \ddot{I} : \quad \text{à l'état activé} \quad CH_3 : \underset{H}{\overset{H}{C}} + : \ddot{I} : \quad \text{ou} \quad (C_2H_5)^+ + I^-$$

avant de réagir sur le sel d'argent ou de mercure. Les recherches exposées ci-dessus ne permettent pas de dire si C_2H_5I est ionisé ou non avant l'introduction du sel; je décrirai ultérieurement d'autres recherches qui ont pour objet de trancher cette question.

(1) E. Gand, *Bull. Soc. Chim.* (5e série), 1944. — (2) E. Gand, *Ann. Fac. Sc. de Marseille* (2e série), 1939, **12**, 133. — (3) A. Tian, Notions fondamentales de Chimie générale et de physico-chimie, p. 95, Masson, Paris, 1935. — (4) M. T. Lowry, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 815, 905.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Marseille.)

N° 47. — Des alcoyl-β-naphtyl-cétones ; par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT (18.4.44).

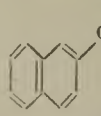
Les auteurs décrivent dans ce mémoire la synthèse et les propriétés physiques et chimiques de toute une série d'alcoyl-β-naphtyl-cétones à chaîne latérale normale non encore décrites dans la littérature. Outre que ce sont des corps fort intéressants par eux-mêmes, ils donnent naissance à un grand nombre de dérivés également nouveaux et serviront dans des synthèses ultérieures.

Si les cétones provenant de la condensation des chlorures d'acides de la série grasse avec le benzène selon Friedel et Crafts sont suffisamment connues jusque

dans les termes supérieurs grâce aux recherches de Krafft (1) et de Claus (2) en particulier, la plupart des combinaisons correspondantes dans la série du naphtalène sont encore inconnues jusqu'ici. Ceci est principalement dû au fait que la condensation du naphtalène avec les chlorures d'acides doit fournir *a priori* 2 isomères pour chaque réaction, selon que le radical acidyle se fixe en position α ou en position β, et ces isomères sont la plupart du temps fort difficiles à séparer. Claus et ses collaborateurs (3) d'une part, Rousset (4) d'autre part, ont montré par exemple que la condensation du chlorure d'acétyle avec le naphtalène en milieu sulfocarbonique fournit un mélange de méthyl-α-naphtyl-cétone et de méthyl-β-naphtyl-cétone que l'on ne peut dédoubler que par cristallisation fractionnée des combinaisons picriques. Rousset a étendu son étude au chlorure de propionyle qui a engendré un mélange d'éthyl-α-naphtyl-cétone et d'éthyl-β-naphtyl-cétone, et au chlorure de butyryle qui a fourni également le couple correspondant d'isomères (Rousset a également fait réagir les chlorures d'isobutyryle et d'isovaléroyle sur le naphtalène, et a abouti aux mêmes conclusions). Depuis ces premiers travaux déjà anciens, un petit nombre d'autres seulement se sont occupés à nouveau des cétones analogues du naphtalène. Ryan et Nolan (5) ont préparé les pentadécyl- et heptadécyl-α-naphtyl-cétones en faisant agir le bromure d'α-naphtylmagnésium sur les amides palmitique et stéarique, le brevet français 693.699 de l'I. G. parle de l'action des chlorures d'acides palmitique et stéarique sur le naphtalène dans le sulfure de carbone en présence de Cl_3Al, mais ne parle pas des caractéristiques des corps obtenus : il s'agissait là de mélanges d'isomères qu'on peut sulfoner et faire servir ainsi comme agents émulsionnants ou décapants. Un peu plus tard, Ralston et Christensen (6) ont préparé les undécyl- et heptadécyl-α-naphtylcétones par action du magnésien de l'α-bromonaphtalène sur les nitriles laurique et stéarique. Seidel et Engelfried (7) font agir le chlorure de l'acide stéarique sur le naphtalène en solution sulfocarbonique en présence de Cl_3Al et obtiennent un mélange des cétones α et β correspondantes qu'ils ont pu dédoubler en corps purs. La même condensation a été effectuée par Mikeska, Smith et Lieber (8) qui eux, n'ont pas isolé les 2 isomères. Enfin, tout récemment, Mac Corkle (9) a fait agir le nitrile stéarique sur le bromure de β-naphtylmagnésium et obtient l'heptadécyl-β-naphtyl-cétone. Voilà les principales recherches qui ont été effectuées jusqu'ici sur les alcoyl-naphtyl-cétones; elles ont été concentrées sur quelques corps seulement, et sur quelques méthodes de synthèse, en laissant toute la série des cétones comprises entre les butyl-naphtyl-cétones et les heptadécyl-naphtyl-cétones entièrement inexplorée.

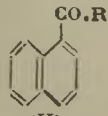
Au cours de nos recherches sur l'empêchement stérique dans les réactions de Pfitzinger, nous avons été amenés à synthétiser précisément toute une série d'alcoyl-naphtyl-cétones. Nous avons constaté qu'en faisant agir les chlorures des acides gras sur le naphtalène en milieu nitrobenzénique, à basse température, et en présence de Cl_3Al ou de Cl_3Fe, on obtient presque exclusivement les alcoyl-β-naphtyl-cétones correspondantes (I) que l'on isole facilement à l'état de pureté par simple recristallisation. Si, dans ces réactions, il s'était formé des isomères α (II), cela ne pouvait être qu'en proportions insignifiantes (M. Darzens avait déjà constaté que l'action du chlorure d'acétyle sur le naphtalène en présence de Cl_3Al et en milieu nitrobenzénique conduisait principalement au β-acétyl-naphtaléne). Les observations que nous avons faites ainsi permettent de rendre accessibles à la chimie préparative toute la série des alcoyl-β-naphtyl-cétones,et, par elles, la série des β-alcoyl-naphtalènes (III) (réductions selon Clemmensen ou selon Wolf-Kishner) qu'il était jusqu'ici très difficile d'obtenir et qui constitue une matière première de synthèses importantes (β-alcoyl-1.4-naphtoquinones, par exemple) (10).

Toutes les cétones que nous avons obtenues sont solides et cristallisent bien dans l'alcool; elles donnent facilement des semicarbazones et un peu plus difficilement des oximes. D'autres réactions exécutées avec ces cétones seront décrites ultérieurement; les figures 1, 2 et 3 représentent les courbes de la température de fusion de ces cétones, de leurs semicarbazones et de leurs oximes. On y remarquera la discontinuité très nette correspondant au β-valéroyl-naphtalène et à ses dérivés (5 atomes de carbone dans la chaîne latérale). Ceci est en accord avec les observations de Lee (11) et de Carré et Passedouet (12) selon lesquelles un grand nombre de propriétés physiques changent d'allure vers C_5; l'un de nous a observé également de pareilles anomalies dans les points de fusion des diamides obtenues à partir de l'acide *n*-valérianique. Ces anomalies semblent correspondre à des discontinuités dans les amplitudes vibratoires de la chaîne latérale (13).

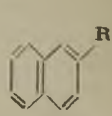


(R = C_4 à C_{11}, C_{13}, C_{15} et C_{17})

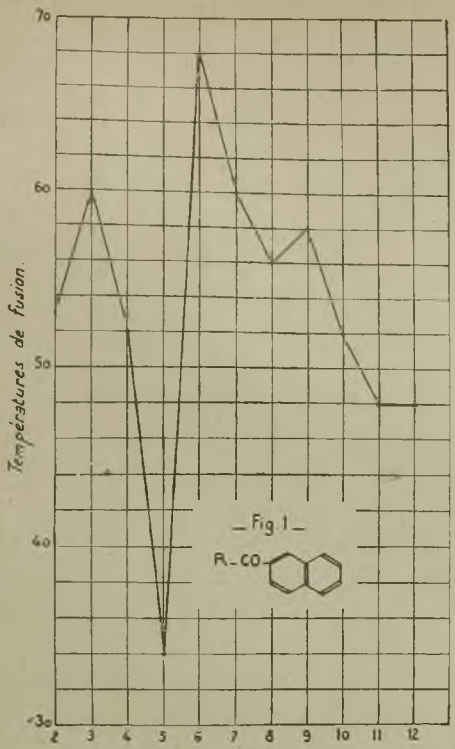
(I)

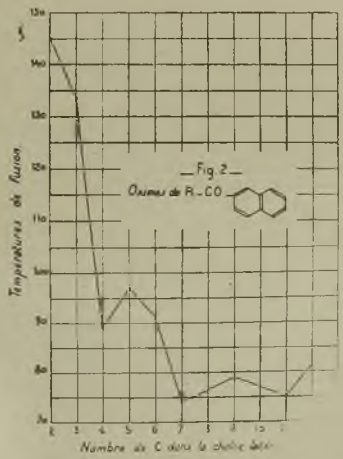


(II)

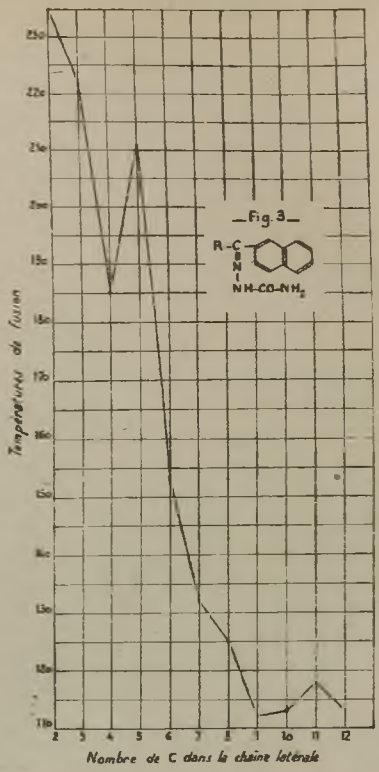


(III)





Dans un prochain mémoire, nous décrirons des synthèses analogues à partir des acides gras et d'autres hydrocarbures : acénaphtène, thionaphtène, fluorène, diphénylène-sulfure, etc...



Partie expérimentale.

Préparation des acides gras et de leurs chlorures. — La plupart des acides utilisés sont des produits commerciaux purs provenant de la maison Merck; certains ont été obtenus à l'état pur par synthèse malonique. Tous ont été purifiés par rectification fractionnée. Ils ont été transformés en chlorures d'acides par ébullition avec du chlorure de thionyle pur en milieu chloroformique; dans tous les cas, le produit obtenu a été rectifié sous vide et obtenu ainsi à l'état de liquide mobile, incolore, assez stable (lorsque l'acide dont on part contient des traces de produits non saturés tels que des acides éthyléniques, le chlorure d'acide est difficile à obtenir pur).

Technique de la réaction de Friedel-Crafts. — La technique adoptée dans tous les cas est la suivante: on prend 1/10ᵉ de molécule-g de naphtalène et 1/10ᵉ de molécule-g de chlorure d'acide qu'on dissout dans 100 cm³ environ de nitrobenzène anhydre; on refroidit la solution obtenue à — 5° — 0°, et ajoute petit à petit 2/10ᵉ de molécule-g de Cl_3Al finement pulvérisé tout en agitant vigoureusement. On laisse reposer 24 heures à température ordinaire, et termine en faisant le vide dans le ballon pendant quelques minutes; on décompose le produit obtenu par la glace chlorhydrique, reprend la couche nitrobenzénique par l'éther, la lave à l'eau plusieurs fois, à une solution de carbonate de soude puis de nouveau à l'eau, sèche sur sulfate de soude, chasse l'éther, puis le nitrobenzène sous vide et distille le résidu dans le vide. Le produit cétonique obtenu est au besoin rectifié, et recristallisé plusieurs fois dans l'alcool à 95°.

Ethyl-β-naphtyl-cétone. — On prend: 26 g de naphtalène, 20 g de chlorure de propionyle, 150 g de nitrobenzène et 40 g de chlorure d'aluminium anhydre. Il a été obtenu 20 g de cétone pure, bouillant à 176°-177° sous 13 mm. Après recristallisation de l'alcool, le produit fond à 60° (la littérature indique également F. 60°). La semicarbazone, inconnue jusqu'ici, s'obtient aisément en faisant agir sur la cétone dissoute dans l'alcool un excès de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate

de sodium en solution aqueuse. Au bout de quelque temps, on a un dépôt abondant de cristaux qui se séparent de l'alcool sous la forme de fines aiguilles soyeuses, peu solubles, fondant à 202°.

Trouvé 17,5 N Calculé pour $C_{14}H_{11}ON_2$ 17,4 N.

Le rendement est excellent et dénote l'absence pratique de l'isomère α.

n-*Propyl-β-naphtyl-cétone.* — On a pris : 26 g de naphtalène, 22 g de chlorure de butyryle, 40 g de Cl_3Al et 150 g de nitrobenzène; il a été obtenu 25 g de cétone, E_{11} = 186°-187°, solide, d'odeur agréable, cristallisant de l'alcool (assez peu soluble à froid, bien soluble à chaud) en belles touffes d'aiguilles brillantes, F. 53° (la littérature indique F. 52°). La semicarbazone, non décrite jusqu'ici, se prépare comme dans l'exemple précédent : belles aiguilles prismatiques peu solubles dans l'alcool, fondant à 185°-186° après cristallisation de l'alcool.

Trouvé 16,2 N Calculé pour $C_{15}H_{17}ON_3$ 16,4 N.

n-*Butyl-β-naphtyl-cétone* $C_{15}H_{16}O$. — On a pris : 26 g de naphtalène, 24 g de chlorure de *n*-valéroyle, 40 g de Cl_3Al, et 150 g de nitrobenzène; il a été obtenu 27 g d'un liquide E_{11} : 191°-192° d'odeur agréable, cristallisant difficilement. Après recristallisation de l'alcool, on obtient de longues aiguilles incolores, F. 34°.

$C_{15}H_{16}O$ (212) Trouvé 84,9 C 7,6 H Calculé 84,9 C 7,5 H.

Signalons que le point d'ébullition est supérieur à celui de l'isobutyl-β-naphtylcétone de Rousset (E_9 : 182°-184°), mais que le point de fusion est inférieur de 2°.

Semicarbazone. — Fines aiguilles incolores peu solubles dans l'alcool froid, très solubles à chaud, F. 210°-211° (de l'alcool).

Trouvé 15,6 N Calculé pour $C_{16}H_{19}ON_3$: 15,6 N.

Oxime. — Toutes les oximes décrites dans ce travail ont été préparées en faisant bouillir 12 heures une solution alcoolique de la cétone en présence d'un très grand excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'un excès moindre de carbonate de potassium. On obtient, dans le cas présent, de fines aiguilles brillantes assez solubles dans l'alcool, F. 97° (de l'alcool dilué).

Trouvé 6,3 N Calculé pour $C_{16}H_{17}ON$: 6,1 N.

n-*Amyl-β-naphtyl-cétone* $C_{16}H_{18}O$. — On a pris : 15 g de chlorure d'acide *n*-hexylique (E_{760} = 149°-151°), 15 g de naphtalène, 30 g de Cl_3Al et 100 g de nitrobenzène. On a obtenu 17 g de cétone cristallisée E_{11} = 201°-203°; belles aiguilles allongées, fines, brillantes, très solubles dans l'alcool à chaud, F. 68°.

$C_{16}H_{18}O$ (226) Trouvé 84,6 C 8,1 H Calculé 84,9 C 7,9 H.

Semicarbazone. — Ce sont de fines aiguilles soyeuses, brillantes, fondant vers 153° (de l'alcool).

Trouvé 14,6 N Calculé pour $C_{17}H_{21}ON_3$ 14,8 N.

Oxime. — Ce sont de belles paillettes brillantes peu solubles dans l'alcool à froid fondant à 91°.

Trouvé 5,9 N Calculé pour $C_{16}H_{19}ON$ 5,8 N.

n-*Hexyl-β-naphtyl-cétone* $C_{17}H_{20}O$. — Cette cétone distille vers 214°-216° sous 13 mm; après recristallisation de l'alcool, on obtient des aiguilles prismatiques, longues, brillantes, F. 60° (de l'alcool).

$C_{17}H_{20}O$ (240) :

Trouvé 85,3 C 8,5 H Calculé 85,0 C 8,3 H.

Semicarbazone. — Ce sont des prismes trapus, brillants, assez solubles dans l'alcool, fondant vers 132°.

Trouvé 13,8 N Calculé pour $C_{18}H_{23}ON_3$ 14,1 N.

Oxime. — Ce sont de fins cristaux prismatiques incolores, fondant à 74°.

Trouvé 5,4 N Calculé $C_{17}H_{21}ON$ 5,5 N.

n-*Heptyl β-naphtyl-cétone* $C_{18}H_{22}O$. — On a pris : 18 g de naphtalène, 35 g de chlorure d'aluminium, 100 g de nitrobenzène et 20 g de chlorure d'acide octylique, bouillant à 190°-192°. On obtient 23 g de cétone E_{16} = 228°-230°, ou E_{21} = 238°-240°. Le produit est assez soluble dans l'alcool à froid, très soluble à chaud; il cristallise de ce solvant en aiguilles prismatiques assemblées en belles paillettes brillantes, F. 56°.

$C_{18}H_{22}O$ (254) Trouvé 85,2 C 8,5 H Calculé 85,0 C 8,6 H.

Semicarbazone. — Ce sont des aiguilles soyeuses, brillantes, F. 125° (de l'alcool).

Trouvé 13,5 N Calculé pour $C_{19}H_{28}ON_3$ 13,5 N.

Oxime. — Ce sont de fines aiguilles brillantes, F. 76° (de l'alcool).

Trouvé 5,4 N Calculé pour $C_{19}H_{29}ON$ 5,2 N.

n-*Octyl-β-naphtyl-cétone* $C_{19}H_{24}O$. — On a pris : 30 g de chlorure d'acide nonylique, bouillant à 98°-102° sous 20 mm, 25 g de naphtalène, 40 g de Cl_3Al, et 150 cm³ de nitrobenzène. Il a été obtenu 31 g de cétone, E_{17} = 237°-238°. Belles aiguilles prismatiques, brillantes, très solubles dans l'alcool à chaud, peu solubles à froid, fondant à 58°; on obtient aussi parfois des paillettes nacrées.

$C_{19}H_{24}O$ (268) Trouvé 85,1 C 9,2 H Calculé 85,0 C 8,9 H.

Semicarbazone. — Ce sont des touffes d'aiguilles soyeuses, brillantes, peu solubles dans l'alcool à froid, très solubles à chaud, F. 112°.

Trouvé 12,8 N Calculé pour $C_{20}H_{27}ON_3$ 12,9 N.

Oxime. — Ce sont, après recristallisation dans l'alcool, de fines aiguilles, F. 79°.

Trouvé 4,7 N Calculé pour $C_{19}H_{25}ON$ 5,0 N.

n-*Nonyl-β-naphtyl-cétone* $C_{20}H_{26}O$. — On a pris 25 g de chlorure de l'acide caprique, E_{12} = 115° (c'est un très beau liquide limpide et fluide), 18 g de naphtalène, 35 g de Cl_3Al, et 100 g de nitrobenzène. Il a été obtenu environ 25 g de cétone, E_{11} = 247°-248°. Le produit est assez soluble dans l'alcool, duquel il cristallise en feuillets allongés et brillants ressemblant aux cristaux de nitrate d'argent, et fondant vers 52°.

$C_{20}H_{26}O$ (282) Trouvé 85,1 C 9,5 H Calculé 85,1 C 9,2 H.

Semicarbazone. — Belles aiguilles assemblées en touffes concentriques, très solubles dans l'alcool à chaud, F. 113°.

Trouvé 12,6 N Calculé pour $C_{21}H_{29}ON_3$ 12,4 N.

Oxime. — Ce sont des aiguilles soyeuses, F. 77° (de l'alcool).

Trouvé 4,5 N Calculé pour $C_{20}H_{27}ON$ 4,7 N.

n-*Décyl-β-naphtyl-cétone* $C_{21}H_{28}O$. — On a pris 22 g de chlorure d'acide undécylique bouillant à 129°-130° sous 15 mm, 15 g de naphtalène et 30 g de Cl_3Al avec 100 g de nitrobenzène. Il a été obtenu 20 g de cétone E_{10} = 258°-260°, cristallisant de l'alcool (dans lequel elle est peu soluble à froid) en belles aiguilles prismatiques, brillantes, F. 48°.

$C_{21}H_{28}O$ (296) Trouvé 85,3 C 9,3 H Calculé 85,1 C 9,4 H.

Semicarbazone. — Ce sont de belles aiguilles brillantes solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool à froid, F. 118°.

Trouvé 11,8 N Calculé pour $C_{22}H_{31}ON_3$ 11,9 N.

Oxime. — Aiguilles soyeuses F. 75° (de l'alcool).

Trouvé 4,5 N Calculé pour $C_{21}H_{29}ON$ 4,5 N.

n-*Undécyl-β-naphtyl-cétone* $C_{22}H_{30}O$. — Le chlorure de l'acide laurique distille sans décomposition en un liquide fluide, incolore, à 143°-146° sous 23 mm. On en prend 25 g pour 15 g de naphtalène, 30 g de Cl_3Al et 100 g de nitrobenzène; on obtient 17 g d'une cétone E_{17} = 265°-266°, de consistance onctueuse, cristallisant de l'alcool (peu soluble à froid) en aiguilles longues, soyeuses, F. 48°.

$C_{22}H_{30}O$ (310) 85,2 C 9,7 H Calculé 85,1 C 9,6 H.

Semicarbazone. — Ce sont de belles aiguilles soyeuses, brillantes, prismatiques, fondant à 113° (de l'alcool).

Trouvé 11,7 N Calculé pour $C_{23}H_{33}ON_3$ 11,4.

Oxime. — Ce sont des touffes d'aiguilles soyeuses incolores, peu solubles dans l'alcool à froid, F. 81°,5.

Trouvé 4,4 N Calculé pour $C_{22}H_{31}ON$ 4,4 N.

n-*Tridécyl-β-naphtyl-cétone* $C_{23}H_{32}O$. — On est parti de 25 g de chlorure de l'acide myristique, bouillant à 168°-170° sous 15 mm. de 14 g de naphtalène, de 25 g de Cl_3Al, et de 80 g de nitrobenzène. On a obtenu 22 g de cétone onctueuse, à aspect

de graisse, E_{14} = 280°-282°, cristallisant de l'alcool en belles aiguilles soyeuses, brillantes, F. 54°.

$C_{24}H_{34}O$ (338) 85,5 C 10,1 H Calculé 85,2 C 10,0 H.

Semicarbazone. — Ce sont de longues aiguilles prismatiques brillantes, peu solubles dans l'alcool à froid, F. 104°.

Trouvé 11,2 N Calculé pour $C_{25}H_{37}ON_3$ 11,2 N.

Oxime. — Ce sont de fines aiguilles soyeuses, incolores, F. 83° (de l'alcool).

Trouvé 4,1 N Calculé pour $C_{24}H_{35}ON$ 4,0 N.

n-*Pentadécyl*-β-*naphtyl-cétone* $C_{26}H_{38}O$. — Cette cétone et la suivante se préparent exactement de la même façon que la précédente. Le β-palmitoyl-naphtalène distille à 220° sous 0,03 mm et cristallise de l'alcool, dans lequel il est peu soluble à froid, sous forme de fines aiguilles prismatiques à consistance onctueuse, fondant à 56°.

$C_{26}H_{38}O$ (366) 85,1 C 10,5 H Calculé 85,2 C 10,3 H.

Semicarbazone. — Fines aiguilles soyeuses, feutrées, peu solubles dans l'alcool et fondant à 97°.

Trouvé 9,6 N Calculé pour $C_{27}H_{41}ON_3$ 9,9 N.

Oxime. — Ce sont des aiguilles soyeuses, brillantes, peu solubles dans l'alcool et fondant à 77°.

Trouvé 3,5 N Calculé pour $C_{26}H_{39}ON$ 3,6 N.

n-*Heptadécyl*-β-*naphtyl-cétone* $C_{28}H_{42}O$. — C'est une substance grasses, à consistance onctueuse, distillant vers 235° sous 0,03 mm et cristallisant de l'alcool à froid sous forme de fines aiguilles soyeuses, onctueuses au toucher, fondant vers 66° (la littérature indique 66°-67°).

$C_{28}H_{42}O$ (394) 85,2 C 10,8 H Calculé 85,2 C 10,6 H.

Semicarbazone. — Ce sont de fines aiguilles soyeuses, feutrées, peu solubles dans l'alcool, F. 101°. Nous n'avons remarqué aucun indice d'un empêchement stérique quelconque dans la formation des semicarbazones des β-acidoyl-naphtalènes comme dans la réaction de Pfitzinger.

Trouvé 9,1 N Calculé pour $C_{29}H_{46}ON_3$ 9,3 N.

Oxime. — Ce sont des aiguilles soyeuses, brillantes, peu solubles dans l'alcool, fondant vers 85°. Dans la formation des oximes, nous n'avons pas non plus observé de phénomène d'empêchement par les longues chaînes.

Trouvé 3,5 N Calculé pour $C_{28}H_{43}ON$ 3,4 N.

(1) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1886, **19**, 2982; 1888, **21**, 2266. — (2) *J. für prakt. Chem.* [2], t. **54**, p. 399. — (3) *J. für prakt. Chem.* [2], t. **42**, p. 517. — (4) *Bull. Soc. Chim.* [3], t. **15**, p. 59. — (5) *Proceed. Roy. Irish Acad.* (B), 1912, **30**, 1. — (6) *Ind. Engin. Chem.*, 1937, **29**, 194. — (7) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1936, **69**, 2567. — (8) *J. organ. Chem.*, 1938, **2**, 489. — (9) *Iowa State Coll. J. Sc.*, 1939, **14**, 64. — (10) Famille de corps importants en raison de leurs relations avec les vitamines K. — (11) *Trans. Faraday Soc.*, 1927, **23**, 634. — (12) *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, 347. — (13) Buu-Hoï, Dérivés N.N'-diacylés des diamines aromatiques (dans *Bull. Soc. chim.*, sous presse.

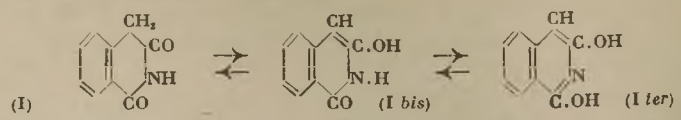
(École Polytechnique, Paris.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 48. — Sur la constitution de l'homophtalimide et de ses dérivés; par BUU-HOI (25.5.44).

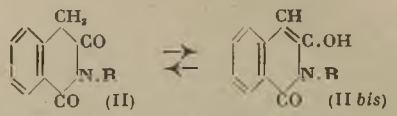
L'auteur indique dans le présent travail les principaux résultats des recherches physiques et chimiques qu'il a effectuées en vue de résoudre le problème de la tautomérie de l'homophtalimide ainsi que de ses dérivés (en particulier des homophtalimides N-alcoylées). Les spectres d'absorption et les propriétés chimiques de ces corps sont décrits; le plus grand nombre de ces corps sont nouveaux.

On sait que l'action de l'ammoniaque ou des amines primaires R-NH_2 à des températures suffisamment élevées sur l'acide homophtalique conduit à la formation des homophtalimides correspondantes. Ces substances sont intéressantes à plusieurs titres différents. D'une part, l'homophtalimide peut réagir sous 3 formes tautomères

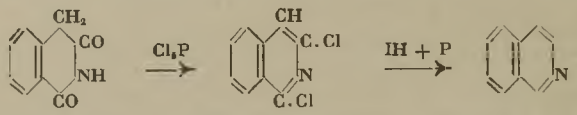
différentes : la forme imide normale (I), la forme énolique oxyisocarbostyrile (I *bis*), et la forme dioxyisoquinoléine (I *ter*) :



Les homophtalimides N-alcoylées ou N-arylées ne peuvent présenter évidemment que 2 formes tautomères (II) et (II *bis*) :

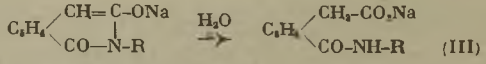


D'autre part, les travaux classiques de S. Gabriel et de ses élèves (1) ont fait ressortir l'importance théorique de ce groupe, qui permet le passage de la série benzénique à celle de l'isoquinoléine :

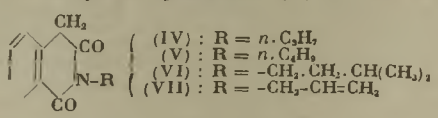


homophtalimide dichloroisoquinoléine isoquinoléine

Comme l'ont montré les recherches d'A. Meyer et R. Vittenet (2) sur l'homophtalimide et ses dérivés N-arylés, ces substances possèdent un groupement méthylénique mobile (tout comme dans la molécule de l'anhydride homophtalique) qui réagit facilement sur les sels de diazonium, sur les aldéhydes aromatiques (avec formation d'arylidène-homophtalimides), et sur les arylamines para-nitrosées (avec formation d'azométhines). Comme toutes ces réactions sont catalysées par les agents alcalins, je présume qu'elles procèdent vraisemblablement par énolisation primaire en (I *bis*) : cette énolisation est visualisée par des changements profonds de couleur. C'est ainsi par exemple que les homophtalimides se dissolvent dans les alcalis en donnant des solutions d'une belle couleur jaune verdâtre, douées en outre d'une fluorescence verte intense. Ces phénomènes de coloration, bien que relativement stables (plus stables notamment que celles présentées par les anhydrides homophtaliques), disparaissent à la longue, par suite d'une hydrolyse des énolates alcalins colorés en sels incolores de la 1-monoamide homophtalique correspondante (III) :

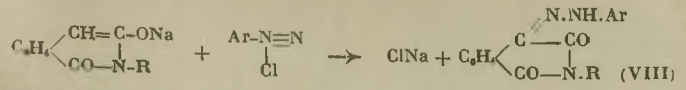


Il m'a paru intéressant d'effectuer une étude en vue de préciser les conditions de ces phénomènes de tautomérie si variés, en particulier sur l'homophtalimide elle-même et sur ses dérivés N-alcoylés qui, à l'exception des 2 premiers termes (N.méthyl- et N-éthyl-homophtalimides), n'ont pas encore été décrits dans la littérature. J'ai montré que ces homophtalimides alcoylées se préparent très aisément et avec des rendements quantitatifs, lorsqu'on distille une solution d'acide homophtalique (ou d'anhydride) dans les alcoylamines anhydres (ou en solutions aqueuses concentrées). En effet, ces homophtalimides jouissent d'une stabilité exceptionnelle vis-à-vis de la chaleur, et peuvent être vaporisées à la pression ordinaire sans aucun symptôme de décomposition. J'ai préparé ainsi, outre la N-éthyl-homophtalimide déjà signalée par Pulvermacher (3), la N-propyl-homophtalimide (IV), la N-butyl-homophtalimide (V), la N-isoamyl-homophtalimide

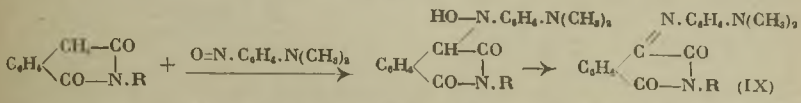


(VI), et la N-allyl-homophtalimide (VII). Ces corps réagissent facilement, tout comme les N-aryl-homophtalimides d'A. Meyer et R. Vittenet, avec les diazoïques pour donner des produits de copulation. Ces produits sont en général insolubles ou très peu solubles dans les alcalis : ce sont donc, non des colorants

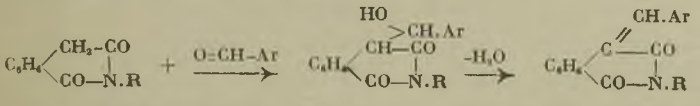
ortho-oxyazoïques, mais des arylhydrazones (VIII) des N-alcoyl-phtalonimides correspondantes :



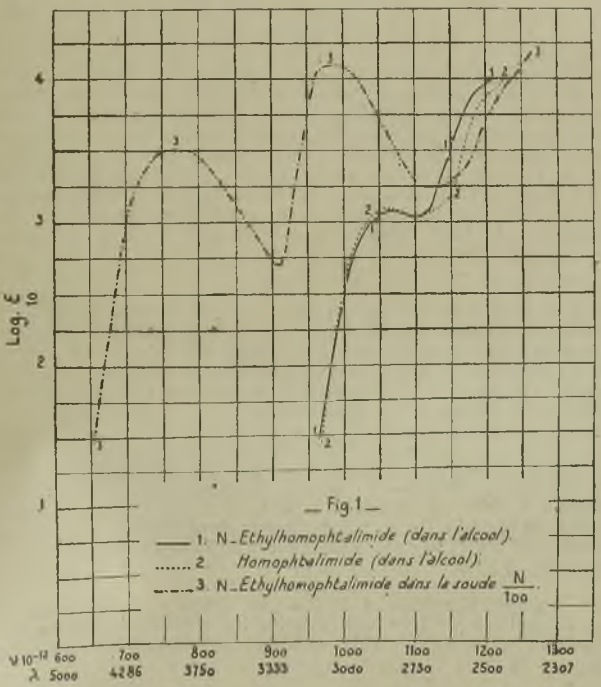
Ceci semble être en parfait accord avec ce qui a déjà été observé à propos des ortho-oxyazoïques aromatiques. En ce qui concerne l'action des nitrosoalcoyl-anilines, faut-il admettre également une intervention de la forme énolique dans la formation des azométhines (IX) ? Cela me semble vraisemblable bien que l'addition primaire en un complexe N-hydroxylé instable soit également possible (les 2 mécanismes peuvent être d'ailleurs couplés).



Pour faire le choix entre les 2 possibilités, il faudrait étudier d'une manière générale l'action des dérivés nitrosés aromatiques sur des méthylènes actifs compris entre des groupements acidifiants non énolisants (par exemple des groupements sulfone). De façon analogue, à la réaction précédente, on obtient avec les aldéhydes aromatiques des arylidène-homophtalimides N-alcoylées (X) :



Ici encore, en raison de la catalyse par les bases, on doit admettre une intervention quelconque de la forme énolique (l'homophtalimide se dissout par exemple dans la pipéridine avec une coloration jaune indiquant l'énolisation) (4). Quoi qu'il en soit, une série de composés nouveaux a été ainsi obtenue.



En ce qui concerne maintenant l'absorption ultraviolette des homophtalimides, on constate que le remplacement d'un oxygène dans l'anhydride homophtalique (5) par le groupement imide –NH– provoque un léger déplacement vers le visible du spectre, ainsi qu'une atténuation de la bande d'absorption. Mais la forme générale de la courbe étant maintenue (fig. 1, courbe 2), il faut admettre qu'en milieu neutre, l'homophtalimide possède une structure analogue à celle de l'anhydride homophtalique dans les mêmes conditions, c'est-à-dire la formule normale (I). Comme le montre la courbe 1, le remplacement de l'atome d'hydrogène du groupement imide par des radicaux alcoyles ne change guère l'absorption : il y a donc lieu d'attribuer aux N-alcoyl-homophtalimides également la structure normale (II). Si maintenant, on considère les homophtalimides en solution alcaline, il y a changement total de leurs propriétés spectrales, avec apparition d'une absorption importante dans le spectre visible : la courbe 3 représente un tel changement de couleur, et se rapproche beaucoup, par la forme comme par la position des bandes, de celle de l'anhydride homophtalique en solution alcaline. A ce changement de couleur doit correspondre le passage à la forme énolique (II *bis*) qui est également le support de la fluorescence verte intense qui apparaît. En conclusion, les homophtalimides, de même que l'anhydride homophtalique, sont des substances pseudomères, qui ne se transposent en forme énolique que sous l'action des alcalis. Il se pose enfin la question du choix entre la forme (I *bis*) et la forme (I *ter*) pour l'homophtalimide simple lorsqu'elle se trouve en milieu énolisant : un pareil choix, comme le montrent les discussions (6) sur les travaux de Fromherz à propos de la constitution de l'acide urique déduite des spectres d'absorption, est impossible à faire par la spectroscopie ultraviolette.

Partie expérimentale.

Homophtalimide (I). — Ce corps se prépare au mieux par la méthode de Meyer et Vittenet en distillant dans le vide l'homophtalate d'ammonium jusqu'à cessation de dégagement de vapeur d'eau. Le résidu, recristallisé plusieurs fois dans l'acide glacial, se présente sous forme de cristaux presque incolores qui fondent bien à 223°. Le produit ainsi obtenu est toutefois optiquement impur, car il contient une substance à fluorescence bleue lavande intense; l'homophtalimide tout à fait pure ne s'obtient que par sublimation. L'homophtalimide forme avec l'acétate mercurique un composé mercuriel incolore, se décomposant par la chaleur sans fondre.

N-éthyl-homophtalimide. — Pulvermacher obtint ce corps par distillation d'une solution d'acide homophtalique dans l'éthylamine anhydre. Ce savant le décrit comme étant jaune; si cette observation était exacte, elle tendrait à prouver que la N-éthyl-homophtalimide aurait une structure énolique à l'état libre. En reprenant les expériences de Pulvermacher, j'ai constaté que cette couleur jaune est dûe à une impureté qu'on élimine facilement par cristallisation dans l'eau bouillante; on a ainsi de longues aiguilles rigoureusement incolore, fondant à 105°.

Furylidène-N-éthyl-homophtalimide. — Par ébullition pendant quelques minutes d'une partie de l'imide précédente avec 2 parties de furfurole fraichement rectifié, on obtient une huile qui est lavée plusieurs fois à l'eau bouillante, après quoi elle se solidifie par refroidissement. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles jaune d'or, F. 127°, solubles dans l'éther, et se dissolvant en rouge foncé dans l'acide sulfurique concentré.

$C_{16}H_{13}O_3N$ Trouvé 5,17 N Calculé 5,24 N.

N-Propyl-homophtalimide (IV). — Ce corps s'obtient en distillant une solution d'acide homophtalique dans un léger excès de *n*-propylamine anhydre. Le distillat se solidifie rapidement, et on le recristallise dans l'alcool très dilué. On obtient de très longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther, fondant à 61° (remarquer l'abaissement considérable des points de fusion par N-alcoylation de l'homophtalimide).

$C_{11}H_{13}O_2N$ Trouvé 6,95 N Calculé 6,90 N.

Benzylidène-N-propyl-homophtalimide. — Deux parties d'aldéhyde benzoïque sont chauffées quelques minutes à l'ébullition faible avec une partie de N-propyl-homophtalimide. L'huile résultante est lavée à fond à l'eau bouillante; après refroidissement, on recristallise la masse obtenue dans l'alcool. Aiguilles jaune clair, F. 136°, solubles en rouge intense dans l'acide sulfurique concentré.

$C_{19}H_{17}O_2N$ Trouvé 4,80 N Calculé 4,81 N.

Furylidène-N-propyl-homophtalimide. — Se prépare comme son homologue inférieur, la furylidène-N-éthyl-homophtalimide. Cristallise de l'alcool en gros cristaux prismatiques jaunes, F. 121°, se dissolvant dans SO_4H_2 en rouge sombre.

$C_{17}H_{15}O_3N$ Trouvé 5,12 N Calculé 4,98 N.

Pipéronylidène-N-propyl-homophtalimide. — S'obtient à partir du pipéronal selon la méthode habituelle. Ce sont de magnifiques aiguilles jaune genêt, F. 126°, solubles dans SO_4H_2 avec une couleur d'halochromie violet intense.

$C_{20}H_{17}O_4N$ Trouvé 4,32 N Calculé 4,18 N.

Cinnamylidène-N-propyl-homophtalimide. — 1 g d'imide (IV) et 2 g d'aldéhyde cinnamique sont dissous dans le moins possible d'alcool absolu. La solution, chauffée au reflux pendant une demi-heure, est abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours en flacon bien bouché. Il s'est alors déposé des cristaux orangés qu'on essore, et lave plusieurs fois à l'éther. F. 150°. Soluble dans SO_4H_2 en rouge violacé intense,

$C_{21}H_{19}O_3N$ Trouvé 4,20 N Calculé 4,42 N.

4-Phénylhydrazone de la N-propyl-phtalonimide. — A une solution refroidie à 0° de N-propyl-homophtalimide dissoute dans la soude diluée, on ajoute une solution de sulfate de phényldiazonium préparée à partir de 1 g d'aniline. Il se fait aussitôt un abondant précipité jaune orangé qu'on recristallise dans l'acide acétique, F. 115°; se dissout dans SO_4H_2 en rouge foncé; est totalement insoluble dans les alcalis aqueux.

$C_{18}H_{17}O_2N_3$ Trouvé 13,80 N Calculé 13,6 N.

Azométhine de la N-propyl-homophtalimide avec la nitroso-N-diméthylaniline. — On chauffe au bain-marie une solution de 2 g de (IV) et de 1,70 g de nitroso-N-diméthylaniline dans l'alcool absolu. On obtient une liqueur violette (il n'y a pas besoin de catalyseur) qui laisse déposer de petits cristaux violet bleuté qu'on recristallise dans l'alcool. F. 132°; très soluble dans l'acétone, peu soluble dans l'alcool; plus stable que les azométhines équivalentes de Meyer et Vittenet, obtenues à partir des N-aryl-homophtalimides.

$C_{20}H_{21}O_2N_3$ Trouvé 12,69 N Calculé 12,54 N.

Azométhine de (IV) *avec la 4-nitroso-antipyrine.* — Comme l'avaient montré Meyer et Vittenet la 4-nitrosoantipyrine réagit sur les groupements méthylène actifs qui nous intéressent, de la même façon qu'une nitroso-N-dialcoylaniline. La condensation, effectuée comme ci-dessus, fournit des aiguilles fines brun foncé, F. 85° (avec décomposition), solubles dans l'alcool et l'acétone en donnant des solutions rouge foncé.

$C_{23}H_{22}O_3N_4$ Trouvé 14,10 N Calculé 13,93 N.

N-allyl-homophtalimide (VII). — En distillant une solution d'acide homophtalique dans l'allylamine anhydre en léger excès, on obtient une huile qui se solidifie aussitôt en une masse incolore, cristallisant de l'alcool dilué sous forme de petites plaques brillantes, F. 74°, E_{700} = 320° environ, solubles dans l'alcool et l'acide acétique, solubles dans les alcalis alcooliques en jaune vert et fluorescence verte intense, Rendement théorique.

$C_{12}H_{11}O_2N$ Trouvé 6,90 N Calculé 6,96 N.

Benzylidène-N-allyl-homophtalimide. — Fines aiguilles jaune clair, F. 85°, se dissolvant dans SO_4H_2 en rouge vif.

$C_{19}H_{15}O_2N$ Trouvé 5,0 N Calculé 4,84 N.

N-Butyl-homophtalimide (V). — On distille une solution de 15 g d'acide homophtalique dans 10 g de *n*-butylamine anhydre. L'imide obtenue distille vers 325°, et se solidifie en une masse incolore qu'on cristallise dans l'eau bouillante. Longues aiguilles feutrées, mesurant jusqu'à 2 cm de longueur, F. 49°.

$C_{12}H_{15}O_2N$ Trouvé 6,45 N Calculé 6,45 N.

Benzylidène-N-butyl-homophtalimide. — Aiguilles feutrées jaune clair, F. 108° solubles dans l'acide sulfurique en rouge intense.

$C_{20}H_{19}O_2N$ Trouvé 4,75 N Calculé 4,59 N.

Furylidène-N-butyl-homophtalimide. — Gros cristaux mâclés jaune vif, F. 76°, se dissolvant dans SO_4H_2 en rouge sombre.

$C_{18}H_{17}O_3N$ Trouvé 4,9 N Calculé 4,74 N.

4-Phénylhydrazone de la N-butyl-phtalonimide. — Cristaux jaune orangé, F. 101°, solubles dans SO_4H_2 en rouge intense, légèrement solubles dans la potasse alcoolique.

$C_{18}H_{18}O_2N_3$ Trouvé 13,10 N Calculé 13,08 N.

Azométhine de (V) *avec la nitroso-N-diméthylaniline.* — Aiguilles très fines dont

l'aspect et la couleur ressemblent à ceux des cristaux de permanganate de potassium, F. 93°,5; très soluble dans l'acétone.

$C_{21}H_{15}O_2N$. Trouvé 12,3 N Calculé 12,0 N.

N-isoamyl-homophtalimide (VI). — S'obtient par distillation d'une solution d'acide homophtalique dans l'isoamylamine anhydre. Il passe vers 332° une huile incolore qui se solidifie difficilement après cristallisation de l'alcool, on a des aiguilles incolores, longues, F. 58°, insolubles dans la soude aqueuse, solubles dans la soude alcoolique avec une vive coloration jaune verdâtre.

$C_{14}H_{17}O_2N$ Trouvé 6,18 N Calculé 6,06 N.

(1) *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, t. **19**, p. 1654 et 2355.— (2) *Annales de Chimie*, 1932, **17**, 365 et suivantes. — (3) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. **20**, p. 2493. — (4) Il est évident que les conceptions nouvelles sur la mésomérie peuvent expliquer de façon complète et unitaire de tels problèmes. — (5) Voir Buu-Hoï, Comptes rendus Acad. Sc., 1940, **211**, 330 et 563. — (6) Voir W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, Leipzig, 1940, **1**, 218.

N° 49. — Émission de rayonnement ultraviolet par combustion du carbone et mécanisme de l'oxydation du carbone; par M. René AUDUBERT et Charles RACZ (†) (10.5.44).

Introduction.

Le mécanisme de la combustion du carbone est assez mal connu, cependant des recherches relativement récentes de Eucken (1), et principalement de Lothar-Meyer (3) apportent quelques précisions sur la nature des processus intimes de ce phénomène. Les résultats de Lothar-Meyer ne sont pas tout à fait semblables à ceux de Eucken mais comme ils se rapportent à des conditions mieux définies, nous nous y reporterons donc de préférence. Alors que Eucken effectue la combustion de carbone aggloméré, Lothar-Meyer utilise des filaments de graphite extrêmement pur dont la surface est recouverte d'une couche cristalline bien régulière, obtenue par décomposition de méthane; sur ce filament porté, grâce à un courant électrique à une température connue, passe un courant gazeux à une pression suffisamment faible pour que les molécules des produits de la réaction, c'est-à-dire CO et CO_2 ne puissent plus revenir au contact de la surface de graphite une fois qu'elles l'ont quittée. Le CO_2 est condensé dans un premier piège à air liquide, puis CO préalablement transformé en CO_2 dans un four, est à son tour condensé dans un deuxième piège; les deux gaz sont ensuite successivement dosés manométriquement après retour du système à la température ordinaire.

Lothar-Meyer a établi ainsi que l'oxydation du graphite se fait suivant deux processus distincts : à une température inférieure à 1300° C, l'oxydation donne le même nombre de molécules de CO_2 et de CO, la chaleur d'activation de la réaction globale étant de 30 kg-cal. environ. Au-dessus de 1500° C, la réaction donne lieu à une molécule de CO_2 pour deux molécules de CO, la chaleur d'activation globale de cette réaction étant alors de 80 kg-cal (*).

L'expérience nous ayant montré que la combustion du carbone émettait un rayonnement ultraviolet décelable grâce à des compteurs photoélectriques, rayonnement que l'on ne pouvait, en aucune manière, attribuer à l'émission du corps noir à la température de cette combustion, nous avons été naturellement amenés à faire une étude systématique et quantitative de ce phénomène espérant, par ce moyen, apporter des précisions supplémentaires à la connaissance du mécanisme profond de la combustion du carbone.

Résultats expérimentaux.

Dispositif expérimental.

L'appareillage utilisé comporte un ballon de 5 litres, A, contenant le mélange des gaz oxydants entraînés dans la chambre de combustion C grâce à une pompe à vide. A la suite du manomètre M et d'un piège à air liquide, un capillaire *p* permet d'obtenir aisément des courants gazeux de débits réguliers. Le filament *f* en carbone aggloméré de diamètre 1 mm et de longueur 25 mm est maintenu à l'aide de deux pinces crocodiles dont les ressorts puissants assurent un bon contact électrique.

(*) Dans son premier travail L. Meyer a trouvé 90 kg-cal. et 70 dans le second, nous avons pris la moyenne de ces deux valeurs soit 80 kg-cal.

La température du filament est mesurée au moyen d'un pyromètre optique à 10° près. Le photocompteur à couche sensible de CuI (3) est placé directement au-dessus de la chambre de combustion, fermée par une lame de quartz. Avec de tels dispositifs, l'étude quantitative d'une luminescence ultraviolette ne peut se faire par mesures instantanées, mais seulement par des mesures statistiques dans des temps dont la durée ne doit pratiquement pas être inférieure à 15 secondes, sans quoi la précision est insuffisante; l'impossibilité d'effectuer des mesures instantanées nous a obligé à renoncer à l'étude des combustions rapides (atmosphères trop riches en O_2).

Nous nous sommes cependant efforcés d'obtenir des résultats aussi précis que possible dans le cas de combustions relativement rapides en effectuant des statistiques sur de nombreuses observations.

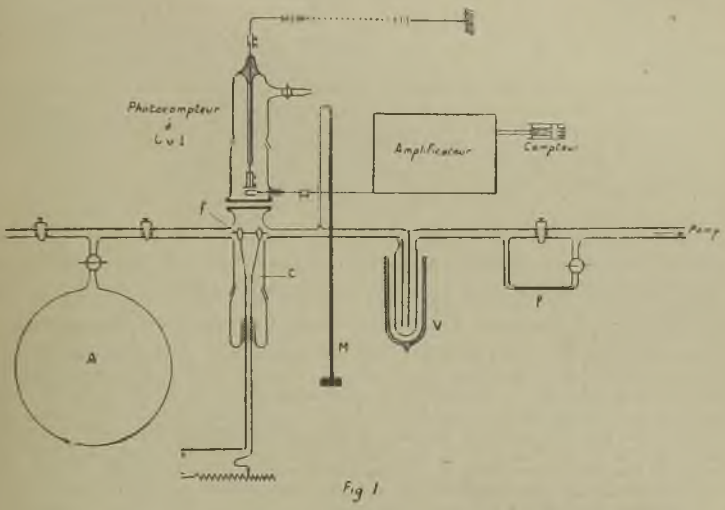


Fig 1

Preuves de l'origine chimique du rayonnement.

L'émission de lumière ultraviolette par oxydation d'un filament de carbone n'est observée que si ce dernier est porté à une température supérieure à 1.000° C; or, à cette température, le filament est nettement incandescent. Aussi, peut-on se demander si le rayonnement ultraviolet observé n'est pas uniquement dû à cette incandescence et non à la réaction d'oxydation. L'expérience montre que l'ultraviolet du rayonnement du corps noir à la température à laquelle le filament est

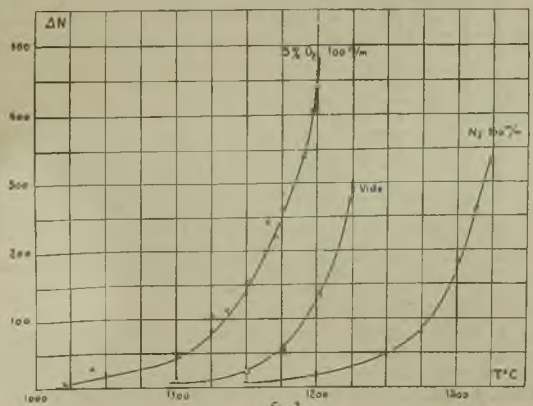


Fig 2

porté n'est, en réalité, qu'une faible part du rayonnement total observé. Ainsi en portant le filament à la même température, dans les mêmes conditions de pression, dans une atmosphère oxydante et dans de l'azote pur, on obtient, ainsi que le montre la figure 2, des intensités de rayonnement extrêmement différentes; par exemple, à 1200° C, dans l'azote pur, l'intensité du rayonnement ultraviolet décelable au compteur à CuI représente à peine les 4 0/0 de l'énergie lumineuse observée en atmosphère oxydante.

On peut d'ailleurs vérifier quantitativement que le rayonnement émis par le filament dans l'azote pur est bien le rayonnement ultraviolet du corps noir à la température considérée.

La formule de Planck-Wien donne l'intensité, B, de l'émission pour une fréquence ν :

$$B = C\nu^{5} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \; ; \quad \text{Log } B = \text{Log } C\nu^{5} - \frac{h\nu}{kT}$$

où h représente la constante de Planck, k la constante de Bolzmann et T la température absolue. En admettant, en première approximation, que la détection par les photocompteurs à CuI se fait monochromatiquement et en désignant par ΔN l'accroissement des décharges du compteur, on a :

$$\text{Log } \Delta N = C^{te} - \frac{h\nu}{kT}$$

L'expérience montre effectivement (fig. 3) qu'en portant en abcisse $\frac{1}{T}$ et en ordonnée log Δ N, on obtient avec une bonne approximation une droite dont la pente, égale à $\frac{h\nu}{kT}$, permet de déterminer la fréquence du rayonnement. La moyenne de 17 expériences effectuées sous 100 mm d'azote donne $Nh\nu = 128 \pm 7{,}5$ kg cal. ce qui conduit pour la longueur d'onde moyenne à 2218 Å alors que la longueur d'onde correspondant à la sensibilité maximum du photocompteur est de 2300 Å. Cette concordance peut être considérée comme d'autant plus satisfaisante que la sensibilité du photocompteur au lieu d'être monochromatique s'étend dans un domaine allant de 1900 Å à 2700 Å, mais avec un maxima très accentué à 2300 Å.

On peut trouver une autre confirmation quantitative de la nature thermique du rayonnement observé dans l'azote pur en calculant le nombre de photons émis par le filament considéré comme un corps noir. C'est ainsi qu'à la température de 1227°C, pour une bande spectrale correspondant à la sensibilité du photocompteur (2300 Å), en tenant compte de la surface du filament (0,4 cm²) et de l'angle solide d'émission $\left(\frac{1}{500}\right)$ on obtient 10^{4} photons tombant par minute sur la photocathode de la cellule.

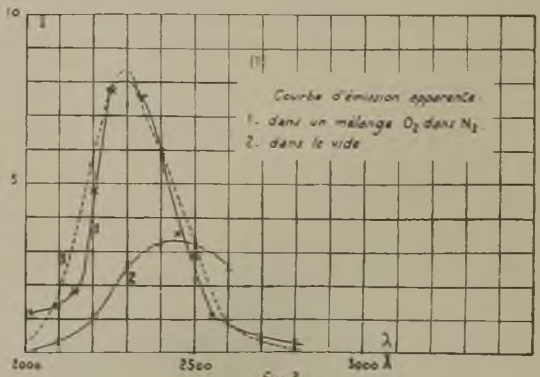


Fig. 3

D'autre part, la mesure directe donne, dans les mêmes conditions, pour l'accroissement des décharges du compteur : Δ N = 10 à 15 par minute, comme la sensibilité absolue de celui-ci est de l'ordre de 10^{3}, le nombre de photons incidents, mesuré, est donc de 1.10_{4} à $1{,}5.10_{4}$ égal par conséquent à celui calculé à partir des lois du rayonnement du corps noir.

L'émission ultraviolette observée dans l'azote pur s'identifie donc bien à un rayonnement de corps noir et les valeurs beaucoup plus élevées de l'intensité d'émission en milieu oxydant doivent être incontestablement attribuées au processus chimique dont le filament est alors le siège.

On devrait naturellement pouvoir effectuer une vérification analogue en atmosphère raréfiée. Malheureusement, lorsqu'on opère à des pressions inférieures à 10 mm Hg, des phénomènes compliqués apparaissent : on observe un accroissement notable de l'intensité émise dans le vide (fig. 2).

Mais ces effets ne sont pas dus à un processus chimique, on les observe, en effet, également quand on remplace le filament de carbone par un fil de platine. De plus, l'émission est augmentée dans un rapport considérable si le chauffage du fil est effectué avec un courant alternatif ou si l'on frotte légèrement les parois de verre de la chambre de combustion.

Ces effets observés sont vraisemblablement dus à une triboluminescence du verre (Pyrex) excitée par une émission thermoionique du filament qui ne peut apparaître que lorsque le libre parcours moyen des électrons est assez grand Quoi qu'il en soit, cette émission secondaire dans le vide nous a empêché d'étudier la combustion du carbone à basse pression; mais l'expérience montre que l'émission du type thermoionique devient complètement négligeable quand la pression des gaz est supérieure à 50 mm de Hg; à de telles pressions, la combustion du carbone dans l'oxygène pur est tellement rapide qu'il y a inflammation. C'est la raison pour laquelle, afin de ralentir la combustion, nous avons utilisé des mélanges gazeux d'oxygène dilué dans de l'azote.

L'intensité de la luminescence est fonction du débit du courant gazeux; elle croît d'abord avec le débit, passe par un maximum pour un débit de l'ordre de 10^{-6} mol. sec. et diminue légèrement pour un courant de 10^{-4} mol. sec.; la diminution étant de l'ordre de 15 0/0 environ. Cette diminution peut être attribuée soit au fait que les gaz ont moins de temps pour s'échauffer au voisinage du filament, soit, ce qui est plus vraisemblable étant donné les conclusions auxquelles nous serons amenés, à un entraînement par le flux gazeux des produits photogéniques qui, ainsi qu'on le verra, doivent être des molécules gazeuses (*). Ainsi, pour ces diverses raisons, nous avons choisi comme conditions les plus favorables des mélanges contenant environ 5 0/0 d'oxygène dans l'azote à des pressions totales de l'ordre de 100 mm et entraînés à un débit de 10^{-5} mol. sec.; conditions dans lesquelles ont été effectuées la plupart de nos expériences.

Reproductibilité des expériences.

Afin de vérifier la reproductibilité du phénomène, nous avons effectué des expériences dans des conditions aussi identiques que possible en changeant chaque fois le filament. A titre d'exemple, le tableau contient le nombre des décharges par minute du photocompteur correspondant à une série d'expériences faites avec un mélange contenant 5 0/0 d'oxygène dans l'azote à un débit de 5.10^{-5} mol. sec., la température du filament étant de 1200° C.

TABLEAU I.

Temps en minutes	Nombre de décharges dues à l'oxydation par minute			
	1re expérience	2e expérience	3e expérience	4e expérience
1	170	113	109	150
2	123	141	93	158
3	137	101	120	100
4	130	112	80	94
5	134	178	108	112
6	128	110	86	165
7	143	99	78	123
8	150	127	119	94
9	221	127	112	113
10	207	149	124	108
Moyenne sur 10 minutes	155 ± 12	126 ± 9	103 ± 8	122 ± 11

Moyenne = 126 ± 10

Cet exemple n'a pas été choisi parmi les expériences les meilleures. En fait, que l'étude de l'émission accompagnant la combustion du carbone peut être effectuée quantitativement à l'aide de photocompteurs à CuI avec une précision satisfaisante qui est, en moyenne, environ de 10 0/0. Il est difficile d'obtenir beaucoup mieux, d'abord parce que la température du filament n'est pas uniforme sur toute

(*) Dans ce cas, le calcul approché montre que la durée approchée de vie de la molécule serait de l'ordre de la seconde.

sa longueur, est elle plus élevée au milieu qu'au bord; en outre, pendant l'oxydation, la section diminue et il faut constamment régler le courant de chauffage ce qui est une opération souvent assez délicate.

Spectre de l'émission.

La détermination du spectre d'émission du phénomène a été effectuée par la même méthode qui a déjà été utilisée antérieurement (4) pour obtenir le spectre d'émission ultraviolet d'un certain nombre de processus photogéniques (dissociation thermique des azotures, dissociation électrolytique de l'acide azothydrique et de ses sels, polarisation anodique du tantale, de l'aluminium, cristallisation du chlorure de sodium...). Rappelons que dans cette méthode la réaction est disposée devant la fente d'entrée d'un monochromateur de grande luminosité à optique de quartz, un photocompteur étant placé devant la fente de sortie. En rapportant pour chaque domaine de longueur d'onde les réponses du compteur à sa courbe de sensibilité spectrale préalablement déterminée, il est facile d'obtenir l'intensité de l'émission en fonction de la longueur d'onde.

Pour avoir à la sortie du monochromateur des réponses assez grandes, il fallait opérer dans les conditions où l'oxydation du filament était assez rapide; aussi en raison de la courte durée de vie du filament, nous avons mesuré le nombre des décharges sur des temps de 30 secondes. Après avoir déterminé le nombre de décharges spontanées en l'absence du phénomène, on mesurait l'intensité de la luminescence de combustion à 2600 Å, valeur prise comme longueur d'onde de référence; puis, après une série de mesures à différentes longueurs d'onde afin de contrôler la stabilité du compteur, on déterminait de nouveau l'intensité pour la longueur d'onde standard. Le tableau II résume les résultats obtenus avec un mélange gazeux d'oxygène à 5 0/0 dans l'azote s'écoulant avec un débit de 5.10^{-6} mol. sec.

TABLEAU II.

Longueur d'onde en Å	Intensité relative de la chimie-luminescence à 1300°	Sensibilité spectrale du photo-compteur	Intensité
2000	1,25	0,2	6,1
2050	—	0,8	—
2100	1,4	1,7	0,8
2150	1,8	3,4	0,53
2200	4,8	6,3	0,76
2250	7,7	7,7	1,0
2300	7,3	8,3	0,88
2350	7,6	7,0	1,08
2400	5,8	6,0	0,96
2450	3,5	4,4	0,79
2500	2,9	3,3	088,
2550	1,1	1,9	0,58
2600	1,0	1,0	1,00
2650	0,7	0,6	1,16
2700	0,5	0,3	1,66
2800	0,2	0,1	2,00

La deuxième colonne du tableau II contient les valeurs de l'intensité relative de l'émission en prenant comme unité l'intensité du rayonnement à 2600 Å; la troisième représente la courbe de brillance spectrale du photocompteur déterminée pour chaque photocellule; enfin, la quatrième donne les valeurs de l'intensité, compte tenu de sensibilité spectrale du comptephotons.

On peut en conclure que la chimie-luminescence de la combustion du carbone ne présente pas des bandes nettes entre 1900 Å et 2700 Å, le spectre est continu ainsi que le montrent les nombres de la 4e colonne du tableau.

Il n'en est pas ainsi, comme on devait d'ailleurs s'y attendre, pour le rayonnement observé dans le vide qui est, on l'a vu, d'une tout autre origine. La courbe 2 de la figure 3 montre l'allure spectrale apparente de l'émission dans le vide à 1400° C. La courbe obtenue dans le vide est nettement décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la courbe (1) obtenue dans le mélange azote oxygène. Au surplus si l'on tient compte dans ce cas de la brillance spectrale du photocompteur, on obtient une courbe qui croît rapidement avec la longueur d'onde (rayonnement du corps noir).

Détermination de l'énergie d'activation du processus photogénique.

Si l'on admet que l'augmentation Δ N du nombre des décharges du compteur est proportionnelle à la constante de vitesse du processus élémentaire, on a : $\Delta N = Ke^{-W/RT}$ où R et T représentent respectivement la constante des gaz et la température absolue du filament et W l'énergie d'activation du processus photogénique. En traçant les courbes représentant la variation de log. Δ N en fonction de $\frac{1}{T}$, on doit donc avoir des droites dont la pente donne l'énergie d'activation.

$$\text{Log}\,\Delta N = K. - 0{,}43.\frac{W}{T}.$$

Pratiquement, cette détermination exige que l'étude de l'intensité d'émission en fonction de la température soit faite en maintenant toutes les autres conditions identiques à elles-mêmes, en particulier la grandeur et l'état de surface du filament de carbone. Pour ces raisons, l'expérience doit être effectuée dans des conditions de combustion lente et aussi rapidement que possible. A cette fin, on faisait varier progressivement la température par échelons de quelques dizaines de degrés et on mesurait l'intensité de l'émission pour des intervalles de temps de 15 secondes. De cette manière, en cinq à six minutes, période de temps pendant laquelle les conditions restaient sensiblement constantes, on pouvait déterminer la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la température par valeurs croissantes de cette variable et retour dans les mêmes conditions à la température de départ. En fait, on obtenait par valeurs décroissantes de la température des résultats identiques à ceux obtenus par valeurs croissantes, indice que la surface de réaction variait d'une façon négligeable. Mais, si la rapidité de l'opération favorise la reproductibilité du phénomène, elle diminue par contre la précision des mesures qui est basée ainsi qu'on l'a déjà vu, sur une détermination statistique. A ce point de vue, 15 secondes représentent une limite d'utilisation convenable des photocompteurs, aussi pour obtenir des résultats quantitatifs satisfaisants, avons-nous calculé

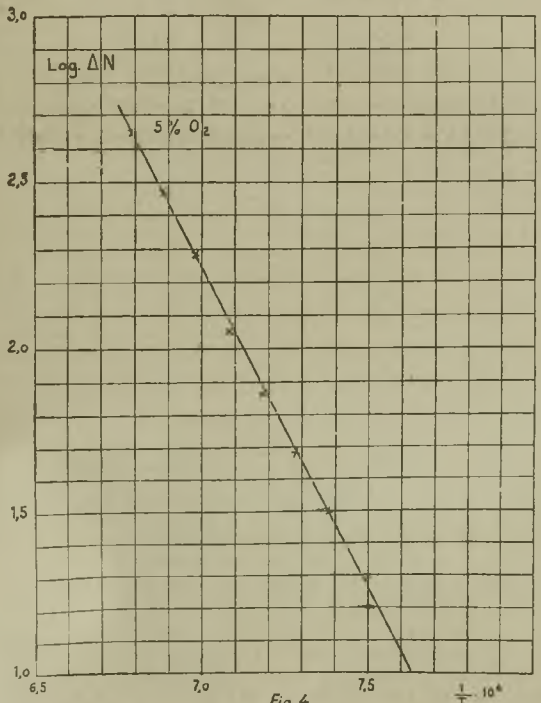


Fig. 4

l'énergie d'activation en prenant la moyenne d'un assez grand nombre de déterminations. Ainsi qu'en témoigne la figure 4, donnée à titre d'exemple, pour une série de mesures, l'expérience montre que l'on obtient bien, comme l'exige la formule d'Arrhénius, des droites en portant en abcisses $\frac{1}{T}$ et en ordonnées log. ΔN.

TABLEAU III.

Intervalle de température C°	W en kg-calories
1060-1170	96
1055-1185	78
1085-1195	102
1080-1230	94
1060-1230	84
1075-1245	76
1075-1250	67
1100-1255	79
1100-1250	90
1080-1230	76
1100-1220	93
1070-1220	86,5
1080-1215	96
1080-1200	81
1080-1200	82
1060-1200	78
1060-1205	84
1045-1200	74
1045-1200	81
1040-1190	87,5
1075-1225	76
1060-1120	96
1050-1175	82
1090-1220	74
1100-1225	86,5
1100-1200	96,5
1085-1205	90
1085-1205	97
1085-1205	87
Moyenne des 29 expériences....	84 ± 4 kg-cal.

Nous avons cherché à voir si cette énergie d'activation était fonction de la pression totale ainsi que la pression partielle de l'oxygène. Les deux facteurs semblent jouer un rôle mais les mesures quantitatives à des pressions très différentes de celles dans lesquelles les résultats précédents ont été obtenus sont extrêmement délicates, car en augmentant les pressions, la combustion devient rapide et la reproductibilité des mesures est alors insuffisante. A cause de cette difficulté, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence, d'une manière nette, l'influence de la pression partielle de l'oxygène. En ce qui concerne le rôle de la pression totale et en faisant les réserves que comportent les difficultés de mesure dans ce domaine, il semble cependant que l'énergie d'activation ait une tendance à diminuer quand la pression totale augmente; signalons que nous avons obtenu dans un mélange d'azote à 5 % d'oxygène sous la pression de 250 mm de Hg, une énergie d'activation dont la valeur moyenne était de 68 ± 2 kg-cal. Par contre, dans le domaine des pressions plus petites que 100 mm de Hg, la variation de l'énergie d'activation est plus faible : ainsi, à 50 mm de pression totale, sa valeur est égale à 90 kg-cal.

Mécanisme de l'émission.

Ainsi que nous l'avons vu, les résultats de Lothar-Meyer établissent que l'oxydation du carbone peut se faire suivant deux processus : entre 1000° C et 1300° C la réaction, du premier ordre (proportionnalité à la pression) est représentée par :

$$4\,CH + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,CO + 2\,CO_2$$

au-dessus de 1500° C, la réaction, d'ordre zéro, obéit au schéma :

$$\text{(I)} \qquad 3\,C + 2\,O_2 \longrightarrow 2\,CO + CO_2$$

La réaction du premier type est liée à la dissolution dans le carbone de l'oxygène dont les molécules se disposent entre les surfaces des cristaux de graphite dans lesquels les atomes de carbone sont unis suivant des hexagones. Cette dissolution doit être rapprochée du mécanisme de la formation des « acides graphitiques » établi par Hoffmann (5), Frenzel et Csolan (6) qui ont montré au moyen des

spectres de rayons X que les plans des hexagones, perpendiculaires à l'axe senaire d'un cristal de graphite, s'écartent à mesure que s'insèrent entre eux les molécules d'oxygène. (Voir M. Mathieu : les réactions topochimiques.)

On conçoit ainsi que la dissolution de l'oxygène diminue la solidité de l'édifice cristallin. Dans ces conditions, un choc suffisamment violent d'une molécule d'oxygène de la phase gazeuse et dans une région convenable, est alors capable, par destruction de l'assemblage superficiel, de donner pour chaque choc efficace, ainsi que le montre le schéma de la figure 5, deux molécules de CO_2 et deux molécules de CO.

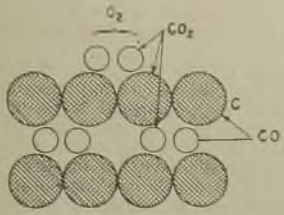


Fig 5

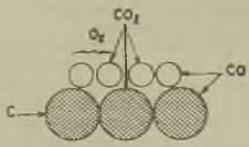


Fig. 6

Mais lorsque la température est plus élevée, le phénomène de dissolution devient négligeable et l'on ne doit considérer alors qu'un processus d'adsorption qui, ainsi que I. Langmuir, le premier, l'a montré, n'est pas un simple phénomène capillaire mais un véritable acte chimique. Tous les auteurs qui, dans ces dernières années, se sont préoccupés du mécanisme de la combustion du carbone sont d'ailleurs d'accord pour reconnaître la formation d'un film superficiel organisé.

Eucken, en particulier, a étudié en détail le phénomène de l'attaque superficielle du carbone par l'oxygène et a montré que celle-ci devait se produire par fixation de l'oxygène sur les atomes de carbone des bords et orientation de telle manière que chaque atome de carbone se trouve en définitive placé entre deux molécules d'oxygène. Sans reprendre dans leur détail les schémas et les raisonnements donnés par Eucken pour rendre compte de la probabilité de cette configuration, admettons simplement que la fixation de l'oxygène se fait en donnant lieu conformément au schéma de la figure 6 à un complexe superficiel dont le motif élémentaire serait C_2O_4. Dans ces conditions, on voit bien que la dissociation d'un tel complexe donne conformément à l'expérience :

$$\text{(II)} \qquad C_2O_4 \longrightarrow CO_2 + 2\,CO$$

Ces données précisées, nous allons établir que l'émission de lumière est due à la réaction du deuxième type; or, celle-ci a été observée par Lothar-Meyer dans un domaine de température plus élevé que celui où nous avons nous-mêmes enregistré l'émission.

Mais cet écart n'est pas surprenant si l'on songe que dans une certaine région de température, les deux mécanismes doivent se superposer. Entre 1000° et 1300° C, le processus de dissolution est de beaucoup le plus important; mais le photocompteur à CuI, en raison de sa sélectivité et de sa haute sensibilité qui permet de déceler, ainsi qu'on le sait des processus intermédiaires portant sur quelques dizaines de molécules élémentaires, enregistre facilement les effets de la réaction du deuxième type alors que celle-ci échappe au contrôle de l'analyse chimique. D'ailleurs, les expériences de Lothar-Meyer montrent que la vérification du processus de « dissolution » se fait avec une précision relativement faible et qu'au surplus, entre 1300° et 1500°, les résultats sont peu reproductibles et, d'après lui, non interprétables.

La sensibilité spectrale du photocompteur à CuI s'étend jusqu'à 2000 Å, valeur dont le quantum correspond environ à 150 kg-cal par molécule-gramme; par suite, la réaction élémentaire qui est responsable du rayonnement doit être capable de libérer une égale quantité d'énergie.

Les chaleurs de formation de CO et de CO_2, produits de la combustion, sont respectivement en kg-cal 26 et 94; elles sont évidemment beaucoup trop faibles pour rendre compte du quantum émis.

Si l'on se reporte aux schémas des figures 5 et 6 des deux processus d'oxydation, on pourrait, théoriquement, admettre que toute la chaleur dégagée par l'un ou l'autre des mécanismes est condensée sur une seule molécule (CO ou CO_2).

On trouverait ainsi pour la réaction du type (1) 250 kg-cal et pour l'autre 142 kg-cal. Mais il est facile de montrer que la probabilité de telles accumulations d'énergie est sinon nulle, du moins extrêmement petite. Il est plus rationnel de penser que la molécule responsable de l'émission doit emprunter l'énergie qu'elle libérera

ultérieurement sous forme de lumière à un acte de transfert aussi simple que possible.

Parmi les mécanismes de transfert dont la probabilité ne correspond pas à un acte exceptionnel, on a souvent montré, dans les réactions par chaîne, que la transmission de la réaction peut se faire, particulièrement dans le cas où l'un des processus élémentaires est exothermique, grâce à une quantité d'énergie, $W + Q$, égale à la somme de l'énergie d'activation et de l'énergie interne du processus; on a là une accumulation d'énergie en une seule étape infiniment plus probable que les accumulations successives qui ne peuvent être que quasi miraculeuses. Dans ces conditions, dans l'oxydation du carbone, l'émission serait due au retour à l'état normal de molécules ayant un taux d'excitation égal à $W + Q$.

Considérons donc, de ce point de vue, les deux processus dont peut être le siège la combustion du carbone.

Considérons tout d'abord la réaction $4\ C + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO + 2\ CO_2$ dont l'énergie d'activation est de 20 kg-cal environ, si l'on suppose que c'est la molécule de CO qui est excitée, on trouve pour $W + Q$, 46 kg-cal. Mais, en attribuant l'excitation à la molécule de CO_2, on obtient pour $W + Q$ des nombres voisins de 114 kg-cal. Toutes ces valeurs sont insuffisantes pour rendre compte de la grandeur du photon émis et comme, par ailleurs, l'énergie d'activation mesurée au moyen des compteurs est de 85 kg-cal, nous sommes en droit de conclure que la réaction du premier type liée à l'absorption de l'oxygène par le carbone n'est pas la cause de l'émission lumineuse.

Soit maintenant le processus $3\ C + 2O_2 \rightarrow C_3O_4 \rightarrow 2\ CO + CO_2$. Si l'on admet $W = 80$ kg-cal, on obtient pour $W + Q$ une énergie de 106 kg-cal quand c'est la molécule de CO qui est excitée et de 174 kg-cal quand c'est la molécule de CO_2. On voit, par conséquent, que c'est l'excitation de la molécule d'acide carbonique qui est vraisemblablement responsable, par désactivation, de l'émission ultraviolette observée.

Enfin, le fait que les données de la cinétique de la réaction globale conduisent à une énergie d'activation de 80 kg-cal valeur très voisine de celle que l'on peut déterminer par la méthode photogénique, permet de penser que le dernier procédé donne la mesure de l'énergie d'activation de la réaction élémentaire de formation du complexe et que ce processus doit être le plus lent.

Il eut été particulièrement intéressant de confirmer ces conclusions par des considérations spectrales basées sur les niveaux d'excitation des molécules de CO et de CO_2 et c'est la raison qui nous a fait déterminer le spectre de l'émission, donné plus haut. Malheureusement, d'une part les niveaux de ces molécules sont extrêmement rapprochés les uns des autres et, d'autre part, le spectre de l'émission s'est présenté, sans doute en raison de la précision insuffisante des mesures, sous forme d'une très large bande d'intensité sensiblement constante dans le domaine examiné.

Mais on peut, par une voie extrêmement différente, confirmer les conclusions précédentes et préciser le rôle important joué dans le mécanisme de la combustion du carbone par les quanta de grande énergie (150 kg-cal) dont l'analyse photogénique révèle l'existence.

Si l'on examine les données des expériences de Lothar-Meyer l'action des molécules d'oxygène sur le filament de carbone étant faite, dans tous les cas, à des pressions où la théorie cinétique des gaz est applicable, on peut, grâce à elle, calculer le nombre total, N, des chocs de O_2 sur le carbone. Ce nombre est donné par :

$$N = \frac{3{,}5.10^{8}}{\sqrt{M.T}}\ p$$

où p désigne la pression en 10^{-3} mm de mercure, M la masse moléculaire, T la température absolue de l'atmosphère gazeuse, N étant exprimé en micromolécules par minute et par cm^2 de surface. D'autre part, si E désigne l'énergie d'activation du processus, le nombre, n, dans le même temps, de chocs efficaces, c'est-à-dire suivis de réaction est donné par : $n = N e^{-\frac{E}{RT}}$. Enfin, on peut comparer les valeurs ainsi calculées au nombre, m, de molécules d'oxygène consommées dans les mêmes conditions.

Le tableau suivant qui contient les résultats de ces comparaisons pour les deux types de réaction, montre que dans le cas de la réaction s'effectuant par dissolution préalable de l'oxygène n et m sont du même ordre de grandeur, ce qui signifie que chaque rencontre efficace est suivie de réaction.

Mais, si l'on fait la même comparaison pour le processus d'oxydation du deuxième type, on constate que le nombre de chocs efficaces calculé à partir de la théorie cinétique des gaz est extrêmement faible par rapport au nombre de molécules d'oxygène consommées dans le même temps.

On peut en conclure ainsi que le confirme d'ailleurs l'ordre zéro de la réaction dans ce domaine de température que l'activation directe par choc est totalement

impuissante à rendre compte de la vitesse d'oxydation observée expérimentalement. Il faut donc faire appel à une autre source d'énergie d'activation.

TABLEAU IV.

Réaction : $4\,C + 3O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,CO$
W = 20 kg-cal.

T	Pression en m/m Kg.10³	N	n	m
1160	2,6	90	0,16	0,3
1160	11,4	3820	0,59	0,6
1160	16,2	504	0,25	0,76
1160	109,3	3.650	0,66	0,7
1160	111,0	3.700	0,67	0,8
1390	111,0	37.000	52,0	2,50
1520	12,1	400	0,56	0,62
1520	16,2	504	0,25	0,81
1520	600	20.000	27,0	36,0

Réaction : $3\,C + 2O_2 \rightarrow 2\,CO + CO_2$
W = 90 kg-cal.

T	Pression en m/m Kg.10³	N	n.10³	m
1910	8,6	265,7	1,60	0,21
1916	10,7	318,3	2,12	0,32
1960	2,1	64,9	0,7	0,40
1960	10,3	318,3	3,4	0,60
2050	1,9	58,7	1,80	0,93
2050	8,6	265,7	8,0	1,21
2050	10,7	330,6	9,90	0,95
2050	10,7	330,6	9,90	1,30
2050	70	216,3	6,8	11,2

On est ainsi conduit à admettre que la réaction s'effectue par chaîne dont la transmission se fait grâce à l'énergie des molécules activées de CO_2 dont l'émission ultraviolette révèle l'existence. On peut alors représenter l'ensemble de la réaction d'oxydation par le schéma :

$$3\,C + 2O_2 \rightarrow C_3O_4 \rightarrow 2\,CO + CO_2^*$$
$$CO_2^* + 3\,C + 2O_2 \rightarrow C_3O_4 \rightarrow 2\,CO + CO_2 + CO_2^*$$
$$CO_2^* \rightarrow CO_2 + h\nu$$

On conçoit ainsi que l'émission ultraviolette, enregistrée grâce au compteur photoélectrique soit très faible; son intensité est, en effet, d'autant plus petite que la chaîne est elle-même plus longue; mais elle représente une donnée de toute première importance puisqu'elle fournit la preuve de l'existence de transferts d'énergie indispensables à l'acte chimique.

Conclusions.

L'analyse photogénique de la combustion du carbone fournit donc des précisions particulièrement intéressantes sur le mécanisme intime de la réaction, principalement sur la nature du processus superficiel qui s'effectue dans le domaine des hautes températures où le phénomène de dissolution de l'oxygène dans le carbone peut être considéré comme négligeable.

Au surplus, ces données permettent de répondre aux réserves qui ont parfois été faites en ce qui concerne l'intérêt que le chimiste devrait porter à ces phénomènes d'émission. En se basant sur le nombre souvent faible de photons émis dans les processus photogéniques, certains ont parfois estimé qu'il ne s'agissait là que de phénomènes secondaires n'ayant que de lointains rapports avec l'acte chimique essentiel. Si les faits précédents ne paraissent pas suffisamment convaincants, il est facile d'apporter, pour ainsi dire, une preuve quantitative du rôle essentiel que jouent dans le mécanisme profond de la réaction les transferts d'énergie par quanta dont la lumière perçue est en quelque sorte le message.

Nous avons vu, en ce qui concerne la réaction $3\,C + 2\,O_2 \rightarrow 2\,CO + CO_2$, que le nombre de chocs efficaces, n, de molécules de O_2 sur le graphite, calculé par la théorie cinétique des gaz en tenant compte de l'énergie d'activation n'était pas suffisant pour rendre compte du nombre m, de molécules d'oxygène consommées dans les mêmes conditions, ainsi est-on conduit à admettre que la combustion s'effectue grâce à une transmission par chaîne. L'amorçage initial de l'acte chimique peut être attribué à un choc suffisamment énergique, après quoi la chaîne se propage jusqu'à sa coupure par désactivation avec émission de lumière. Dans ces conditions, le nombre moyen des maillons est donné par le rapport $\frac{m}{n}$.

Le tableau V contient les valeurs de la longueur de la chaîne calculées de cette manière à plusieurs températures et à différentes pressions.

D'un autre côté, on peut également calculer cette grandeur à partir des résultats relatifs à l'émission ultraviolette. Comme nous avons supposé que le mécanisme de propagation se faisait grâce aux quanta de grande énergie, le nombre total, μ, pour une quantité m d'oxygène consommé, compte tenu de ce fait que 1 quantum correspond à 2 molécules de O_2, est donné par $\mu = \frac{1}{2}\mathfrak{N}\text{-}m$ ou $\mathfrak{N}$ représente le nombre d'Avogadro.

TABLEAU V.

p.10³ m mHg	T	Micro-mol. O_2 consom. par minute m	$e^{-\frac{50}{RT}}$	n. nombre de chocs efficaces en micro-mol./min.	m/n	$e^{-\frac{90}{RT}}$	n. nombre de chocs efficaces en micro-mol./min.	m/n
10,3	1960	0,06	$1.42.10^{-9}$	4.5×10^{-7}	$1.32.10^{-5}$	$1,10^{-10}$	$3.18.10^{-8}$	3.10^{6}
2.1	—	0.04	—	0.91 —	$43.0.10^{-5}$	—	0.65 —	6 —
50	—	0.05	—	3.92×10^{-6}	$1.28.10^{-5}$	—	$27.31.10^{-8}$	$1.8.10^{5}$
1,6	2050	0.12	$3.55.10^{-9}$	9.50×10^{-7}	$1.27.10^{-5}$	$3.17.10^{-10}$	$8.4.10^{-8}$	$1.4.10^{6}$
1,9	—	0.09	—	2.05×10^{-7}	$3,6.10^{-5}$	—	$1,78.10^{-8}$	$5.0.10^{6}$
70 0	—	0,11	—	$7 70 \times 10^{-7}$	$1.4.10^{-5}$	—	$6,85.10^{-8}$	$1,6.10^{6}$
8,6	1910	0.02	$7.95.10^{-10}$	2.1×10^{-7}	$1.0.10^{-5}$	$5,50.10^{-11}$	$14.6.10^{-8}$	$1,4.10^{6}$
10,7	2050	0.09	$3.55.10^{-9}$	11.5×10^{-7}	$0,78.10^{-5}$	$3.17.10^{-10}$	$10.5.10^{-8}$	9.10^{5}
10,7	1910	0,03	$7.95.10^{-10}$	2.58×10^{-7}	$1.16.10^{-5}$	$5.50.10^{-11}$	$16.2.10^{-8}$	$1.9.10^{6}$
10.7	2050	0 13	$3 65.10^{-9}$	11.5×10^{-7}	$1.35.10^{-5}$	$3.17.10^{-10}$	$10,5.10^{-8}$	$1,3.10^{5}$
95	2050	0,11	$3,55.10^{-9}$	100×10^{-7}	$0,1.10^{-5}$	$3,17.10^{-10}$	$94,0.10^{-8}$	$1,2.10^{5}$
0.6	2125	2.01	$6,31.10^{-9}$	$1.23.10^{-7}$	$1.6.10^{-5}$	$6.31.10^{-10}$	$1.3.10^{-8}$	$1,5.10^{6}$
8.0	—	2,01	$9.31.10^{-9}$	34.10^{-7}	6.10^{-6}	$6.31.10^{-10}$	$3,6.10^{-7}$	$5.5.10^{6}$
0.35	2245	4,0	$2.24.10^{-8}$	$1 98.10^{-7}$	2.10^{-5}	$2,0.10^{-9}$	$2.1.10^{-8}$	$1.9.10^{6}$
1.3	—	4.0	$2.24.10^{-8}$	$7.4.10^{-7}$	54.10^{-5}	$2.0.10^{-9}$	$8,0.10^{-8}$	$5.0.10^{7}$
265.0	—	4.5	$2.24.10^{-8}$	$14.8.10^{-7}$	$0,30.10^{-5}$	$2.0.10^{-9}$	$1,6.10^{-5}$	$2.8.10^{5}$
0.30	2163	14.7	$8.92.10^{-9}$	$2.3.10^{-6}$	$0,64.10^{-5}$	$1.13.10^{-6}$	$3.6.10^{-7}$	$4,1.10^{7}$
15,6	—	14.7	$8.92.10^{-9}$	$38.7.10^{-6}$	$4,0.10^{-5}$	$1.13.10^{-6}$	$5,8.10^{-8}$	$0,3.10^{5}$

Enfin, en désignant par α (*) le nombre de quanta émis sous forme de photons par cm² de filament dans toutes les directions de l'espace, la longueur de la chaîne est également donnée par le rapport μ/α.

Les comparaisons entre elles des deux valeurs obtenues pour le nombre de maillons doivent être naturellement faites toutes conditions égales, or, les déterminations photogéniques correspondent à des températures plus faibles que celles des expériences cinétiques mais, par extrapolation des droites de la figure 4, on détermine aisément les intensités d'émission pour des températures où les expériences cinétiques ont été faites; cette extrapolation est parfaitement justifiée puisque la relation d'Arrhénius s'applique au domaine des températures élevées.

Pratiquement, l'extrapolation des valeurs de ΔN pour des températures élevées a été faite à partir de la relation :

$$\text{Log.}\Delta N = 14{,}96 - 0{,}4343.W.1/T$$

Le tableau contient quelques données relatives au calcul de la longueur de la chaîne à partir des données photogéniques.

Dans ce tableau VI on a donné les longueurs de la chaîne calculées pour des énergies d'activation photogéniques de 90 kg-cal et de 95 kg-cal valeurs qu'il est raisonnable de comparer aux résultats des calculs basés sur la cinétique. Il ne faut pas oublier, en effet, que les mesures cinétiques ont été faites à des pressions plus faibles que les mesures photogéniques, or, l'énergie d'activation déterminée à partir de ces dernières dépend de la pression.

Rappelons que pour $p = 200$ mm Hg, $W = 65$ kg-cal; $p = 100$ mm Hg, $W = 84$ kg-cal et $p = 50$ mm Hg, $W = 90$ kg-cal. Ces nombres montrent qu'à partir de $p = 100$ mm Hg, l'énergie d'activation varie très peu quand la pression s'abaisse. On peut ainsi admettre que l'énergie d'activation de la réaction photogénique pour les pressions qui correspondent aux expériences cinétiques est peu différente de 90 à 95 kg-cal.

Dans ces conditions, la comparaison des longueurs de chaîne contenues dans les tableaux V (colonne 6) et VI (colonnes 6 et 8) montrent que les valeurs du nombre de maillons déterminées photogéniquement et à partir des résultats de la cinétique sont donc du même ordre de grandeur.

Cette concordance remarquable confirme quantitativement l'existence des transferts d'énergie par quanta, transferts qui sont l'élément essentiel de la propagation de la réaction puisque l'on vérifie, en définitive, qu'au total il y a autant de quanta produits que de molécules de O_2 exigées pour la combustion.

(*) Pour un filament de 0,4 cm de surface, un angle solide de $\frac{1}{500}$, $\alpha = 5.10.\ \Delta N$; ΔN représentant l'accroissement du nombre de décharges pour 15 sec.

TABLEAU VI.

$\mu = 3\ m\ 10^{17}$

p.10³ m/m Hg	T	Micromol. O_2 consommées par min. m		$\nu_{20\cdot000}$	$\mu/\nu_{20\cdot000}$	$\sigma_{95\cdot000}$	$\mu/\nu_{95\cdot000}$
10,8	1960	0,06	$1,8\cdot10^{16}$	$45,6\cdot10^{10}$	$0,4\cdot10^{5}$	$10,2\cdot10^{10}$	$1,8\cdot10^{5}$
2,1	—	0,04	1,2 —	45,6 —	0,26 —	—	$1,2\cdot10^{5}$
90	—	0,05	1,5 —	45,6 —	0,33 —	—	$1,5\cdot10^{5}$
8,6	2050	0,12	$3,6\cdot10^{16}$	$8,1\cdot10^{11}$	0,45 —	$16,2\cdot10^{10}$	$2,20\cdot10^{5}$
1,9	—	0,09	$2,7\cdot10^{16}$	$8,1\cdot10^{11}$	0,33 —	—	$1,6\cdot10^{5}$
70,0	—	0,11	$3,3\cdot10^{16}$	$8,1\cdot10^{11}$	0,41 —	—	$2,05\cdot10^{5}$
8,6	1910	0 02	$6\cdot10^{15}$	$25,6\cdot10^{10}$	0,23 —	$4,56\cdot10^{10}$	$1,3\cdot10^{5}$
10,7	2050	0,09	$2,7\cdot10^{16}$	$8,1\cdot10^{11}$	0,33 —	$16,2\cdot10^{10}$	$1,65\cdot10^{5}$
—	1910	0,03	$9,0\cdot10^{15}$	$25,6\cdot10^{10}$	0,35 —	$4,56\cdot10^{10}$	$1,97\cdot10^{5}$
—	2050	0,13	$3,9\cdot10^{16}$	$8,1\cdot10^{11}$	0,48 —	$16,2\cdot10^{10}$	$2,42\cdot10^{5}$
95	—	0,11	$3,3\cdot10^{16}$	$8,1\cdot10^{11}$	0,41 —	$16,2\cdot10^{10}$	$2,05\cdot16^{5}$
0,66	2125	2,01	$6,03\cdot10^{17}$	$34,5\cdot10^{11}$	$1,75\cdot10^{+5}$	$8,10\cdot10^{11}$	$7,7\cdot10$
18,0	—	2,01	$6,03\cdot10^{17}$	$34,5\cdot10^{11}$	$1,75\cdot10^{+5}$	$8,10\cdot10^{11}$	$7,7\cdot10^{5}$
0,35	2245	4	$12\cdot10^{17}$	$10,25\cdot10^{12}$	$1,2\cdot10^{5}$	$26,1\cdot10^{11}$	$4,6\cdot10^{5}$
1,3	—	4	$12\cdot10^{17}$	$10,25\cdot10^{12}$	$1,2\cdot10^{5}$	$26,1\cdot10^{11}$	$4,6\cdot10^{5}$
215,0	—	4,5	$13,5\cdot10^{17}$	$10,25\cdot10^{12}$	$1,35\cdot10^{5}$	$26,1\cdot10^{11}$	$5,2\cdot10^{5}$
0,66	2465	14,7	$43,5\cdot10^{17}$	$6,45\cdot10^{13}$	$0,67\cdot10^{5}$	$16,2\cdot10^{12}$	$2,9\cdot10^{5}$
15,6	—	17,5	$52,5\cdot10^{17}$	$6,45\cdot10^{13}$	$0,80\cdot10^{5}$	$16,2,10^{12}$	$3,2\cdot10^{5}$

En résumé, à partir de 1000° C, la combustion du carbone s'effectue suivant deux mécanismes : d'abord entre 1000° et 1300° C, la réaction est due à la dissolution de l'oxygène dans le carbone; elle a un caractère topochimique et l'énergie nécessaire à l'acte chimique est entièrement empruntée aux chocs des molécules d'oxygène de la phase gazeuse. Cette réaction n'est pas capable d'émettre de la lumière ultraviolette.

Au-dessus de 1500° C, l'oxydation s'effectue uniquement suivant un processus superficiel qui, lui, est photogénique; l'énergie cinétique des chocs des molécules d'oxygène de la phase gazeuse est impuissante à rendre compte des faits. La réaction se produit par chaîne dont le porteur est constitué par des quanta de grande énergie provenant de l'activation de molécules de CO_2; la coupure de cette chaîne s'accompagne de l'émission de photons ultraviolets résultant de la désactivation de ces mêmes molécules. En réalité, dans le domaine des températures allant de 1000° à 1300°, cette deuxième réaction se produit également mais la réaction de dissolution y est prépondérante.

Bien que la vitesse de réaction du deuxième type dans cette région soit extrêmement faible, elle est cependant suffisante pour que les compteurs photoélectriques puissent la déceler. Mais, au fur et à mesure que la température s'élève, la dissolution de l'oxygène dans le carbone diminue cependant que la vitesse de la réaction superficielle augmente et, au-dessus de 1500° C, seul intervient le processus photogénique.

(1) EUCKEN, *Lecl. f. angew. Chem.*, 1930, **43**, 987. — (2) Lothar MEYER, *Zeit. Phys. Chem.*, 1932, **17**, 385; 1934, **40**, 456. — (3) R. AUDUBERT et VAN DOORMAL, *C. R.*, 1933, **196**, 1883; R. AUDUBERT, *C. R.*, 1907, **198**, 1934; *C. R.*, 1935, **200**, 918; *Journal de Chimie Physique*, t. VI, 1935, 451. — (4) R. AUDUBERT, *C. R.*, 1937, **205**, 133; *C. R.*, 1938, **206**, 148; R. AUDUBERT et C. RACZ, *C. R.*, 1939, **208**, 1810; R. AUDUBERT et E. VERDIER, *C. R.*, 1939, **208**, 1984; C. RACZ, *C. R.*, 1939, **209**, 534. — (5) HOFFMANN, voir Bibl. Mathieu (M.). Réactions topochimiques. Hermann et Cie. Ed., Paris. — (6) FRENZEL et CSOLAN, voir Bibl. Mathieu (M.). Réactions topochimiques. Hermann et Cie, Ed., Paris.

N° 50. — Remarques sur quelques courbes de neutralisation d'acides complexes; par MM. Émile CARRIÈRE et Henri GUITER (14.6.44).

La forme de la courbe, représentant les valeurs du *p*H en fonction des quantités d'acide ou de base ajoutées à la solution d'un sel complexe alcalin, dépend de l'acide complexe étudié, du cation du sel complexe, de la nature de l'anion apporté pour diminuer le *p*H.

Au cours de nos préparations de vanadates (1) ou de molybdates (2) alcalins par cristallisation fractionnée à partir de solutions amenées à des *p*H variés, nous avons été conduits à mesurer le *p*H d'une prise d'essai de sel complexe alcalin en solution, lorsque nous lui ajoutions des quantités connues d'acide ou de base titrés. M. Riza Berkem (3) a effectué les observations correspondant aux tungstates de sodium au cours de la préparation de sa thèse sous la direction de M. Carrière. Des courbes de titrage potentiométrique ou de neutralisation de ce type ont déjà été tracées pour les vanadates de sodium (4), les molybdates de potassium, d'ammo-

nium (5) et de sodium (6), les chromates de sodium (7), les tungstates de sodium (8) et de potassium (5).

Nos résultats diffèrent assez souvent de ceux obtenus par les chercheurs précédents; en outre, ils permettent une étude systématique des divers facteurs susceptibles d'intervenir.

Notre mode opératoire a consisté à partir de solutions titrées de métavanadates (VO_3Li, VO_3Na, VO_3K), de chromate, molybdates et tungstate normaux (CrO_4Na_2, MoO_4Li_2, MoO_4Na_2, MoO_4K_2, $MoO_4(NH_4)_2$, WO_4Na_2) et à additionner chaque prise d'essai d'un certain volume d'acide (chlorhydrique ou acétique) ou de base (celle qui correspond au métal du sel étudié) titrés.

Nous n'avons pas étendu toujours à un même volume total avec de l'eau, comme d'autres chercheurs l'ont fait, et, en conséquence, nos solutions de *p*H moyen, de l'ordre de *p*H = 7 ont une molarité supérieure à celle des solutions de *p*H extrêmes. L'allure de la courbe ne s'en trouve pas sensiblement modifiée. Les *p*H ont été mesurés colorimétriquement au comparateur Hellige à 0,1 unité près.

Tableaux des valeurs du *p*H obtenues.

Vanadates de lithium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{8}{1000}$ VO_3 Li mol g.

cm³ ClH–N	*p*H	cm³ HOLi–N	*p*H
6	3,7	1	8,5
5	3,7	4	9,1
4	4,4	8	9,3
3	6,2	12	9,6
2	6,4	16	9,8
1	6,6	20	10
0	7,3	24	10,4
		32	11,1

Les fortes additions d'acide provoquent la précipitation de produits rouges et le *p*H se fixe à 3,7.

Vanadates de sodium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{8}{1000}$ VO_3Na mol g.

cm³ ClH–N	*p*H	cm³ HONa–N	*p*H
10	1,6	2	10,2
9	1,7	4	11,8
8	1,8	8	11,8
7	2	12	11,9
6	2,3	16	12
5	2,8	20	12,1
4	5	24	12,2
3	6,7	28	12,3
		30	12,3

Vanadates de potassium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{32}{1000}$ VO_3K mol g.

cm³ Cl H–N	*p*H	cm³ HOK–N	*p*H
12	2,9	2	9,1
10	2,9	8	9,9
8	5,6	16	10,5
6	6	24	11,6
4	6,4	32	12
2	6,8	40	12,4
0	8,1	48	12,7
		56	12,9
		64	13,1

Les fortes additions d'acide provoquent la précipitation de produits rouges et le *p*H se fixe à 2,9.

Sulfate de sodium.

Chaque prise d'essai est de 10 cm³ contenant $\frac{0,5}{1000}$ SO_4Na_2 mol g.

cm³ ClH–N	pH
2	0,8
1	1

cm³ ClH 0,1 N	
4	1,8
2	2,1
1	2,5

cm³ HONa–0,1 N	pH
0	6,8
1	11,4
2	11,6

cm³ HONa–N	
2	12,5

Chromates de sodium.

Chaque prise d'essai est de 10 cm³ contenant $\frac{0,5}{1000}$ $Cr\,O_4\,Na_2$ mol g.

cm³ ClH–N	pH
4	1,4
2	1,4
1	1,6

cm³ ClH 0,1 N	
9	1,7
8	1,9
7	2,1
6	2,4
5	2,5
4	5,5
3	6,1
2	6,4
1	7

cm³ HONa 0,1 N	pH
0	8,6
1	11,2
2	11,6
5	11,6

cm³ HONa–N	
2	11,7

Molybdates de lithium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{12,5}{1000}$ $Mo\,O_4\,Li_2$ mol g.

cm³ ClH-5-N	pH
10	<0,2
8	0,2
6	0,3
5	0,7
4	1,8
3	4,8
2	5,6

cm³ ClH–N	
5	6,2
2	6,4

cm³ CH_3CO_2H pur	pH
20	2,8
10	3,4
2	4,4
1	5,2

cm³ CH_3CO_2H–N	
10	6
6	6,3
4	6,4
2	6,7
0	8,3

cm³ HOLi–N	pH
1	11
2	11,4
3	11,4
5	11,5
8	11,6
12	11,7
16	11,8
20	11,9
30	12
35	12,1
40	12,2
45	12,3
50	12,4
60	12,5

Molybdates de sodium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{10,5}{1000}$ MoO_4Na_2 mol g (et un excès de soude)

cm³ ClH–N	pH
30	0,9
25	1,9
20	4,4
16	5,6
12	6,1
8	6,2
6	6,3
4	6,6
2	9,4
1	10,6

cm³ CH_3CO_2H pur	pH
20	3,4
10	3,6
2	4,2
1	5,6

cm³ CH_3CO_2H–N	
8	6,2
4	6,8
2	9,4
1	10,6
0	11,6

cm³ HONa–N	pH
1	11,7
2	11,8
4	11,9
8	12,1
12	12,3
16	12,4
20	12,5
30	12,6
35	12,6
40	12,7
50	12,8
60	12,8

Molybdates de potassium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{12,5}{1000}$ MoO_4K_2 mol g.

cm³ ClH–N	pH	cm³ CH_3CO_2H pur	pH	cm³ HOK–N	pH
50	0,2	20	2,8	1	11,6
40	0,3	10	3,8	2	12
30	0,5	2	4,6	4	12,4
25	0,8	1	4,8	8	12,5
20	1,5	cm³ CH_3CO_2H–N		12	12,6
15	2,6			16	12,8
10	4,4	10	6,3	20	>12,8
6	5,6	7	6,5		
3	6,8	5	6,7		
1	7,3	2	7		
		0	7,5		

Les fortes additions d'acide provoquent la précipitation de produits blancs.

Molybdates d'ammonium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{12,5}{1000}$ $\frac{5\ Mo\ O_3,\ 2(NH_4)_2O\ mol\ g.}{5}$

cm³ ClH–5 N	pH	cm³ CH_3CO_2H pur	pH	cm³ $HONH_4$–N	pH
10	< 0,2	20	2,2	1	5,9
7	0,3	10	2,7	2	6,2
4	0,3	2	3,2	4	6,4
3	0,9	1	3,5	10	6,8
1	2,6	cm³ CH_3CO_2H–N		cm³ $HONH_4$–10 N	
cm³ ClH–N		10	3,7	2	8,3
3	3	7	3,9	5	9,8
1	4,2	5	4	10	10,4
0	5,3	2	4,6		

Les fortes additions d'acide provoquent la précipitation de produits blancs.

Tungstates de sodium.

Chaque prise d'essai est de 20 cm³ contenant $\frac{10}{1000}$ WO_4Na_2 mol g.

cm³ ClH–N	pH	cm³ HONa–0,1 N	pH
10	1,1	4	10,6
9	1,6	20	>12,8
8	3		
7	5,6		
6	6,4		
5	7,0		
4	7,4		
3	7,7		
2	7,8		
0	8,4		

A partir de ces résultats, nous avons pu tracer les courbes ci-jointes. En ordonnées, nous avons porté les *p*H, en abscisses, les rapports des équivalents d'acide (à gauche) ou de base (à droite) ajoutés, aux équivalents des sels complexes mis en jeu. Nous désignons toujours par « *p* » le rapport des molécules d'oxyde basique aux molécules d'anhydride d'un sel.

Influence de l'acide complexe étudié.

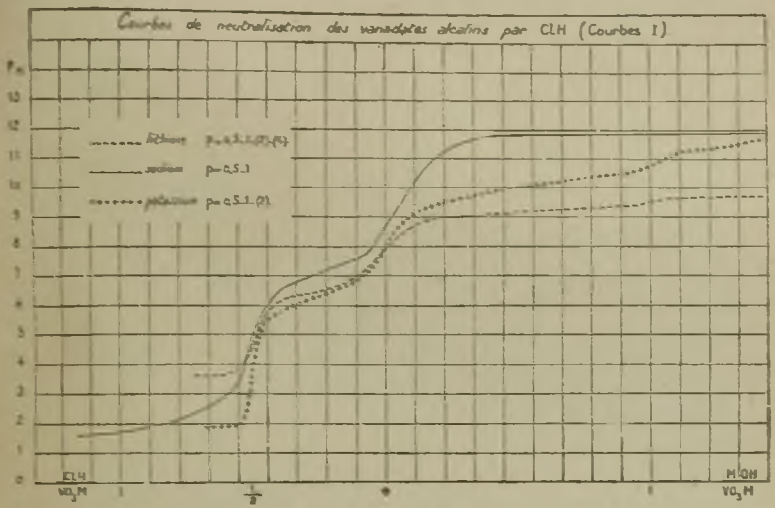
Il est normal que la nature d'un acide complexe joue un rôle important dans l'allure des courbes de titrage de ses sels. Tout d'abord il y a une influence de la colonne de la classification périodique à laquelle appartient le métalloïde de l'acide.

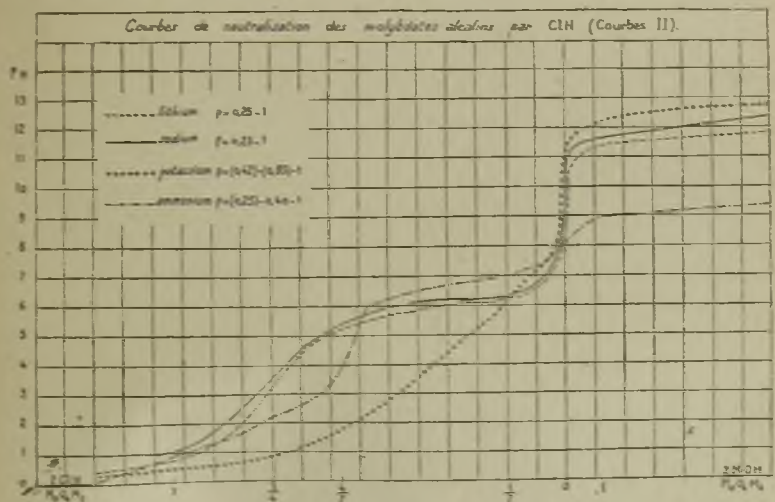
Les courbes de titrage des trois vanadates alcalins ont un air de famille avec leurs deux points d'inflexion correspondant au bivanadate ($p = 1/2$) et au métavanadate ($p = 1$), le premier ayant une tangente à pente beaucoup plus forte que le second (courbes I).

MM. Britton et Robinson, en titrant de l'orthovanadate de sodium par de l'acide chlorhydrique, déclarent avoir observé une diminution lente du *p*H à 11,65 à 8,4

au cours de l'addition des quantités d'acide chlorhydrique correspondant aux $\frac{13}{51}$ du sodium total, puis, à ce moment-là, une chute brusque, qui correspondrait à un sel de nombre p compris entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$. Nos résultats sont en opposition avec les leurs et affirment l'existence en solutions d'ions di et métavanadiques.

Au contraire, les métalloïdes hexavalents se caractérisent par un point d'inflexion à tangente verticale pour le passage par le sel normal ($p = 1$) (courbes II).





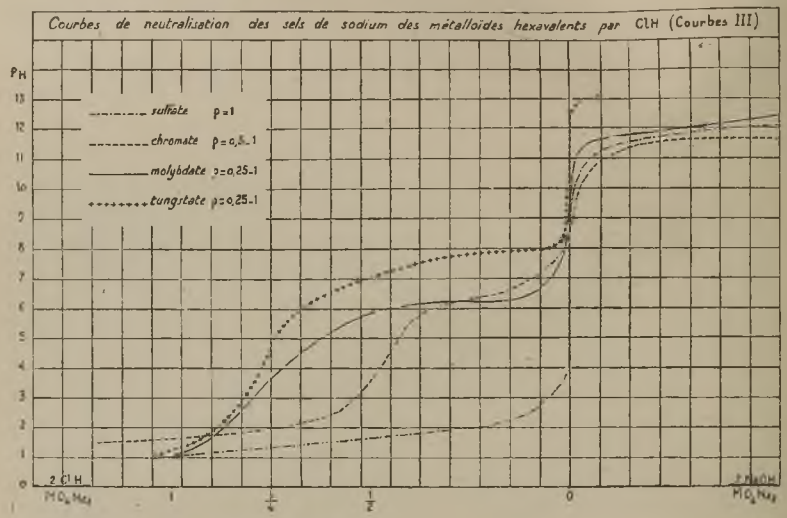
Entre les métalloïdes hexavalents, nous observons des variations régulières lorsque la masse atomique augmente (courbes III).

La courbe relative au sulfate de sodium présente un seul point d'inflexion au passage par le sulfate normal ($p = 1$); ceci tient à ce que l'anhydride sulfurique ne donne qu'un seul acide SO_3, OH_2 présentant deux hydrogènes acides identiques.

La courbe relative aux chromates de sodium présente deux points d'inflexion correspondant à $p = 1$ et $p = 0,5$; l'anhydride chromique peut donner deux acides

CrO_3, OH_2 et 2 CrO_3, OH_2 présentant chacun deux hydrogènes acides identiques.

Les courbes relatives aux molybdates et tungstates de sodium se situent au-dessus des précédentes. Nous avons toujours le point d'inflexion correspondant à $p = 1$, mais le second point d'inflexion est rejeté jusqu'à $p = 0,25$. Les anhydrides chromique et tungstique manifestent donc en solution les ions correspondant aux acides MoO_3, OH_2–, WO_3, OH_2 et 4 MoO_3, OH_2–, 4 WO_3, OH_2.



La courbe correspondant aux tungstates passe constamment au-dessus de celle correspondant aux molybdates, ce qui montre que les acides tungstiques sont respectivement plus faibles que les acides molybdiques.

MM. Britton et German signalent l'existence de deux points d'inflexion sur la courbe de dosage de WO_4Na_2 par ClH, l'un entre pH 6,3 et 3,8 correspondant à la formation de para et métatungstate ($p = 0,42$ et 0,25), l'autre lors de l'apparition d'acide chlorhydrique libre dans la solution. Nos résultats diffèrent absolument des leurs; la courbe que nous obtenons est d'ailleurs identique, au-dessous de $pH = 6$ à la fraction de courbe de MM. Travers et Malaprade pour la neutralisation de l'acide tungstique par la potasse.

MM. Britton et German, traçant la courbe de dosage de MoO_4Na_2 par ClH, trouvent un point d'inflexion à pH 4,8 pour $p = 0,42$. Ce n'est que par vieillissement ou ébullition qu'ils observent un point d'inflexion pour $p = 0,25$. Ici encore, nos résultats sont en discordance avec les leurs.

Il est à remarquer que deux métalloïdes de familles différentes, mais de masses atomiques voisines, présentent des ressemblances : les courbes relatives aux vanadates et aux chromates de sodium ne sont pas sans analogies (courbes I et III).

Influence du cation du sel complexe.

Les trois courbes relatives aux vanadates alcalins présentent une ressemblance générale (courbes I). Cependant, en milieu très acide, les courbes du lithium et du potassium se terminent par des paliers, car les additions d'acide ont pour résultat de précipiter des produits vanadiques acides. Le même phénomène ne se produit pas avec l'ion sodium et l'on peut atteindre des pH plus faibles.

En milieu basique, les courbes du lithium et du potassium caractérisent par deux légers points d'inflexion un pyrovanadate avec $p = 2$, et celle du lithium un vanadate plus basique avec $p = 4$ (cette dernière partie de la courbe n'a pu figurer sur notre graphique).

En milieu très alcalin, les courbes sont toujours superposées dans l'ordre potassium, sodium, lithium, la potasse étant le plus fortement dissociée.

Les courbes de dosage des molybdates alcalins par l'acide chlorhydrique appellent un commentaire plus important.

Les deux courbes relatives au lithium et au sodium sont absolument identiques,

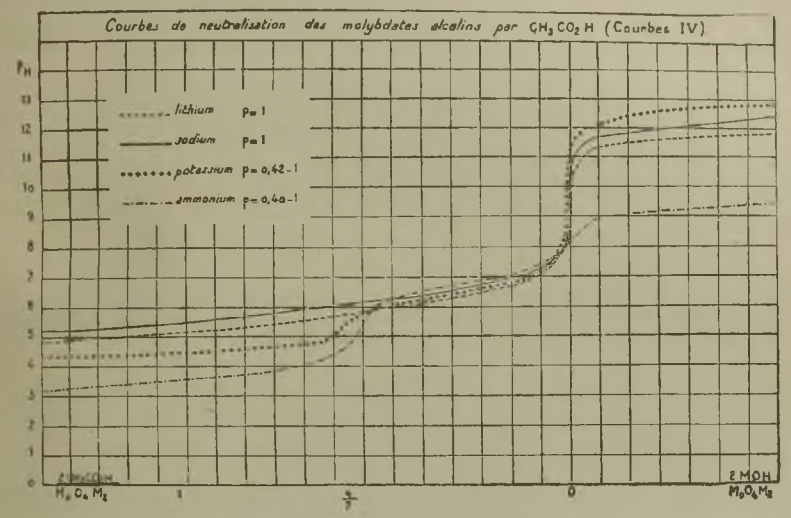
la première étant légèrement en dessous de la seconde. Toutes les deux indiquent l'existence de sels pour $p = 1$ et $p = 0,25$.

La courbe relative à l'ammonium a un ressaut de l'ordre des erreurs d'expérience pour $p = 0,25$, mais deux points d'inflexion bien accusés pour $p = 0,40$ et $p = 1$.

La courbe relative au potassium ne présente qu'un seul point d'inflexion net pour $p = 1$. Deux ressauts pour $p = 0,85$ et $p = 0,42$ sont de l'ordre des erreurs d'expérience.

MM. Travers et Malaprade ont tracé les courbes relatives à l'ammonium et au potassium en ajoutant de l'alcali à l'acide molybdique. Ils les ont obtenues d'un type analogue à celui de nos courbes du lithium et du sodium; par conséquent leurs résultats sont très différents des nôtres. Il semble pourtant naturel que le plus important des molybdates d'ammonium, le paramolybdate ($p = 0,40$) corresponde à des ions très stables dans les solutions de molybdates d'ammonium.

Les courbes de dosage des molybdates alcalins par l'acide acétique (courbes IV) se classent en deux groupes :



Celles du lithium et du sodium avec un seul point d'inflexion pour $p = 1$;

Celles du potassium et de l'ammonium avec deux points d'inflexion pour $p = 1$ et $p = 0,42$ ou $0,40$.

La faible dissociation des sels d'ammonium permet une plus grande dissociation de l'acide acétique; aussi la courbe qui leur correspond atteint-elle des pH plus faibles.

Influence de l'anion présent.

La comparaison des courbes de dosage des molybdates alcalins par les acides chlorhydrique (courbes II) et acétique (courbes IV) nous suggère quelques remarques :

Les courbes relatives aux sels d'ammonium ne diffèrent que par une pente plus ou moins rapide à gauche du point d'inflexion correspondant au paramolybdate.

La courbe relative à l'action de l'acide acétique sur le molybdate de potassium leur est tout à fait analogue.

Ceci montre que les ions paramolybdiques ($p = 0,40$ ou $0,42$) sont susceptibles de prédominer en présence d'ions potassium et ammonium, et que la force de l'acide auquel ils correspondent est comparable à celle de l'acide acétique.

Il reste cependant difficilement explicable que cet acide paramolybdique ne se manifeste pas davantage lors du titrage du molybdate de potassium par l'acide chlorhydrique.

Les courbes relatives aux sels de lithium et de sodium sont identiques dans chacun des deux cas. Leur forme s'explique aisément.

Les courbes de titrage par l'acide chlorhydrique montrent que l'ion paramolybdique n'est pas favorisé en solution, en présence d'ions lithium et sodium. En revanche, il se forme des ions tétramolybdiques ($p = 0,25$), correspondant à un acide fort.

Lorsque le titrage sera effectué par l'acide acétique, cet acide faible ne parviendra pas à libérer les ions tétramolybdiques. Nous n'aurons donc pas de deuxième point d'inflexion, puisque le paramolybdate ne se forme pas en solution et que le tétramolybdate ne peut être titré par l'acide acétique.

Conclusions.

L'analogie d'allure des courbes de neutralisation est donc conditionnée par le fait que les métalloïdes des acides complexes appartiennent à la même colonne de la classification périodique (analogie molybdates-tungstates) ou à la même ligne (analogie chromates-vanadates). Lorsqu'on parcourt une colonne de la classification, les variations des courbes correspondantes se produisent toujours dans le même sens.

L'influence des cations est considérable. Dans l'ensemble, les sels de lithium et de sodium s'opposent à ceux de potassium et d'ammonium.

Enfin, l'acide utilisé pour le titrage semble agir surtout par sa force; il sera capable de faire apparaître des anions d'acides complexes plus ou moins condensés et, par conséquent, plus ou moins forts.

(1) Henri GUITER, *Ann. Chim.*, 1941, **15** (11e série), 5; Émile CARRIÈRE et Henri GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, **8** (5e série), 691. — (2) Henri GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9** (5e série), 622; *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10** (5e série), 261; Mémoires communiqués à la Société chimique le 18 décembre 1943 et le 15 mars 1944. — (3) Riza BERKEM, Thèse de doctorat, Montpellier, 1939. — (4) BRITTON et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1930, **134**, 1261. — (5) MALAPRADE, *Ann. Chim.*, 1929, **11** (1re série), 104. TRAVERS et MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 1409. — (6) BRITTON et GERMAN, *J. Chem. Soc.*, 1930, **134**, 2154. — (7) MARGAILHAN, *C. R.*, 1913, **157**, 994. — (8) BRITTON et GERMAN, *J. Chem. Soc.*, 1930, **134**, 1249.

N° 51. — Sur le mécanisme de la diffusion de l'hydrogène dans le palladium à la température ordinaire; par MM. André MICHEL, Jacques BÉNARD et Georges CHAUDRON (23.6.44).

1° Nous avons confirmé l'existence des deux phases α et β à teneur en hydrogène variables et établi avec certitude les variations de leur paramètre cristallin à la température ordinaire Ces résultats sont qualitativement en accord avec les conclusions les plus récentes déduites de la forme des isothermes pression-concentration;

2° Nous avons analysé le mécanisme de saturation du métal par l'hydrogène électrolytique et distingué plusieurs stades dans cette opération. La coexistence possible de deux phases de concentration très différentes conduit à substituer à la notion simple de propagation d'un fluide dans un milieu homogène, celle plus complexe du développement d'un nouveau réseau cristallin aux dépens du réseau primitif;

3° Les phases décrites peuvent subir à basses températures, sous l'influence de la combustion superficielle spontanée, de la décharge électrique ou de la diffusion interne, d'importantes variations de concentration sans que leurs structures cristallines en soient pour autant modifiées;

4° L'hydrogène de la phase β peut être totalement éliminé sans qu'on n'observe de retour spontané à la structure α. Ce retour ne s'observe que lorsque la structure β se trouve associée initialement à la structure α;

5° Cette aptitude du réseau à rester dans un état métastable à la température ordinaire montre avec quelle prudence on doit confronter les données de structures et les chiffres de concentration lorsqu'on étudie le système palladium-hydrogène.

Parmi tous les métaux, le palladium est celui qui possède le plus grand pouvoir de dissolution à l'égard de l'hydrogène; il est en effet susceptible d'absorber plus de 1.000 fois son volume de ce gaz. Ce pouvoir de dissolution exceptionnel a attiré bon nombre de chercheurs, et les publications relatives au système palladium-hydrogène ne se comptent plus.

Le problème central paraissait il y a quelques années de savoir s'il s'agissait d'une simple dissolution, de caractère purement physique, ou d'une combinaison de caractère chimique avec formation d'hydrure défini. Les recherches de Lambert et Gates (1), puis celles de Gillepsie et Hall (2) reposant sur le tracé des courbes isothermes de variation de la concentration de l'hydrogène dans le métal, en fonction de la pression, ont conduit à considérer comme très probable l'existence d'un hydrure défini. Le travail de Linde et Borelius (3), qui ont examiné le palladium hydrogéné par la diffraction des rayons X, est venu apporter une confirmation aux études précédentes. Il y aurait dans le système palladium-hydrogène :

Une solution solide d'hydrogène dans le métal, dite phase α;

Un composé « défini » à teneur d'ailleurs variable, dit phase β. La symétrie cristalline de la phase β serait identique à celle du palladium (donc de la phase α) et la seule différence résiderait dans une valeur plus grande des paramètres cris-

tallins. Nous avons eu l'occasion, il y a quelques années (4 et 5) de confirmer en les précisant ces résultats.

Il nous est apparu que l'un des aspects les plus intéressants de cette question était la facilité avec laquelle les phases α et β se forment, même aux basses températures, et le rôle que jouent dans ces transformations les phénomènes de diffusion à l'état solide. Ainsi posé, le problème ne doit pas être abordé sans précautions. Certains chercheurs (6) ont étudié en effet cette diffusion du strict point de vue de la quantité d'hydrogène qui traverse une feuille d'épaisseur donnée dans un temps donné et dans des conditions déterminées. Cette conception est justifiée lorsque le système gaz-métal ne renferme qu'une seule phase, encore qu'il soit souvent difficile de s'affranchir des phénomènes superficiels, fixation et désorption, dont la vitesse propre vient souvent masquer la vitesse réelle de diffusion au sein du métal. Mais elle est insuffisante pour rendre compte des phénomènes de diffusion dans un système à deux phases tel que celui qui nous occupe. A la notion de propagation d'un fluide dans un milieu homogène, il faut dans ce cas substituer celle du développement d'un nouveau réseau cristallin aux dépens du réseau primitif, développement qui n'obéit pas nécessairement aux mêmes lois.

En dehors du fait que la connaissance exacte de la concentration en hydrogène dans le métal n'offre d'intérêt que dans la mesure où l'on est certain d'avoir une phase homogène, nous aurons l'occasion de constater qu'il n'y a pas nécessairement accord entre la structure cristalline et la composition chimique du système, celle-ci pouvant subir des modifications importantes sans que le réseau soit affecté.

Pour ces deux raisons, nous n'avons pas cherché dans ce travail à définir avec précision la composition chimique des systèmes étudiés, ceux-ci étant le plus souvent hétérogènes.

* * *

Nous nous sommes proposés d'étudier à l'aide des rayons X le développement progressif des phases α et β dans le métal chargé d'hydrogène par électrolyse à la température ordinaire. Lorsque la densité de courant est faible et tant que l'électrode n'est pas saturée, la vitesse d'afflux des ions H^+ est inférieure à la vitesse de diffusion dans le métal et il n'apparaît pas d'hydrogène moléculaire sur l'électrode. Dans ces conditions, il ne se produit aucune élévation sensible de la température au cours du chargement, et la diffusion est assez lente pour qu'on puisse distinguer les différentes étapes de la saturation. Nous avons opéré une série de chargements électrolytiques de durée croissante, avec des fils de palladium de 0,5 mm de diamètre plongés dans une solution normale d'acide sulfurique. La densité de courant était maintenue pendant toute la durée des opérations égale à 8 milliampères par cm^2. Les fils après chargement étaient enrobés dans le collodion et examinés au rayon X afin d'identifier les phases présentes. Les paramètres cristallins ont été déterminés avec le maximum de précision par la méthode des diagrammes en retour avec étalon (7) dans les conditions suivantes :

Rayonnement K_{α_1} du cuivre	$\lambda = 1{,}53739$ Å
Étalon d'argent	$a = 4{,}07784$ Å
Température	De 18° à 20°

Dans ces conditions, la précision atteinte dans la détermination de l'arête du cube élémentaire de la phase α est de l'ordre de $a \pm 0{,}0003$ Å. La détermination de a pour la phase β devrait être en principe plus précise car la raie sur laquelle on fait les mesures correspond à un angle de Bragg voisin de 90° ($81° < \Theta < 85°$) et est par conséquent beaucoup plus sensible à de petites variations du paramètre; mais cette raie est le plus souvent très floue et le pointé du maximum d'intensité est très incertain. Dans ces conditions, la précision atteinte est tout au plus de : $a \pm 0{,}0015$ Å. Nous verrons par la suite que cette précision est encore très suffisante. les variations de paramètre qui affectent la phase β étant dix fois supérieures à celles qui affectent la phase α.

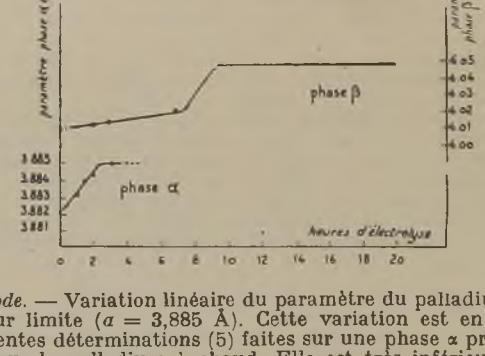
Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau suivant.

	Phase α		Phase β	
Durée du chargement	Aspect des composantes $K_{\alpha_1-\alpha_2}$	Paramètre Å $a \pm 0{,}0003$	Aspect des composantes $K_{\alpha_1-\alpha_2}$	Paramètre Å $a \pm 0{,}0015$
0 h.	Très net	3,8820	—	—
1 h.	Moins net	3,8832	Très flou	—
2 h.	Moins net	3,8844	Flou	4,014
3 h.	Confondues	3,8850	Flou	4,016
6 h. 45	—	—	Moins flou	4,022
9 h. 30	—	—	Assez net	4,048
17 h.	—	—	Flou	4,046

A côté des raies de la phase α (palladium) apparaissent dès les premiers instants de l'électrolyse les raies caractéristiques de la phase β. Si l'on examine la variation des paramètres cristallins de ces deux phases au cours du chargement, on est amené à distinguer trois périodes successives dans la pénétration de l'hydrogène (fig. 1).

— Figure 1 —

Variations du paramètre du palladium par chargement électrolytique



Première période. — Variation linéaire du paramètre du palladium (a = 3,882 Å) jusqu'à la valeur limite (a = 3,885 Å). Cette variation est en excellent accord avec nos précédentes déterminations (5) faites sur une phase α préparée par action de l'hydrogène sur le palladium à chaud. Elle est très inférieure à la variation annoncée par Linde et Borelius (3), mais il ne semble pas que les chiffres de ces auteurs puissent être conservés car la précision de leurs déterminations était très inférieure à la nôtre. Outre la variation de paramètre du palladium, on note :

1° Une diminution progressive de la netteté des raies extrêmes qui a pour effet de confondre au bout de 3 heures d'électrolyse les deux composantes $\alpha_1\alpha_2$, du rayonnement Kα du cuivre.

2° Un affaiblissement considérable et très rapide de l'intensité réfléchie par les plans correspondant à ces raies.

Seconde période. — Le paramètre de la phase α ne varie plus et cette phase disparaît progressivement du diagramme. Les raies de la phase β qui étaient apparues faiblement dès le début de l'électrolyse mais ne s'étaient pas sensiblement intensifiées au cours de la première période deviennent maintenant beaucoup plus intenses. Elles sont toujours extrêmement floues et la raie (333) sur laquelle se font les déterminations de paramètre offre l'aspect d'un anneau diffus. La variation du paramètre dans cette période est très faible.

Troisième période. — Le paramètre de la phase β subit un accroissement important et atteint la valeur limite a = 4,046 Å. La variation totale du paramètre de la phase β est de l'ordre de 0,04 Å. On observe simultanément une amélioration de la netteté des raies, qui entraîne un début de résolution du doublet $\alpha_1\alpha_2$. Cette amélioration n'est d'ailleurs que passagère et si l'on poursuit le chargement le flou réapparaît.

De ces observations nous pouvons tirer deux ordres de conclusions. Tout d'abord, en ce qui concerne la nature des phases en présence dans le système Pd–H, nous confirmons l'existence :

1° De la solution solide d'hydrogène dans le palladium.

2° D'une phase β à structure distincte du palladium et à teneur variable en hydrogène.

Ces résultats justifient qualitativement la forme des isothermes décrites par Gillepsie et Hall (fig. 2).

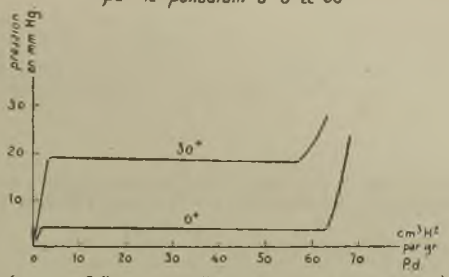
Deuxième ordre de conclusions relatives au mécanisme de pénétration de l'hydrogène dans le métal.

Dès le début de l'électrolyse l'apparition des raies caractéristiques quoique très faibles de la phase β prouve que c'est cette phase qui est en équilibre avec l'électrolyte pendant le passage du courant. Mais cette phase ne se répand pas en profondeur et cède son hydrogène au métal vierge sous jacent qui se sature progressivement tout en conservant la structure α. *La phase β se comporte donc au début comme une zone superficielle de passage :* la migration de l'hydrogène dans cette zone entraîne des variations progressives de concentration qui provoquent un élargissement des raies de diffraction; le flou qu'on observe sur les raies de la phase β

au cours du chargement est un flou d'hétérogénéité. La formation superficielle de la phase β justifie d'autre part l'extrême affaiblissement qu'on observe dès le début de l'électrolyse pour les raies de la phase α; il s'agit bien moins d'une diminution du pouvoir réflecteur des plans que d'un effet d'absorption du rayonnement diffracté à travers la pellicule de β, et si la diminution du pouvoir réflecteur ne peut être totalement exclue, elle ne peut expliquer à elle seule la variation considérable d'intensité observée.

— Figure 2 —

Isothermes d'absorption de l'hydrogène par le palladium à 0° et 30°



(d'après Gillespie et Hall. J. am. chem. soc. 48 1212 1926)

Lorsque le métal sous jacent est saturé en phase α la fine pellicule de phase β qui recouvrait le métal se développe en profondeur, ce qui explique la substitution progressive du système de raies α au système de raies β. Toutefois si la phase β gagne en étendue elle ne semble pas encore gagner en concentration car son paramètre varie peu.

Ce n'est qu'après 6 à 7 heures de chargement qu'on atteint le troisième stade : la phase β se sature en hydrogène et cet accroissement de concentration entraîne un accroissement important du paramètre, l'arête du cube élémentaire passant de 4,01 à 4,04 Å.

Cette succession d'opérations apparaît d'une façon distincte dans les conditions indiquées plus haut. Il va de soi qu'un accroissement de la densité de courant peut atténuer cette distinction. Le mécanisme de la pénétration de l'hydrogène est en effet conditionné d'une part par la vitesse avec laquelle les ions H^+ affluent dans la région superficielle du métal (densité de courant), d'autre part, par la vitesse de diffusion de ces ions vers l'intérieur du métal (liée au degré de saturation préalable du métal). Si l'afflux d'hydrogène est très supérieur aux possibilités de diffusion normale vers l'intérieur, la phase β se développera et pourra même se saturer en surface avant que la phase α sous jacente n'ait eu le temps de réaliser sa capacité maximum d'absorption. C'est ce qui se produit avec les fortes densités de courant. Inversement une densité de courant dix fois moindre que celle des essais ci-dessus ne conduit jamais à la phase saturée.

* * *

Après avoir étudié la formation des phases α et β par chargement progressif du métal par l'hydrogène électrolytique, nous nous sommes proposés d'examiner la stabilité de ces phases à la température ordinaire. Lorsqu'on conserve à l'abri de l'air un fil de palladium qui a été saturé d'hydrogène par électrolyse et présente la structure β à paramètre élevé (a = 4,04 Å), on n'observe aucune modification dans l'aspect du diagramme de rayons X, même après plusieurs semaines de repos; la structure β est parfaitement stable dans ces conditions. Si le fil est exposé à l'air, il se produit une variation du paramètre cristallin (*) qui tend à se rapprocher lentement de la valeur minimum observée pour la phase β (a = 4,010 Å); mais en aucun cas on n'observe un retour spontané à la structure α à la température ordinaire. Ce résultat est en accord avec nos précédentes observations (4); nous avions constaté en effet qu'il était possible d'extraire au voisinage de la température ordinaire par la décharge en atmosphère raréfiée (méthode Chaudron-Moreau), la totalité de l'hydrogène de la phase β sans que la structure α réapparaisse.

(*) Cette évolution est vraisemblablement due à la combustion lente superficielle de l'hydrogène à la surface du métal. Ce phénomène bien connu est très rapide avec du noir de palladium; il se trouve ralenti par la diffusion lorsqu'il s'agit de palladium massif.

Certaines observations, en apparente contradiction avec les précédentes, nous ont mis d'autre part sur la voie d'un fait intéressant. Nous constations en effet dans certains cas un retour spontané de la structure β à la structure α sans que les conditions de saturation et de vieillissement fussent apparemment différentes. Une analyse plus poussée nous montra que ce retour se produisait uniquement lorsque le fil de palladium avait été saturé sur une fraction seulement de sa longueur, de telle sorte que la région de structure β se trouvait associée sans solution de continuité à du métal vierge. Ceci prouve que si la structure β peut exister en équilibre labile après élimination de l'hydrogène lorsqu'elle est seule présente dans le métal, elle devient instable et se transforme en lastructure α lorsqu'elle se trouve en présence de cette dernière (8).

(1) Lambert et Gates, *Proc. Roy. Soc.*, 1925, **108**, 456. — (2) Gillepsie et Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1207. — (3) Linde et Borelius, *Ann. Physik*, 1927, **84**, 747. — (4) Chaudron, Portevin et Moreau, *C. R.*, 1938, **207**, 235. — (5) Michel et Gallissot, *C. R.*, 1939, **208**, 434. — (5) Lombart, Eichner et Albert, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, **3**, 2203. — (7) Bénard, *Ann. Chim.*, 1939, **12**, 5. — (8) Chaudron, Michel et Bénard, *C. R.* Séance du 5 Juin 1944.

N° 52. — Contribution à l'étude des racémiques (Acide tartrique); par MM. F.-J. TABOURY et R. VAUTHIER (17.7.44).

La question de savoir si un racémique solide est une véritable combinaison des deux antipodes a fait l'objet de nombreux travaux. Backhuis Roozeboom, utilisant les techniques d'usage courant à son époque (en particulier l'analyse thermique) a montré que les formes actives pouvaient, soit donner lieu à un simple mélange (conglomérat), soit donner des cristaux mixtes (pseudo-racémique), soit une véritable combinaison (racémique vrai).

Dans le cas de l'acide tartrique racémique, l'analyse thermique ordinaire seule est imparfaite par suite de la décomposition lente de ce corps à sa température de fusion. Aussi la discrimination n'est-elle pas encore établie à son sujet.

Nous avons attaqué ce travail en associant à l'analyse thermique, devenue ici insuffisante, l'étude des spectres de poudre de rayons X qui permettent, par l'identification des phases, de voir auquel des trois cas distingués par Roozeboom on a affaire. On redonne ainsi à l'analyse thermique toute sa valeur.

La conclusion de ce travail est que l'acide tartrique racémique cristallisé est bien une combinaison molécule à molécule des acides droit et gauche.

De façon générale un racémique est inactif à l'état liquide, en solution, et à l'état solide. Il diffère des formes actives par un certain nombre d'autres propriétés physiques : point de fusion, solubilité, densité, forme cristalline.

Tous ces critères ne suffisent d'ailleurs pas à caractériser un racémique en tant que combinaison des deux formes actives droite et gauche : c'est ainsi que, si les deux énantiomorphes donnent des cristaux mixtes, le mélange à 50 0/0 de gauche et 50 0/0 de droit fondu puis cristallisé, pourra avoir des propriétés physiques différentes de celles des formes actives, sans qu'il en soit une combinaison. Les constantes cristallines seront cependant voisines de celles des deux énantiomorphes.

C'est par l'analyse thermique que dans de nombreux cas, Backhuis Roozeboom (1) et ses collaborateurs, Adriani (2), ont clairement prouvé l'existence de racémiques vrais qu'ils considèrent comme de véritables combinaisons, du moins à l'état solide; voir aussi Grignard (3) et Landrieu (4).

Ils distinguent trois types de diagrammes thermiques des mélanges binaires (L + D) : le premier (fig. 1) est relatif à ce qu'ils appellent un « conglomérat », simple mélange des formes droite et gauche. Le diagramme comprend deux courbes symétriques se raccordant au point eutectique lequel représente le mélange équimoléculaire (50 0/0 L et 50 0/0 D).

Le deuxième type de diagramme (fig. 2 *a* et 2 *b*) caractérise deux énantiomorphes pouvant donner des cristaux mixtes. Il comporte deux courbes (liquidus et solidus) dont le contact a lieu pour le mélange équimoléculaire. Ce point peut correspondre à un maximum ou à un minimum des deux courbes, suivant les valeurs respectives des densités des deux énantiomorphes et du pseudoracémique. Adriani (2) p. 470.

Le troisième type de diagramme (fig. 3 *a* et 3 *b*) correspond à une combinaison des formes actives. Il comporte deux points eutectiques; le point de fusion du *racémique* peut être plus bas ou plus élevé que celui des formes actives, suivant les valeurs respectives des densités des énantiomorphes et du racémique vrai. Adriani (2) p. 470.

Seuls les diagrammes des figures 3 *a* et 3 *b* se rapportent à une véritable association des formes actives droite et gauche. Ce type de diagramme thermique caractérise un « racémique » vrai.

Nous avons abordé le problème avec l'acide tartrique dont le diagramme thermique n'avait été qu'ébauché, Adriani (2) p. 464, car il est impossible de maintenir

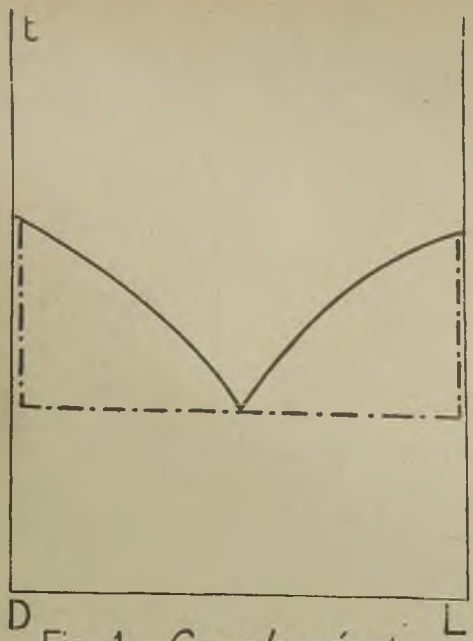


Fig. 1 – *Conglomérat.*

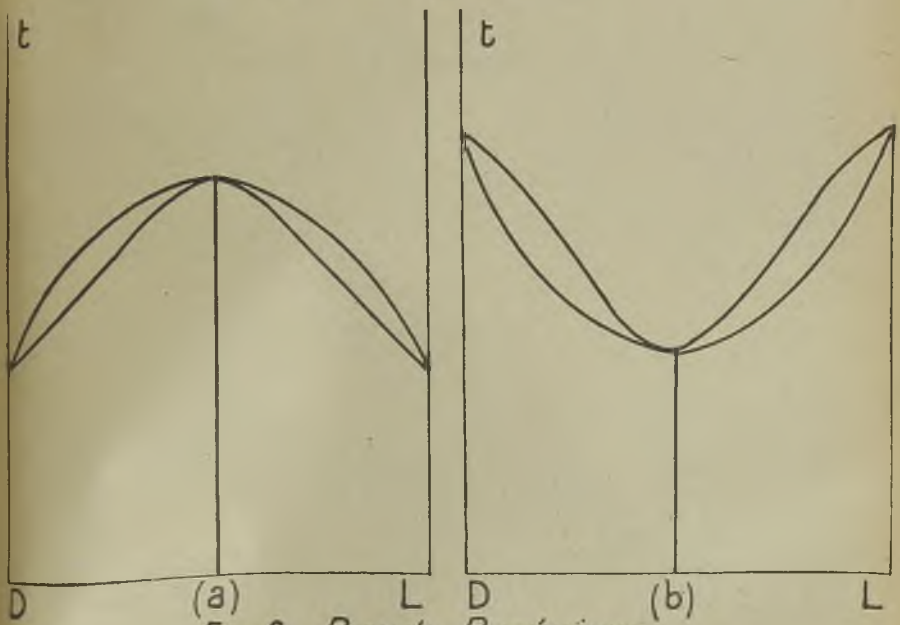


Fig. 2 – *Pseudo-Racémique.*

l'une ou l'autre des variétés de cet acide à l'état fondu sans décomposition. Nous avons réussi toutefois à montrer l'existence en phase solide de la combinaison racémique, en vérifiant les quelques résultats de l'analyse thermique par les spectres de poudre de rayons X qui permettent de faire l'identification des phases. L'acide tartrique racémique cristallisant sous une forme différente des deux énantiomorphes, on pouvait s'attendre à un diagramme du troisième type ou à un diagramme plus compliqué comprenant plusieurs combinaisons.

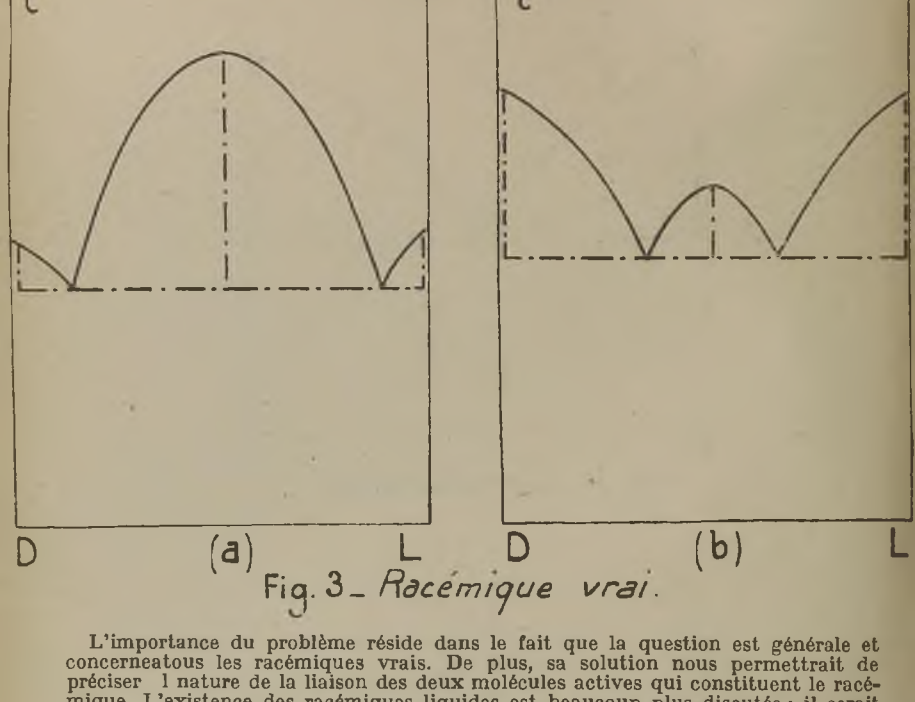


Fig. 3 _ Racémique vrai.

L'importance du problème réside dans le fait que la question est générale et concerneatous les racémiques vrais. De plus, sa solution nous permettrait de préciser l nature de la liaison des deux molécules actives qui constituent le racémique. L'existence des racémiques liquides est beaucoup plus discutée : il serait intéressant à ce sujet de voir s'il se produit une modification de la structure d'un racémique lorsqu'il passe de l'état solide à l'état liquide, ainsi que cela a été fait pour des combinaisons analogues. Voir F. J. Taboury et Queuille (5). Cette étude n'est malheureusement pas possible avec l'acide tartrique qui se détruit par pyrogénation en passant à l'état liquide.

Première partie

Analyse thermique.

Le processus employé était le suivant : on réalisait un mélange bien homogène de composition connue des acides actifs. On prélevait une petite quantité de la poudre dans un verre de montre que l'on chauffait doucement jusqu'à ce que le mélange fut tout juste fondu; on refroidissait rapidement : on obtenait alors une masse homogène qui cristallisait. De cette façon on évitait toute décomposition par la rapidité des opérations. Il suffisait alors de déterminer au bloc Maquenne le point de fusion *franche* du produit cristallisé.

Le diagramme obtenu dans ces conditions ne représente qu'une première approximation : la température de fusion totale (points du liquidus) ne peut être déterminé avec précision par cette méthode simplifiée; on est cependant certain que le vrai diagramme se place en dessous de celui-ci. Ce procédé simplifié d'analyse thermique est donc impuissant à donner un résultat satisfaisant : c'est pourquoi nous l'avons complétée par les spectres de poudre de rayons X qui, seuls, peuvent nous permettre

de faire la discrimination entre les trois cas distingués par Roozeboom, ou un cas plus complexe.

Les résultats de l'analyse thermique sont rassemblés sur le diagramme de la figure 4. Sous réserve des conclusions fournies par l'étude des spectres de rayons X ce diagramme montre l'existence d'un eutectique ayant une teneur initiale de 11 0/0 en gauche et fondant vers 160°, et d'un maximum unique correspondant à la combinaison racémique.

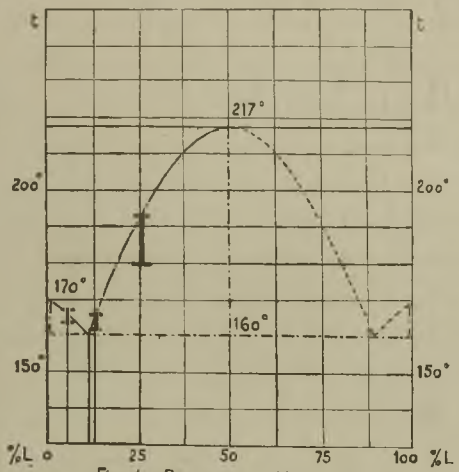


Fig 4 - Diagramme thermique du système binaire des acides tartriques D et L

Ceci montre donc, en accord d'ailleurs avec les résultats publiés par Adriani (2) p. 465 et sq., relatifs à d'autres racémiques, que l'acide tartrique racémique est une combinaison, le diagramme étant du troisième type décrit par Roozeboom.

Remarque. — Les échantillons d'acide tartrique racémique dont nous disposions fondaient tous anhydres à 217°-218° et non à 205°, nombre donné par Bischoff et Walden (6). Quant au racémique réalisé à partir de solutions d'acides droit et gauche, ou par fusion d'un mélange de ces deux corps suivie de dissolution et cristallisation, il se déshydratait vers 110° et fondait ensuite à 217°-218°. Il semble donc qu'il faille corriger définitivement ce point de fusion.

Seconde partie.

Confirmation de l'analyse thermique par les spectres de rayons X.

Nous avons commencé par établir les spectres Debye et Scherrer des échantillons d'acides tartriques en notre possession : acides tartriques droit, gauche, racémique anhydre, racémique hydraté (1 H_2O), mésotartrique.

Nous avons utilisé le rayonnement K_α du cuivre, la raie K_β étant absorbée par un filtre de nickel.

Tension d'utilisation : 35.000 volts.

Débit du tube : 10 mA.

Temps de pose : 8 à 10 heures.

La partie supérieure du tableau de la figure 5 représente les spectres de poudres de ces divers échantillons (1, 2, 3, 4, 5). Les distances des raies à la tache centrale y sont transposées en interstices mesurés en Angströms.

Voici rapidement les principaux caractères de ces diagrammes : les acides tartriques droit et gauche ont des spectres identiques. Le racémique a un spectre différent de celui des acides actifs. Toutefois, c'est surtout du côté des grands interstices (supérieurs à 4 A) que l'on trouve des raies caractéristiques qui différencient le spectre de l'acide droit de celui de l'acide racémique. La maille cristalline des différents acides tartriques est d'ailleurs bien connue par ailleurs. Voir Wyckoff (7).

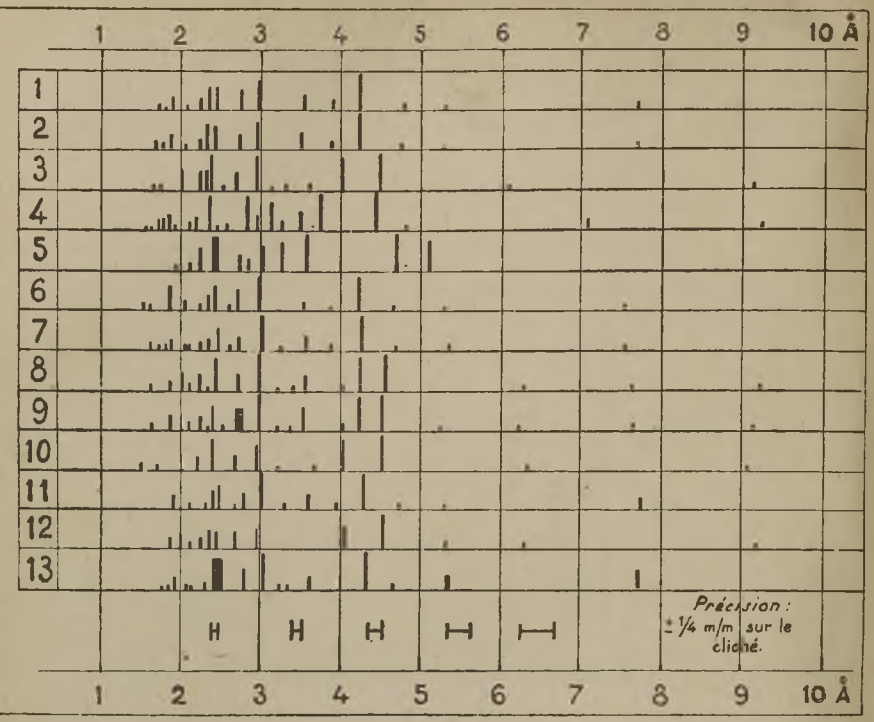


Fig. 5

Signification des spectres de la figure 5.

(1) Acide tartrique doit.
(2) Acide tartrique gauche.
(3) Acide tartrique racémique anhydre.
(4) Acide tartrique racémique hydraté (à 1 H_2O).
(5) Acide mésotartrique.
(6) Mélange (L + D) initialement à 12,5 0/0 de L, fondu puis cristallisé (A).
(7) Mélange (racémique + droit) non fondu, à 25 0/0 de racémique (B).
(8) Mélange (L + D) initialement à 25 0/0 de L, fondu puis cristallisé (A).
(9) Mélange (racémique + droit) non fondu, à 50 0/0 de racémique (B).
(10) Mélange racémique (50 0/0 de L) fondu puis cristallisé.
(11) Acide droit chauffé 1 minute à 200°.
(12) Mélange racémique (50 0/0 de L) chauffé 20 heures à 112°,5.
(13) Mélange racémique (50 0/0 de L) chauffé 20 heures à 100°.

Nous pouvons ainsi dresser un tableau donnant, en Angströms, les interstices caractéristiques de la forme active et du racémique, avec les intensités correspondantes des raies :

Acide tartrique droit (ou gauche).

4,28 (10) 4,80 (2) 5,30 (1) 7,8 (2)

Acide tartrique racémique.

4,10 (8) 4,55 (10) 6,3 (1) 9,0 (1)

Ce sont ces deux groupes de raies qui nous ont toujours servi à établir la discrimination entre deux clichés.

L'étude précédente a été complétée par l'établissement des spectres de poudre de divers mélanges (L + D) fondus dans un verre de montre, puis cristallisés par simple refroidissement. Nous avons obtenu les spectres de tels produits contenant initialement, l'un 12,5 0/0l'autre 25 0/0, de gauche (fig. 5, spectres nos 6 et 8) : ni l'un ni l'autre ne contenaient d'autres raies que celles des acides actifs et du racémique; par suite, on ne peut envisager ici ni le cas du conglomérat (qui ne donnerait que les raies des acides actifs), ni la formation de cristaux mixtes (aux erreurs près de mesure des interstices).

L'hypothèse du racémique, combinaison des acides droit et gauche, semble donc être seule à retenir.

Remarquons d'ailleurs que si l'on fond un mélange (A) de (L + D) ayant une teneur de 12,5 0/0 en gauche, il doit se faire du racémique dont la teneur dans le mélange final est alors de 25 0/0. Il reste 75 0/0 de droit : à titre de référence, nous avons établi le spectre du mélange (B), *non fondu*, de racémique et de droit, contenant 25 0/0 de racémique. Les spectres nos 6 et 7, fig. 5 correspondant respectivement aux produits (A) et (B) sont identiques.

Nous avons opéré de même, avec un résultat semblable sur le mélange (L + D) contenant 25 0/0 de gauche avant fusion, et par suite 50 0/0 de racémique après fusion : la référence était alors un simple mélange (racémique + droit) contenant 50 0/0 de racémique (fig. 5, spectres nos 8 et 9).

Enfin, le mélange à 50 0/0 de gauche avant fusion donnait après fusion et cristallisation un spectre ne contenant que les raies du racémique, dont c'est ainsi une synthèse (comparer les spectres nos 3 et 10, fig. 5).

S'il existait une combinaison autre que le racémique, de composition intermédiaire entre 0 et 50 0/0, on n'eut pas manqué d'en apercevoir au moins quelques raies nouvelles, dans les spectres qui ont été faits.

Ces résultats confirment donc ceux de l'analyse thermique : l'association des formes actives donne naissance à une combinaison qui est un racémique vrai, et à une seule.

Rappelons qu'il existe deux eutectiques correspondant respectivement à une composition initiale en L de 11 0/0 et de 89 0/0. On peut donc considérer que le diagramme donné par l'analyse thermique simplifiée représente assez bien la réalité.

Remarque. — On n'ignore pas que l'acide droit peut, dans certaines conditions, se racémiser. L'objection qui se présente alors à l'esprit est que, au cours de la fusion du mélange (L + D) dans le verre de montre, le phénomène global observé pourrait être la racémisation des deux formes actives plutôt que leur combinaison molécule à molécule .

Cette objection doit être écartée, car nous avons chauffé à 200° pendant une minute un tube contenant de l'acide droit. Malgré la pyrogénation déjà avancée du produit, il a fini par cristalliser pendant le refroidissement. Le spectre de poudre n'a pas donné d'autres raies que celles de l'acide droit (fig. 5, spectre n° 11). Or, la fusion dans le verre de montre ne durait guère que quelques secondes et non une minute.

Troisième partie.

Réactions en phase solide.

Nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible d'obtenir l'acide tartrique racémique, par combinaison des deux énantiomorphes en dessous de leur point de fusion commun qui est de 170°. Dans ce but nous avons soumis des mélanges équimoléculaires (50 0/0 L) à des chauffages prolongés (20 heures) à diverses températures : à 170° nous savons qu'il y a combinaison instantanée. A 125°, la réaction est encore totale. On n'observe que les raies de l'acide racémique. A 112°,5 elle est presque totale : sur le spectre n° 12 (fig. 5) on observe toutefois la raie 5,37 Å qui appartient incontestablement au spectre des acides actifs. Un chauffage à 100° pendant 20 heures ne produit rigoureusement aucune transformation (fig. 5, spectre n° 13). Les résultats sont rassemblés sur la courbe de la figure 6.

Là non plus on ne peut parler d'une transformation possible de l'acide droit ou gauche en acide racémique ou en acide mésotartrique, car, si l'on chauffe l'une des deux formes actives seule pendant 20 heures à 130°, le spectre du produit final ne contient encore que les raies de la forme active mise en expérience.

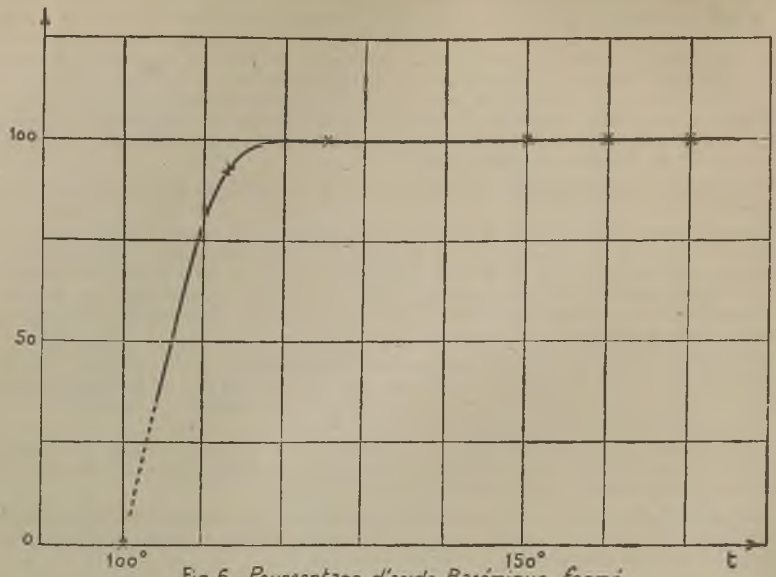


Fig. 6 — Pourcentage d'acide Racémique formé par chauffage pendant 20 heures du mélange équimoléculaire des acides tartriques actifs solides à diverses températures.

Quatrième partie.

Étude thermochimique.

Il est intéressant de connaître la chaleur de formation de l'acide tartrique racémique à partir de ses constituants gauche et droit solides. Berthelot et Jungfleisch (8) ont trouvé que, à 10° cette combinaison dégage 4,4 calories par molécule formée.

Ce résultat confirme qu'il y a bien formation d'une combinaison : en effet, d'après les travaux de E. Sommerfeld (voir (4), p. 1225 et (9), la formation de cristaux mixtes semble s'accompagner d'un dégagement de chaleur positif ou négatif, mais extrêmement faible; par contre, la formation d'un sel double, toujours d'après le même auteur, s'accompagne d'un dégagement de chaleur assez faible, mais plus grand que dans le cas précédent.

La quantité de chaleur de 4,4 calories qui accompagne la formation d'une molécule de racémique est donc un argument de plus en faveur de l'hypothèse de l'acide tartrique racémique combinaison de deux énantiomorphes.

Conclusion.

Ainsi, nous avons pu prouver d'une nouvelle manière que l'acide tartrique racémique est, en phase solide, une combinaison molécule à molécule des acides droit et gauche. De plus, l'énergie de la liaison des deux molécules actives est de l'ordre de grandeur de celle résultant de l'association d'autres types de molécules organiques identiques entre elles ou différentes, dont la liaison est réalisée par un pont d'hydrogène.

Ce travail a été effectué en utilisant les résultats de l'analyse thermique confirmés par les spectres de rayons X. Si l'on veut préciser à quel type de liaison on a affaire, il faut recourir à d'autres méthodes physico-chimiques : les spectres Raman des acides actifs et racémique solides (ou liquides) donneraient des indications. Malheureusement, bien que l'acide racémique hydraté donne facilement des cristaux suffisamment gros, l'acide anhydre ne donne que des cristaux microscopiques

qui rendent l'obtention de son spectre Raman très difficile. Cette difficulté ne se présente pas dans le cas de la spectrographie d'absorption infra-rouge. Les résultats obtenus par MM. Lecomte et Duval (10) dans un domaine analogue conduisent aux mêmes conclusions.

(1) Roozeboom, *Ber.*, 1899, **32**, 539. — (2) Adriani, *Zeit f. physik. chem.*, 1900, **33**, 453. — (3) Grignard, *Traité de chimie organique*, Masson, 1935, **1**, 971-976. — (4) Landrieu, *Bull. Soc. Chim.*, 1922 (4), **31**, 1217. — (5) F. J. Taboury et Queuille, En cours de publi, cation. — (6) Bischoff et Walden, *Ber.*, 1889, **22**, 1815. — (7) Wickhoff, *The structur-of crystals-Chemical catalog company Inc.*, 1931, p. 382. — (8) Berthelot et Jungfleische *C. R.*, 1874, **78**, 711. — (9) E. Sommerfeld, *Zeit f. physik. chem.*, t. **36**, p. 754. — (10) Lecomte et Duval, Société chimique, janvier, 1945.

(Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Physique.)

N° 53. — Préparation et étude des propriétés des glycols α-bitertiaires acétyléniques vrais;

par Georges BERNARD (†) et Jean COLONGE (29.7.44.)

Les glycols acétyléniques actuellement connus appartiennent principalement au type :

$$(R_1.R_2)C(OH)C \equiv CC(OH)(R_1.R_2)$$

(R_1 radical hydrocarboné, R_2 radical hydrocarboné ou hydrogéné). Ils ont été étudiés d'abord par Iozitsch (1) puis par Dupont (2) qui les obtiennent par action du dérivé magnésien mixte de l'acétylène sur les aldéhydes ou sur les cétones; ils se forment aussi, comme sous-produits, dans l'action de l'acétylène sur les cétones sodées ainsi que R. Locquin et Sung Wuseng (3) l'ont montré. Ces γ-glycols à fonction acétylénique sont les plus aisés à préparer; on connait cependant quelques représentants d'autres types, mais très peu à fonction acétylénique vraie. Citons le *butyne-1 diol-3.4* obtenu par Lespieau (4) en faisant réagir le dérivé monomagnésien mixte de l'acétylène sur le monochloréthanal :

$$HC \equiv C.MgBr + ClCH_2.CHO \longrightarrow CH_2Cl.CHOH.C \equiv CH \longrightarrow CH_2OH.CHOH.C \equiv CH,$$

le *méthyl-6 isobutyl-3 heptyne-1 diol-3.4* que Locquin et Sung Wuseng (5) obtiennent en traitant par l'acétylène le dérivé disodé de l'isovaléroïne formé selon Bouveault et Locquin (6) :

$$2(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na \longrightarrow (CH_3)_2CH.CH_2.\underset{\underset{ONa}{|}}{C}{=}\underset{\underset{ONa}{|}}{C}.CH_2.CH(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CHOH.C(OH)(CH_2.CH(CH_3)_2).C \equiv CH$$

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'établir une méthode générale d'obtention des glycols acétyléniques vrais, la fonction acétylénique pouvant se prêter ensuite à de multiples transformations. Pour cela, partant d'une cétone, nous avons préparé successivement l'alcool tertiaire acétylénique vrai, l'α-hydroxycétone et le glycol acétylénique (9) :

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!CO + NH_2Na + CH \equiv CH \longrightarrow \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!C(OH).C \equiv CH \longrightarrow \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!C(OH).CO.CH_3$$

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!C(OH).CO.CH_3 + NH_2Na + CH \equiv CH \longrightarrow \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!C(OH).C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C \equiv CH\end{matrix}$$

I. Alcools tertiaires acétylénques vrais.

Pour préparer les dialcoyléthynylcarbinols nous avons appliqué le procédé de Locquin et Sung Wuseng (3, 7 et 8) en y apportant quelques modifications.

On sait, d'après Haller (10) que l'amidure de sodium réagit sur les cétones possédant de l'hydrogène en α du carbonyle en donnant de l'ammoniac et le dérivé sodé soit de la forme énolique, soit de la forme cétonique :

$$\begin{matrix}R_1.CH_2\\ |\\ R_2.CO\end{matrix} + NH_2Na \longrightarrow NH_3 + \begin{matrix}R_1.CH\\ \|\\ R_2.C\text{–}ONa\end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}R_1.CHNa\\ |\\ R_2.CO\end{matrix}$$

(*) Ce travail devait constituer le début d'une contribution à l'étude des glycérols polysubstitués que Georges Bernard avait entreprise dans mon laboratoire. Ce jeune chimiste fut tué lors du bombardement du 26 mai 1944. J. C.

S'il n'existe pas d'hydrogène au voisinage immédiat du carbonyle, il y a addition de l'amidure sur ce dernier et il se forme un dérivé aminosodé (11) :

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>CO + NH_2Na \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}ONa\\NH_2\end{matrix}$$

Enfin, avec l'acétone ordinaire et les cétones aliphatiques du type $R.CH_2.CO.CH_3$ l'amidure provoque une réaction secondaire, c'est-à-dire la condensation de deux molécules de cétone avec séparation d'eau :

$$2R.CH_2.CO.CH_3 \longrightarrow H_2O + R.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH.CO.CH_2.R$$

C'est pourquoi, avec les cétones dites condensables, la sodation doit être pratiquée à basse température tandis qu'avec les autres cétones l'action de l'amidure peut être activée par chauffage sans risque d'obtenir des produits secondaires.

A. — *Sodation.*

Cétones non condensables. — L'appareil comprend une bouteille en verre Pyrex, à parois épaisses, de 1.500 cm³ de capacité, surmontée d'un tube à 3 branches, l'une pour la boule à brome, la seconde pour l'axe de l'agitateur mécanique avec joint de mercure et la troisième pour le réfrigérant ascendant de grande efficacité; celui-ci est suivi d'un tube à dégagement avec dispositif de sûreté dont l'extrémité plonge dans une solution titrée d'acide sulfurique; on peut ainsi observer la marche de la sodation comme l'avaient déjà fait Haller et Bauer (12).

On introduit dans le flacon 41 g d'amidure commercial avec 400 cm³ d'éther anhydre; on agite énergiquement et l'on porte le mélange à l'ébullition tandis que l'on fait tomber goutte à goutte une molécule-g de cétone; l'ammoniac neutralise l'acide sulfurique qu'on rajoute peu à peu selon la teinte de l'indicateur mixte « rouge de méthyle bleu-de-méthylène »; quand 90 à 95 0/0 de l'acide sulfurique théorique ont été employés on considère la sodation comme terminée. Le tableau n° 1 indique les pourcentages d'ammoniac dégagé en fonction du temps pour quatre cétones aliphatiques.

TABLEAU I.

Temps	Diéthylcétone	Butyrone	Pinacolone	Isobutyrone
1 h. 30	70	51		
2 h. 30	94	71	95	32
5 h.		90		46
9 h.				58

Pour connaître la cause du faible dégagement d'ammoniac observé au cours de la sodation de l'isobutyrone, nous avons :

1° Remplacé l'éther par le benzène de façon à élever de 45° environ le point d'ébullition du milieu réactionnel, le tableau n° 2 donne les pourcentages d'ammoniac en fonction du temps :

TABLEAU II.

Temps	Dans l'éther	Dans le benzène
0 h. 30		21
1 h.		42
1 h. 30		63
2 h.		81
2 h. 30	32	90
3 h. 30	40	95
9 h.	58	

2° Établi le rendement en alcool acétylénique pour les deux types d'opération; on a trouvé 42,8 0/0 et 73,5 0/0 de la théorie; les rapports pourcentages d'ammoniac dégagé sur rendements en alcool éthylénique sont très voisins $\frac{58}{42,5} = 1,35$ et $\frac{95}{73,5} = 1,29$; ceci montre que la quantité d'alcool acétylénique obtenu est proportionnelle à la quantité d'ammoniac dégagé, donc à la quantité de dérivé sodé formé;

3° Établi le rendement en alcool acétylénique et en γ-glycol acétylénique pour la benzophénone :

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C(OH).C\equiv CH \quad \text{et} \quad \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C(OH).C\equiv C.C(OH)<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

cétone qui ne peut former avec l'amidure qu'un dérivé aminosodé; 45 g de benzophénone ont donné 14 g d'alcool acétylénique et 23 g de γ-glycol, soit un coefficient de transformation de 74 0/0.

En résumé, la sodation de l'isobutyrone se fait d'autant mieux que la température est plus élevée; à froid, il ne se fait pas de composé aminosodé car celui-ci conduirait à l'alcool acétylénique tout comme le dérivé sodé simple ainsi que le prouve l'expérience avec la benzophénone.

Cétones condensables. — Pour soder l'acétone ordinaire et la méthyléthylcétone on utilise également l'appareil précédent en remplaçant le réfrigérant et le dispositif d'absorption de l'ammoniac par un thermomètre; le flacon est refroidi par de la glace ou par un mélange glace-sel. Pour éviter toute formation de cétone éthylénique, il faudrait opérer à — 50° comme l'indiquent divers auteurs (13). On place dans le flacon les mêmes réactifs que précédemment, on agite violemment, puis on ajoute lentement la cétone en s'arrangeant pour que la température de la masse réactionnelle ne s'élève pas au-dessus de + 3°.

B. — *Action de l'acétylène.*

Sur le goulot du flacon à parois épaisses contenant le dérivé sodé, on place un bouchon de caoutchouc portant le tube d'arrivée de l'acétylène et un thermomètre; ce bouchon est maintenu solidement sur le flacon à l'aide d'un dispositif de serrage à vis. Si la sodation a été faite dans le benzène on ajoute 200 cm³ d'éther anhydre pour augmenter la solubilité du dérivé sodé.

L'acétylène est puisé dans une bouteille d'acétylène dissous du commerce, munie d'un manodétendeur; à l'aide de caoutchouc à vide le gaz est conduit dans le flacon; un manomètre métallique dont le cadran porte des divisions de 50 g est intercalé entre les deux bouteilles.

Pour obtenir le minimum de γ-glycol acétylénique, il faut augmenter la concentration de l'acétylène, donc opérer à pression élevée; il faut, en outre, refroidir car la formation de l'alcool acétylénique est plus exothermique que celle du γ-glycol. C'est pour ces raisons que nous opérons entre — 10° et 0° et sous une pression oscillant entre 1 kg et 1,200 kg; on agite à la main; l'absorption, rapide au début, diminue puis s'arrête après deux heures; on abandonne pendant une quinzaine d'heures tout en maintenant une pression d'un kilogramme, puis on verse sur glace et l'on procède aux traitements habituels. Produits obtenus :

1° *Méthyl-3 butyne-1 ol-3* à partir de la diméthylcétone, rendement 14 0/0.

2° *Méthyl-3 pentyne-1 ol-3* à partir de la méthyléthylcétone, rendement 59 0/0.

3° *Ethyl-3 pentyne-1 ol-3* à partir de la diéthylcétone, rendement 87 0/0.

4° *Triméthyl-3.4.4 pentyne-1 ol 3* à partir de la pinacolone, rendement 76,5 0/0.

5° *Propyl-3 hexyne-1 ol-3* à partir de la butyrone, rendement 78 0/0.

6° *Méthyl-4 isopropyl-3 pentyne-1 ol-3* à partir de l'isobutyrone, rendement 73,5 0/0.

Les alcools *1*, *2* et *3* ont été préparés antérieurement par Bayer (14), les alcools *3*, *4* et *5*, par Locquin et Sung Wuseng (3, 7 et 8) et l'alcool *6*, par Du Pont de Nemours (13).

II. — Cétones α-alcools tertiaires.

L'hydratation de la triple liaison des alcools tertiaires acétyléniques vrais se fait à l'aide du réactif de Denigès (7). Ayant besoin de quantités importantes d'*éthyl-3 pentanol-3 one-2* nous avons dû répéter souvent sa préparation; aussi, avons-nous pu mettre au point le mode opératoire suivant qui s'applique aussi aux autres termes :

L'appareil comprend un ballon de un litre muni d'une boule à brome, d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique. Pour une molécule-g d'alcool acétylénique, il suffit d'utiliser 300 cm³ de réactif de Denigès au lieu de 600. L'agitateur augmente la vitesse d'hydratation, répartit mieux l'alcool acétylénique dans le milieu réactionnel et évite le dépôt de mercure et de sulfate mercureux qui rend l'ébullition irrégulière. Quand l'alcool a été ajouté goutte à goutte, l'ébullition est prolongée pendant une heure sous agitation violente. Après refroidissement, on fait passer sur filtre la couche aqueuse puis, sur un filtre sec la couche organique; on décante, lave le précipité mercureux à l'éther, extrait trois fois la couche aqueuse à l'éther; les solutions éthérées sont filtrées, lavées avec une solution de bicarbonate de sodium, séchées et rectifiées. Partant de 250 g d'*éthyl-3 pentyne-1 ol-3* on obtient 254 g d'*éthyl-3 pentanol-3 one-2*, soit un rendement de 87,5 0/0 de la théorie.

Le fait de diminuer la quantité de réactif de Denigès a pour conséquence de réduire les fractions de tête colorées en jaune qui contiennent des produits d'oxydation (α-dicétones).

Nous avons obtenu les produits suivants :

1° *Méthyl-3 butanol-3 one-2*, rendement 65 0/0; déjà préparé par Schmidt et Austin (16).

2° *Méthyl-3 pentanol-3 one-2*, rendement 77 0/0; déjà préparé par Diels et Johlin (17).

3° *Ethyl-3 pentanol-3 one-2*, rendement 87,5 0/0; déjà préparé par Locquin et Sung Wuseng (7).

4° *Triméthyl-3.4.4 pentanol-3 one-2*, rendement 80 0/0 (7).)

5° *Propyl-3 hexanol-3 one-2*, rendement 88 0/0 (7).

L'hydroxycétone *1* a été également préparée à partir de la méthylisopropylcétone; celle-ci est d'abord bromée selon la méthode de Faworski (15) avec un rendement de 72 0/0, puis la cétone bromée est saponifiée en la faisant tomber goutte à goutte dans une solution bouillante de carbonate de potassium (20 0/0 en excès); après 30 minutes de chauffage, la masse réactionnelle est homogène; on distille, sature le distillat par du chlorure de sodium et extrait à l'éther; après rectification on obtient un rendement de 60 0/0.

III. — Glycols α-bitertiaires acétyléniques vrais.

La sodation des α-hydroxycétones se fait en deux temps; celle de la fonction alcool se fait à froid et assez rapidement tandis que celle de la fonction cétone a lieu à chaud et à faible vitesse; il faut parfois un chauffage très prolongé pour ne dégager qu'un pourcentage peu élevé d'ammoniac. Or, on constate que certaines hydroxycétones ne donnent qu'un faible dégagement d'ammoniac et un rendement élevé en glycol acétylénique, tandis que pour d'autres c'est l'inverse. Le tableau n° 3, donne quelques résultats :

Tableau III.

Hydroxycétones	Temps	0/0 d'ammoniac	Rendement en glycol
Méthyl-3 butanol-3 one-2	1 h. 25	25	
—	12 h.	39	11
Méthyl-3 pentanol-3 one-2	0 h. 30	13,5	
—	2 h. 45	40	
—	4 h. 30	51	
—	8 h.	54	76
Éthyl-3 pentanol-3 one-2	6 h.	95	61
Triméthyl-3.4.4 pentanol-3 one-2	0 h. 50	52	
—	3 h.	73	
—	11 h.	87	
—	15 h. 30	89	10
Propyl-3 hexanol-3 one-2	0 h. 30	36	
—	2 h. 15	72	
—	3 h. 05	81	
—	6 h. 50	90	80

Les anomalies pourraient s'expliquer en supposant la formation de composés aminosodés et en faisant intervenir l'empêchement stérique.

En effet, toutes les α-hydroxycétones utilisées sont du type :

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!>\!C(OH).CO.CH_3$$

il s'ensuit que l'intensité de la sodation du groupement $CO.CH_3$, donc le rendement en glycol acétylénique, devrait suivre les mêmes variations que les autres propriétés telle que l'oximation et c'est en définitive la structure des radicaux R_1 et R_2 qui devrait régler l'allure du phénomène. C'est pourquoi nous avons déterminé comparativement l'empêchement stérique des α-hydroxycétones en mesurant les vitesses d'oximation selon les indications de Petrenko-Kritschenko (18) et de divers autres auteurs, en particulier de Lévy (19).

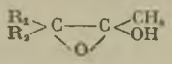
Des quantités équimoléculaires d'hydroxycétone et d'hydroxylamine libre en solution alcoolique sont mises en présence à 0°; à des intervalles de temps déterminés et sur une partie aliquote du mélange on titre l'hydroxylamine qui reste par une liqueur acide; par comparaison avec un essai témoin on a le pourcentage d'oxime formée. Les résultats exprimés sur les courbes du tableau n° 4 montrent que les vitesses d'oximation, donc la réactivité du groupement $CO.CH_3$, décroissent dans l'ordre suivant :

$$C_2H.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH).CO.CH_3;\quad C_2H_5.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH).CO.CH_3;\quad C_2H_5.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}(OH).CO.CH_3;$$

$$C_3H_7.\underset{\underset{C_3H_7}{|}}{C}(OH).CO.CH_3;\quad (CH_3)_3C.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH).CO.CH_3$$

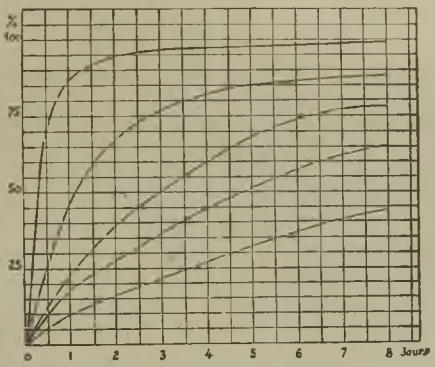
Ceci est tout à fait normal si l'on considère l'encombrement apporté par les radicaux hydrocarbonés; mais ces résultats ne concordent ni avec les quantités d'ammoniac dégagé, ni avec les rendements en glycols acétyléniques.

La forme tautomère époxyde-semiacétal :



que certains auteurs (20) attribuent aux hydroxycétones ne peut guère être prise en considération ici puisque la *triméthyl-3.4.4 pentanol-3 one-2* dégage 90 0/0 de la quantité théorique d'ammoniac par action de l'amidure de sodium en milieu benzénique alors que le rendement en glycol acétylénique n'est que de 10 0/0.

Tableau n° 4.

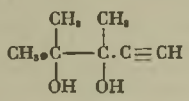


Propriétés physiques des glycols préparés. — A température ordinaire ce sont soit des liquides sirupeux incolores, jaunissant plus ou moins à l'air et à la lumière, soit des solides cristallisés blancs; ils sont inodores et à saveur brûlante.

Les deux premiers termes sont assez solubles dans l'eau; cette solubilité diminue rapidement pour les homologues supérieurs.

La réfraction moléculaire observée présente pour tous les termes préparés une dépression.

Diméthyl-3.4 pentyne-1 diol-3.4 $C_7H_{12}O_2$.

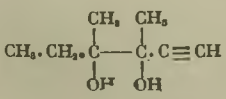


Liquide sirupeux, très soluble dans l'eau :
$E_{10} = 91°-93°$; $d^{13,5} = 1,009$; $n_D^{13,5} = 1,4650$.

R.M. obs. 34,05 calc. 35,57

$C_7H_{12}O_2$ Trouvé C 65,40 H 9,52 Calc. C 65,62 H 9,37

Diméthyl-3.4 hexyne-1 diol-3.4 $C_8H_{14}O_2$.

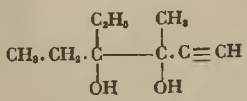


Liquide soluble dans l'eau :
$E_{26} = 108°$; $d_4^{15} = 0,997$; $n_D^{15} = 1,4683$.

R.M. obs. 39,30 calc. 40,19

$C_8H_{14}O_2$ Trouvé C 67,35 H 9,88 Calc. C 67 60 H 9,85

Méthyl-3 éthyl-4 hexyne-1 diol-3.4 $C_9H_{16}O_2$.

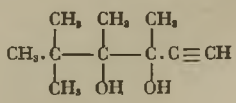


Solide blanc, très peu soluble dans l'eau :
F. 52°; $E_{17} = 106°$-$108°$.
Mesures faites sur le liquide en surfusion :
$d_4^{13} = 0,992$; $n_D^{13} = 1,4717$.

R.M. obs. 43,87 calc. 44,81

$C_9H_{16}O_2$ Trouvé C 68,60 H 10,67 Calc. C 69,23 H 10.25

7 étraméthyl-3.4.5.5 hexyne-1 diol-3.4 $C_{10}H_{18}O_2$.

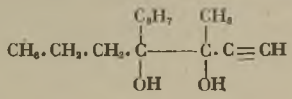


Liquide insoluble dans l'eau :
$E_{15} = 104°$-$107°$; $d_4^{13} = 0,980$; $n_D^{13} = 1.4748$.

R.M. obs. 49,26 calc. 49,42

$C_{10}H_{18}O_2$ Trouvé C 70,50 H 10,72 Calc. C 70,58 H 10,58

Méthyl-3 propyl-4 heptyne-1 diol-3.4 $C_{11}H_{20}O_2$.



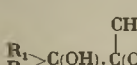
Solide blanc :
F. 60° (éther de pétrole); $E_{15} = 119°$.

$C_{11}H_{20}O_2$ Trouvé C 71,54 H 10,64 Calc. C 71,73 H 10,87

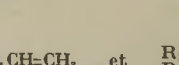
IV. — Propriétés chimiques des glycols α-bitertiaires acétyléniques vrais.

1° *Action du nitrate d'argent.* — Ce réactif donne avec les composés acétyléniques vrais des alcynures insolubles; il en est de même avec nos glycols mais la présence des deux fonctions alcool communique au produit formé une solubilité plus ou moins accentuée, selon la condensation en carbone du glycol; cette solubilité a déjà été signalée par Lespieau (5) pour le dérivé argentique du butyne-1 diol-3.4. C'est pourquoi le nitrate d'argent en solution alcoolique ne fournit aucun précipité, tandis que la solution aqueuse ammoniacale donne soit des précipités blancs caillebotés, soit des précipités dispersés dans un excès de glycol formant une couche huileuse blanche qui ne se solidifie pas même avec un excès de réactif argentique.

2° *Hydrogénation catalytique.* — Il était intéressant de saturer progressivement la triple liaison et d'obtenir d'abord les glycols α-bitertiaires éthyléniques puis, les glycols α-bitertiaires saturés :



et



La semihydrogénation de la triple liaison a déjà fait l'objet de nombreux travaux; nous ne signalerons que ceux relatifs aux composés acétyléniques à fonction alcool.

Sung Wuseng (21) hydrogène les alcools tertiaires acétyléniques vrais en présence de nickel réduit; il constate une brusque variation de la vitesse d'absorption de

l'hydrogène dès que le volume théorique pour passer de la triple à la double liaison a été fixé.

Zalkind et Teterin (22) montrent que le *diphényl pentyne diol* fixe deux atomes

$$(C_6H_5)_2C(OH).C\equiv C.CHOH.CH_3$$

d'hydrogène en 25 minutes et les deux autres en 20 heures avec un catalyseur au palladium colloïdal.

Pour le di-hydroxybornyl acétylène :

$$C_{10}H_{16}(OH).C\equiv C.C_{10}H_{16}(OH)$$

et en utilisant le noir de palladium, Zalkind et Mokhnach (23) trouvent que la fixation de la première molécule d'hydrogène a lieu en 15 minutes alors que celle de la deuxième demande 315 minutes. Avec le noir de platine, par contre, la vitesse d'hydrogénation est en général la même pour les deux stades.

En hydrogénant le glycol α-secondaire-tertiaire acétylénique :

$$C_6H_5.CHOH.\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}(OH).C\equiv C.C_6H_5$$

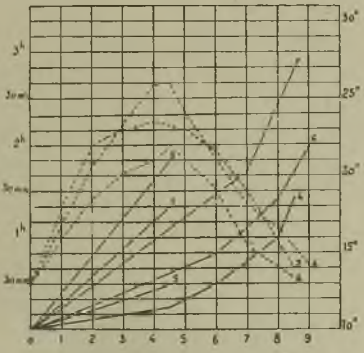
Zalkind (24) a remarqué que la vitesse d'absorption était uniforme du début à la saturation complète alors qu'il n'en est pas de même avec les glycols bitertiaires; en outre, ce même auteur (25) signale que les glycols bisecondaires acétyléniques sont hydrogénés plus rapidement que les bitertiaires.

Nous avons employé le nickel Raney et constaté qu'il était possible de pratiquer la semihydrogénation. L'opération se fait dans une fiole conique tubulée, non calorifugée, munie d'un thermomètre; cet appareil rudimentaire permet cependant de constater que la température passe par un maximum quand deux atomes d'hydrogène sont fixés; ceci concorde avec une observation de Dupont (26) et montre que le passage de l'acétylénique à l'éthylénique est beaucoup plus exothermique que celui de l'éthylénique au saturé (voir les courbes du tableau n° 5).

Le glycol acétylénique (0,2 mole) est mis en solution aqueuse ou hydroalcoolique; on ajoute 10 g de nickel et l'on absorbe la quantité théorique d'hydrogène (4 l. 5); après quoi, on relargue le glycol éthylénique par du chlorure de sodium ou bien on chasse l'alcool par distillation fractionnée, puis on extrait à l'éther; les solutions éthérées sont séchées et rectifiées; rendement 80 à 90 0/0.

Pour obtenir le glycol éthylénique sans trace d'acétylénique, nous avons appliqué le traitement indiqué par Sung Wuseng (27) pour les alcools tertiaires éthyléniques consistant à fixer le composé acétylénique non réduit au moyen de son complexe argentique et à entraîner le dérivé éthylénique par la vapeur d'eau; les glycols n'étant pas entraînables, nous avons modifié le procédé de la façon suivante : le produit est agité avec 50 0/0 de la quantité nécessaire de solution de nitrate d'argent à 20 0/0 pour précipiter le glycol s'il était entièrement acétylénique; par addition d'ammoniaque concentrée on dissout le précipité d'oxyde d'argent; la couche inférieure organique contient le dérivé argentique solide plus ou moins finement dispersé; après addition de benzène la suspension est passée sur buchner

Tableau N°5



Semihydrogénation, courbes 1,3 et 5

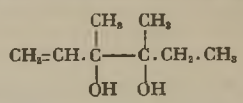
Hydrogénation totale, courbes 2,4 et 6 { —— vitesses ..... températures

qui retient le complexe; la couche aqueuse est extraite au benzène; les solutions benzéniques sont rectifiées; on constate que le glycol pur obtenu ne donne plus la réaction au nitrate d'argent.

Pour obtenir les glycols saturés, il suffit d'absorber la quantité théorique d'hydrogène; nous n'avons jamais constaté la réduction des fonctions alcool tertiaire; la vitesse d'absorption du 2e stade de l'hydrogénation est toujours inférieure à celle du premier (voir les courbes du tableau n° 5). Les traitements conduisant à l'isolement des glycols saturés se réduisent à un relargage, à l'extraction par l'éther et à la rectification; rendement 85 0/0 environ.

Composés préparés :

Diméthyl-3.4 hexène-1 diol-3.4 $C_8H_{16}O_2$.



On hydrogène 28,4 g de glycol acétylénique dissous dans 150 cm³ d'eau, en présence de 10 g de nickel; temps 1 h. 20; courbe n° 1.

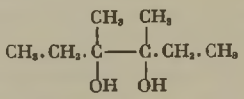
Liquide sirupeux incolore :

$E_{16} = 92°\text{-}94°$; $d_4^{13} = 0,971$; $n_D^{13} = 1,4652$.

R.M. obs. 41,01 calc. 41,72

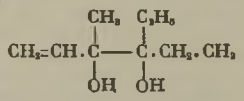
$C_8H_{16}O_2$ Trouvé C 66,40 H 11,32 Calé. C 66,66 H 11,11

Diméthyl-3.4 hexanediol-3.4 $C_8H_{18}O_2$.



Mêmes quantités de réactifs que précédemment; courbes n° 2. Cristaux F. 44°; $E_{11} = 92°,5$; identique à celui préparé par réduction de la méthyléthylcétone.

Méthyl-3 éthyl-4 hexène-1 diol-3.4 $C_9H_{16}O_2$.



Glycol acétylénique 31,2 g; eau 150 cm³; alcool 25 cm³; nickel 10 g; temps 1 h. 40; courbe n° 3.

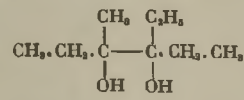
Liquide sirupeux :

$E_{11} = 96°\text{-}98°$; $d_4^{14} = 0,964$; $n_D^{14} = 1,4678$.

R.M. obs. 45,48 calc. 46,34

$C_9H_{16}O_2$ Trouvé C 68,3 H 11,45 Calc. C 68,35 H 11,39

Méthyl-3 éthyl-4 hexanediol-3.4 $C_9H_{20}O_2$.



Glycol acétylénique 31,2 g; eau 275 cm³; alcool 80 cm³; nickel 10 g; temps 1 h. 28; courbes n° 4.

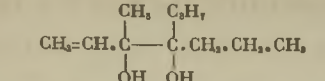
Liquide sirupeux :

$E_{18} = 104°\text{-}105°$; $d_4^{11} = 0,961$; $n_D^{11} = 1,4620$.

R.M. obs. 45,76 calc. 46,81

Produit identique à celui que Locquin et Sung Wuseng ont obtenu par action de l'iodure d'éthylmagnésium sur l'éthyl-3 pentanol-3 one-2 (28).

Méthyl-3 propyl-4 heptène-1 diol-3.4 $C_{11}H_{22}O_2$.



Glycol acétylénique 36,8 g; eau 50 cm³; alcool 100 cm³; nickel 10 g; temps 30 minutes; courbe n° 5.

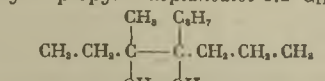
Liquide sirupeux :

$E_{15} = 127°-129°$; $d_4^{14} = 0,942$; $n_D^{14} = 1,4671$.

R.M. observé 54,79 calc. 55,58

$C_{11}H_{22}O_2$ Trouvé C 70,55 H 11,92 Calc. C 70,96 H 11,82

Méthyl-3 propyl-4 heptanediol-3.4 $C_{11}H_{24}O_2$.



Mêmes quantités de réactifs que précédemment; courbes n° 6.

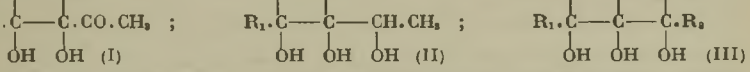
Liquide sirupeux moins soluble dans l'eau que les composés non saturés correspondants :

$Eb_{15} = 122°-123°$; $d_4^{14} = 0,933$; $n_D^{14} = 1,4610$.

R.M. observé 55,27 calc. 56,04

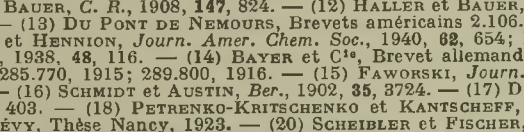
$C_{11}H_{24}O_2$ Trouvé H 70,05 H 12,91 Calc. C 70,21 H 12,76

3° *Essais d'hydratation de la triple liaison.* — Dans le but d'obtenir les glycols α-bitertiaires cétoniques I, puis les glycérols bitertiaires secondaires II et les glycérols tritertiaires III :



Nous avons essayé d'hydrater la triple liaison des glycols acétyléniques précédents. Le réactif de Denigès, le chlorure mercurique en solution hydroalcoolique, l'acétate mercurique en solution acétique employés dans des conditions variées se sont montrés inopérants; tous les sels mercuriques sont réduits, le glycol s'oxydant en divers composés dont des α-dicétones; c'est ainsi que le *méthyl-3 éthyl-4 hexyne-1 diol-3.4* donne de la *pentanedione-2.3*, caractérisée par sa dioxime.

4° *Action de la potasse alcoolique.* — On sait que Moureu et Delange (29) ont hydraté les acides α-acétyléniques $R.CH_2.C \equiv C.COOH$ à l'aide de la potasse alcoolique. L'application de ce procédé à nos glycols ne conduit qu'à leur scission en acétylène et α-hydroxycétones :

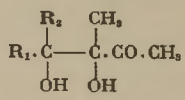


(1) Jozitsch, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, **30**, 210. — (2) Dupont, *Ann. de Chim.*, 1913, **30**, 495. — (3) R. Locquin et Sung Wuseng, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 599. — (4) Lespieau, *C. R.*, 1925, **180**, 442. — (5) Locquin et Sung Wuseng, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 602. — (6) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, **35**, 629. — (7) Locquin et Sung Wuseng, *C. R.*, 1922, **174**, 1427; 1923, **176**, 516 et 683; *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 597 et 606. — (8) Sung Wuseng, Thèse Lyon, 1923 et *Ann. de Chim.*, 1924, **1**, 341. — (9) J. Colonge et G. Bernard, *C. R.*, 1943, **216**, 202. — (10) Haller, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, **35**, 1076. — (11) Haller et Bauer, *C. R.*, 1908, **147**, 824. — (12) Haller et Bauer, *Ann. de Chim.*, 1913, **28**, 384. — (13) Du Pont de Nemours, Brevets américains 2.106.180 à 2.106.182, 1938. Froming et Hennion, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 654; Hennion, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1938, **48**, 116. — (14) Bayer et Cie, Brevet allemand 280.226, 1914; 284.764, 1915; 285.770, 1915; 289.800, 1916. — (15) Faworski, *Journ. für prakt. Ch.*, 1913, **88**, 659. — (16) Schmidt et Austin, *Ber.*, 1902, **35**, 3724. — (17) Diels et Johlin, *Ber.*, 1911, **44**, 403. — (18) Petrenko-Kritschenko et Kantscheff, *Ber.*, 1906, **39**, 1452. — (19) Lévy, Thèse Nancy, 1923. — (20) Scheibler et Fischer, *Ber.*, 1922, **55**, 2903. — (21) Sung Wuseng, *Ann. de Chim.*, 1924, **1**, 375. — (22) Zalkind et Teterin, *Ber.*, 1933, **66**, 321. — (23) Zalkind et Mokhnach, *J. Russ. phys. Chim.*, 1930, **62**, 1643. — (24) Zalkind, *J. Chim. gen. Russ.*, 1936, **6**, 1085. — (25) Zalkind. *J. Chim. gén. Russ.*, 1935, **5**, 1723. — (26) Dupont, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 784 et 1030. — (27) Sung Wuseng, *Ann. de Chim.*, 1924, **1**, 377. — (28) Locquin et Sung Wuseng, *C. R.*, 1923, **176**, 683. — (29) Moureu et Delange, *C. R.*, 1901, **132**, 1121 et 1903, **136**, 753.

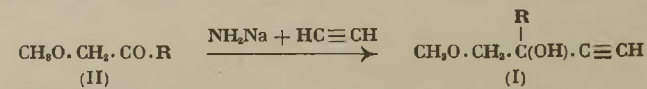
(Faculté des Sciences
et École de Chimie industrielle de Lyon.)

N° 54. — Essai de préparation d'α-glycols cétoniques; par Georges BERNARD (†) et Jean COLONGE (29.7.44.)

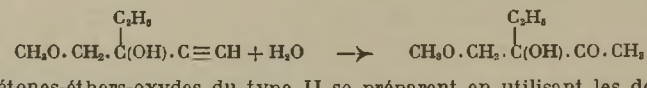
Dans le mémoire précédent, nous avons essayé d'obtenir les α-glycols bitertiaires cétoniques du type :



à partir des glycols α-bitertiaires acétyléniques correspondants; mais l'hydratation de la triple liaison de ces derniers, par les solutions mercuriques, a échoué; il y a réduction du sel métallique et le glycol est oxydé. Les propriétés réductrices des glycols précédents sont-elles dues à la nature tertiaire des deux hydroxyles ou bien à la position de ces deux groupements? Pour répondre à cette question il eût été souhaitable de pouvoir bloquer l'un des hydroxyles sous forme d'éther-oxyde par exemple, mais de tels composés ne sont guère accessibles; il nous a paru plus simple d'utiliser les éthers-oxydes des α-glycols primaires-tertiaires du type I que nous avons réussi à préparer à partir des cétones α-éthers-oxydes du type II par sodation suivie de l'action de l'acétylène :



Nous avons constaté que le *méthoxy-4 éthyl-3 butyne-1 ol-3* additionne normalement une molécule d'eau sous l'action du réactif de Denigès en donnant la *méthoxy-4 éthyl-3 butanol-3 one-2 :*

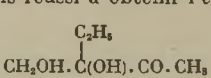


Les cétones-éthers-oxydes du type II se préparent en utilisant les données de divers auteurs (1) qui traitent par les composés organo-magnésiens mixtes, les nitriles éthers-oxydes eux-mêmes obtenus en appliquant la technique de D. Gauthier (2).

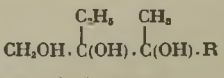
La sodation de ces cétones se fait facilement; l'acétylène se fixe ensuite sur le dérivé sodé avec de bons rendements à condition d'employer une pression supérieure à 1 kilogramme et de prolonger l'opération pendant 24 heures.

L'hydratation de la triple liaison demande une quantité de réactif de Denigès supérieure aux quantités habituellement employées; les cétones-alcools-éthers-oxydes formées sont très solubles dans l'eau aussi, leur extraction est-elle assez pénible.

Parmi les propriétés de tels composés, il était intéressant de voir leur comportement vis-à-vis des hydracides et spécialement de l'acide bromhydrique, afin de libérer la fonction alcool primaire; le petit nombre d'essais que nous avons entrepris semble indiquer que nous avons réussi à obtenir l'*éthyl-3 butanediol-3.4 one-2 :*



On peut imaginer qu'il sera aisé de passer de cette cétone aux glycérols primaires-bitertiaires :



dont, d'après Delaby (5), aucun n'est connu.

Partie expérimentale.

Méthoxy-éthane-nitrile.

$CH_3O.CH_2.CN$

On place dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, des quantités équimoléculaires d'oxyde de méthyle monochloré (113 g) et de cyanure cuivreux (132 g)

très sec; on chauffe légèrement pour amorcer la réaction, puis, on refroidit par bain d'eau de façon à modérer l'ébullition sans l'arrêter. Le réfrigérant est ensuite renversé et l'on distille à sec. Le distillat donne, par rectification, 78 g de produit bouillant entre 119° et 121°; rendement 78 0/0.

Méthoxy-1 butanone-2.

$CH_3O.CH_2.CO.CH_2.CH_3$

On prépare un magnésien à partir de 44 g de métal, 196 g de bromure d'éthyle et 930 cm³ d'éther anhydre; on lui ajoute ensuite, goutte à goutte, la solution de 93 g de méthoxyéthane nitrile dans 125 cm³ d'éther tout en agitant violemment; on termine par un chauffage de 3 heures.

Après hydrolyse sur glace (1200 g) et acide sulfurique (193 g), on décante, neutralise la couche aqueuse et distille jusqu'à ce qu'une prise d'essai du distillat ne donne plus de couche organique par saturation avec du carbonate de potassium. Le distillat est saturé par du chlorure de sodium et extrait plusieurs fois à l'éther; les solutions éthérées sont neutralisées par addition d'acide oxalique anhydre, séchées sur sulfate de sodium et distillées; on a finalement 106 g de produit bouillant entre 133° et 136°; rendement 80 0/0.

La méthoxybutanone donne avec l'eau un mélange à miscibilité partielle bouillant vers 90°.

Méthoxy-4 éthyl-3 butyne-1 ol-3 $C_7H_{12}O_2$.

$$CH_3O.CH_2.\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}(OH).C\equiv CH$$

On ajoute goutte à goutte 102 g de cétone méthoxylée en solution dans 100 cm³ d'éther à la suspension de 41 g d'amidure de sodium commercial dans 400 cm³ d'éther. L'opération est faite dans l'appareil décrit dans le précédent mémoire, appareil permettant de recueillir l'ammoniac dégagé dans de l'acide sulfurique titré. Après l'addition qui dure une heure, on chauffe encore pendant trois heures; 95 0/0 de l'ammoniac sont alors libérés.

L'action de l'acétylène est réalisée sous 1,300 kg de pression et entre — 15° et 0°; on abandonne ensuite, sous cette pression, pendant 24 heures. Après le traitement habituel. on obtient 108 g de produit bouillant entre 70° et 73° sous 17 mm; rendement 84 0/0.

Liquide incolore :

$E_{14} = 70°\text{-}71°$; $E_{750} = 165°$.

Très soluble dans l'eau; donne un précipité blanc avec le nitrate d'argent ammoniacal :

$d_4^{15} = 0{,}960$; $n_D^{15} = 1{,}4455$.

R. M. observé 35,50 calc. 35,69

$C_7H_{12}O_2$ Trouvé C 65,10 H 9,24 OCH_3 23,9 Calc. C 65,62 H 9,37 OCH_3 24,21

Méthoxy-4 éthyl-3 butène-1 ol-3 $C_7H_{14}O_2$.

$$CH_3O.CH_2.\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}(OH).CH{=}CH_2$$

On dissout 25,6 g de l'alcool précédent dans 80 cm³ d'eau et l'on hydrogène, en présence de 10 g de nickel Raney, jusqu'à ce que la quantité théorique d'hydrogène (4,5 l) soit absorbée; temps 1 h. 30. La solution est saturée par du chlorure de sodium et l'on extrait à l'éther; on obtient 18 g de produit bouillant à 154° sous 750 mm; rendement 70 0/0.

Liquide soluble dans l'eau; ne donne aucun précipité avec le nitrate d'argent ammoniacal :

$E_{750} = 154°$; $d_4^{15} = 0{,}912$; $n_D^{15} = 1{,}4310$.

R.M. observé 36,90 calc. 37,22

$C_7H_{14}O_2$ Trouvé C 64,32 H 10,88 Calc. C 64,61 H 10,76

Méthoxy-1 éthyl-2 butanol-2 $C_7H_{16}O_2$.

$$CH_3O.CH_2.\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}(OH).CH_2.CH_3$$

On dissout 19,2 g de composé acétylénique dans 70 cm³ d'eau et l'on hydrogène en présence de 10 g de nickel Raney; volume absorbé 6,5 l en 5 h. 30. La solution aqueuse est saturée de chlorure de sodium, le glycol est extrait à l'éther; rendement 16 g de produit bouillant entre 154° et 155° sous 750 mm; soit 80 0/0 de la théorie. Pour ce même composé Polomaa (3) indique E_{761} = 157°,7-158°,2.

Liquide soluble dans l'eau :

E_{760} = 155°; d_4^{15} = 0,906; n_D^{15} = 1,4258.

R.M. observé 37,31 calc. 37,69

$C_7H_{16}O_3$	Trouvé	C 63,45	H 12,28	Calc. C 63,63	H 12,13

Méthoxy-4 éthyl-3 butanol-3 one-2 $C_7H_{14}O_3$.

$$CH_3O.CH_2.\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}(OH).CO.CH_3$$

A 650 cm³ de réactif de Denigès bouillant, on ajoute goutte à goutte 115 g de méthoxy-4 éthyl-3 butyne-1 ol-3 tout en agitant mécaniquement. Durée totale du chauffage 1 h. 45. Après refroidissement, la couche aqueuse est saturée par du chlorure de sodium, l'on fait 8 extractions de 50 cm³ d'éther et l'on termine l'épuisement dans un perforateur type Neumann. Finalement, 114 g de produit bouillant à 72° sous 13 mm sont obtenus; rendement 87 0/0.

Liquide très soluble dans l'eau :

E_{13} = 72°; E_{760} = 181°-182°; d_4^{14} = 1,008; n_D^{14} = 1,4324.

R.M. observé 37,58 calc. 37,70

$C_7H_{14}O_3$	Trouvé	C 57,30	H 9,75	OCH_3 20,9
	Calculé	57,53	9,58	21,23

Semicarbazone. — Très soluble dans l'eau; F. 143° après cristallisation dans l'acétate d'éthyle; rendement 25 0/0.

$C_8H_{17}O_3N_3$ Trouvé N 20,85 Calc. N 20,68

Méthoxy-1 éthyl-2 butanediol-2.3 $C_7H_{16}O_3$.

$$CH_3O.CH_2.\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}(OH).CHOH.CH_3$$

La solution de 23,5 g de composé précédent dans 70 cm³ d'eau est hydrogénée sur 10 g de nickel Raney; volume absorbé 3,5 l; temps 5 h. 35. Le liquide homogène est distillé de façon à chasser la plus grande partie de l'eau et le résidu est deshydraté par distillation en présence de benzène; on rectifie sous vide; rendement 21 g de produit bouillant à 94°-96° sous 17 mm; soit 88 0/0.

Liquide sirupeux, très soluble dans l'eau :

E_{17} = 96°; d_4^{17} = 1,021; n_D^{17} = 1,4480.

R.M. observé 38,80 calc. 39,21

$C_7H_{16}O_3$	Trouvé	C 56,42	H 11,06	OCH_3 20,45
	Calculé	56,75	10,81	20,94

Action de l'acide bromhydrique sur méthoxy-4 éthyl-3 butanol-3 one-2. — On sait d'après divers chercheurs et en particulier Hamonet (4) que l'acide bromhydrique anhydre permet de couper certains éthers-oxydes de polyols. Nous avons fait l'essai suivant : 17 g (théorie 14,2 g) d'acide bromhydrique gazeux et sec sont dissous dans 26 g de cétol méthoxylé précédent refroidi vers 0°; après trois jours on traite par l'eau, extrait à l'éther, lave au bicarbonate de sodium, et rectifie; sous 10 mm on obtient :

1. 75°- 80° 8 g
2. 80°-125° 13 g (palier vers 120°)
3. Résidu 1 g

La fraction 2 cristallise; les cristaux sont purifiés par cristallisation dans un mélange à volumes égaux d'eau et d'alcool méthylique; point de fusion 58°.

$C_6H_{12}O_3$ Trouvé C 54,4 H 8,98 Calc. C 54,54 H 9,09

Produit soluble dans l'eau et entraînable dans la vapeur d'eau. Sa constitution reste à démontrer.

(1) D. Gauthier, *Ann. de Chim.*, 1909, **16**, 317; Sommelet, *Ann. de chim.*, 1906, **9**, 514; Palfray et Sabetay, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 902; R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, **45**, 152; M. Darmon, *C. R.*, 1933, **197**, 1328. — (2) D. Gauthier, *Ann. de Chim.*, 1909, **16**, 302. — (3) Palomaa, *C.*, 1918, **1**, 1145. — (4) Hamonnet, *Ann. de chim.*, 1918, **10**, 6 à 30. — (5) Delaby, dans Traité de Chimie organique de V. Grignard, t. 8, p. 444.

(Faculté des Sciences
et Ecole de Chimie Industrielle de Lyon.)

N° 55. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (XIV). Phénomènes d'orientation spatiale lors de la réduction de l'α-méthylcyclohexanone; par MM. P. ANZIANI et R. CORNUBERT (29.7.44).

Les auteurs montrent que les α-méthylcyclohexanols s'obtiennent dans un état au moins très voisin de la pureté stérique en utilisant les modes opératoires préconisés par d'autres chimistes avant leurs recherches. Ils ont étendu celles-ci dans maintes directions en ce qui concerne la technique de la réduction de l'α-méthylcyclohexanone. Les méthodes auxquelles ils ont fait appel ne leur ont fourni que des mélanges des deux alcools stéréoisomères.

La réduction de l'α-méthylcyclohexanone en les α-méthylcyclohexanols *cis* et *trans* a déjà été examinée par plusieurs auteurs, mais nous avons été amenés à la réétudier du fait de nos travaux sur les α.α'-diméthylcyclohexanols, recherches qui feront l'objet de mémoires développés dans cette série de publications (1). La réduction de l'α.α'-diméthylcyclohexanone ne nous a en effet conduits qu'à l'un des trois alcools possibles de ce type en utilisant certaines conditions expérimentales, et à un autre des trois alcools en faisant appel à d'autres conditions de travail; quant au troisième nous croyons actuellement en produire une très petite quantité en employant une certaine technique. Autrement dit, nous avons obtenu, semble-t-il, des α.α'-diméthylcyclohexanols stériquement purs quand les chimistes qui se sont intéressés à la réduction de l'α-méthylcyclohexanone déclarent généralement isoler des mélanges des α-méthylcyclohexanols ou n'ont pas approfondi la question du degré de pureté stérique des alcools qu'ils ont décrits.

Dans le tableau suivant, dans lequel les nombres expriment le pourcentage en isomère *cis*, nous résumerons tout d'abord les résultats obtenus par nos prédécesseurs (2).

	Platine en milieu acétochlorhydrique		Sodium et	
	colloïdal	noir	alcool	éther humide
Skita (3)	ne parle que de *cis*			
Gough, Hunter et Kenyon (4)	62 0/0		23	19
von Auwers (5).....			ne parle que de *trans*	
Godchot et Bedos (6)	20 0/0 au maximum		0	
Skita et Faust (7)	75		ne parlent que de *trans*	
Vavon, Mlle Perlin et Horeau (8)		riche en *cis*	ne parlent que de *trans*	

De plus Skita et Faust (7) ont apporté les précisions suivantes :

1° Une production de 100 0/0 de forme *cis* n'a jamais été notée;

2° Par le platine colloïdal en solution acétochlorhydrique on isole l'isomère *cis* en quantité dominante en opérant à 70° et sous une pression de 3 kgs d'hydrogène (75 0/0), mais les hydrogénations qui exigent un temps très court, fournissent de plus grandes quantités d'isomère *cis* que les autres; par suite, la diminution de l'activité du catalyseur, de la pression d'hydrogène, de la température, de la concentration en acide, conduit à un affaiblissement de la teneur en isomère *cis* dans une proportion qui dépend aussi de la nature du milieu (un essai a été effectué en présence de cyclohexylamine); pour la proportion d'isomère *cis* ils trouvent alors des nombres compris entre 35 et 55 0/0.

Finalement pour avoir l'un ou l'autre isomère à l'état de pureté, les auteurs utilisent les procédés suivants :

1° Pour le *cis :* hydrogénation par le platine en milieu acétique en présence d'acide chlorhydrique, transformation en phtalate acide, saponification de ce dernier (9);

2° Pour le *trans :* hydrogénation par le sodium et l'alcool; le produit est ensuite purifié par l'intermédiaire du phtalate acide.

Notre but était dès lors d'essayer d'apporter des éclaircissements sur la constitution stérique des α-méthylcyclohexanols engendrés par diverses méthodes et aussi d'en éprouver de nouvelles. Nous préciserons de suite que nous avons fait appel aux phényluréthanes comme produits de caractérisation et que, chaque fois que nous indiquerons avoir identifié l'un ou l'autre des stéréoisomères, c'est par une épreuve de mélange entre le phényluréthane d'une fraction de cristallisation et l'un des dérivés de ce type; nous rappellerons également les points de fusion de ces phényluréthanes de comparaison : *cis* 93, *trans* 106.

I. — *Réduction par l'hydrogène naissant en milieu alcalin.*

Le degré de pureté stérique des alcools préparés au moyen du sodium et de l'alcool absolu d'une part, du sodium et de l'éther humide d'autre part, a été tout d'abord vérifié. De plus, pour comparaison avec certains essais effectués avec le noir de platine, la réduction de l'α-méthylcyclohexanone a été également réalisée au moyen du sodium et de l'alcool butylique. Dans les trois cas il n'a pu être isolé que le dérivé *trans*; le dérivé *cis* n'a pu être caractérisé directement. Cependant la considération des points de fusion des phényluréthanes bruts et celle du diagramme de fusion des mélanges de phényluréthanes purs conduisent à penser que l'isomère *cis* existe dans ces trois alcools pour les quantités suivantes :

Sodium et alcool éthylique 3 0/0.
Sodium et éther humide 1 0/0.
Sodium et alcool butylique 1-2 0/0.

II. — *Réduction par l'hydrogène moléculaire en présence de noir de platine.*

Avec cette technique, et en nous inspirant de l'idée exprimée par Skita et Faust, nous avons fait différents essais dans le but :

1° De reconnaître l'influence de divers solvants sur la vitesse de réduction (*);

2° De nous rendre compte de l'influence de cette dernière ainsi que de la nature du milieu sur le phénomène d'orientation stérique. En réalité la vitesse de réduction ne doit pas être considérée comme un facteur en soi; elle dépend en effet essentiellement de la nature du milieu et de l'activité du catalyseur et doit être envisagée comme la résultante d'au moins deux effets ainsi que Vavon l'a déjà fait ressortir (10)

Dans des expériences préliminaires faites avec un platine que nous appellerons n° 1, nous avons pu nous convaincre que la vitesse d'hydrogénation varie avec la nature du solvant; il a été ainsi constaté que le dioxane a une action pernicieuse tandis que l'acide chlorhydrique-acétique a une action favorable. Le tableau qui suit indique les temps nécessaires exprimés en minutes pour fixer un volume déterminé d'hydrogène; les essais ont été effectués dans l'ordre arithmétique en employant 1/20 de mol. g de cétone, 25 cm³ de solvant et 2 g de platine.

Essai n°	1	2	3	4	5	6	7
Milieu	Acide acétique	Dioxan	Alcool butylique	Alc. but. + butyl. de sodium	Cyclo-hexane	Oxyde de butyle	Acide acétique + ClH
100 cm³	4	9	4	6	7	8	3
500 cm³	21	145	22	29	30	235	15
600 cm³		311					
1.000 cm³	59		58	68	88	570	35
Fin d'hydrogénation	106 (1105 cm³)		118 (1140)	128 (1200)	180 (1100)		60 (1280)

Des cristallisations fractionnées des phényluréthanes bruts des divers alcools obtenus ont été réalisées dans l'éther de pétrole bouillant entre 40 et 70; dans ce solvant le phényluréthane de l'isomère *cis* est plus soluble que celui de l'isomère *trans*; de ce solvant le phényluréthane *cis* se sépare souvent en flocons, celui de l'alcool *trans* en cristaux trapus. C'est ainsi que dans les produits correspondant aux essais 2 à 6 inclusivement, l'isomère *trans* a pu être caractérisé. De plus, dans deux cas, un troisième corps F. 113°-115° a surgi dont le mélange avec le phényluréthane *trans* fond à 85°-87°; ce corps n'a pas encore été identifié. Il forme des cristaux plats et miroitants et est bien moins soluble dans l'éther de pétrole léger que le phényluréthane *trans*. Cette substance azotée a fait son apparition d'abord dans l'essai 1 à côté de l'isomère *trans* et de mélanges des isomères *cis* et *trans* de bas point de fusion (cet abaissement du point de fusion ne peut être dû à ce corps F. 113°-115° car il est extraordinairement peu soluble dans l'éther de pétrole ce qui n'est pas le cas de ces mélanges); l'isomère *cis* n'a cependant pu être caractérisé. Cette substance a été également décelée dans le cas de l'essai 7 mais seulement à côté de l'isomère *cis*; il ne semble pas s'être fait d'isomère *trans*. Il faut remarquer que ce corps non identifié n'a été trouvé qu'en milieu acétique et que les deux essais comportant ce milieu se situent aux deux extrémités de la série

(*) Solvants déjà utilisés à propos de l'α.α'-diméthylcyclohexanone (cyclohexane, oxyde de butyle, dioxan, alcool butylique en présence ou en l'absence de butylate de sodium, acide acétique en présence ou en l'absence d'acide chlorhydrique).

de ces expériences, donc sont séparés par d'autres essais pour lesquels ce corps ne s'est pas formé ou tout au moins n'a pu être mis en évidence. Son étude se poursuit.

Par des cristallisations fractionnées dans l'éther de pétrole 40-70, et en appréciant la constitution des mélanges de phényluréthanes par le diagramme de fusion de ces corps dans les seuls cas évidemment où cette substance F. 113°-115° n'a pas été décelée, on arrive aux résultats approximatifs suivants pour le phénomène d'orientation (*), les nombres continuant à représenter, comme dans la suite de ce mémoire, la proportion d'isomère *cis* :

2 dioxan *	19–38 (**)	5 cyclohexane *	40–48
3 alc. butylique *	65–74		?
4 alc. et butylate de sodium *	63–77	6 oxyde de butyle *	

Ce résultat inattendu de l'isolement d'un troisième corps aussi bien que l'étude de l'influence des solvants, nécessitaient une confirmation; aussi une deuxième série d'expériences a-t-elle été effectuée que résume la partie supérieure du tableau qui suit (essais 8 à 14 réalisés dans l'ordre indiqué en employant le platine n° 1); ces expériences n'ont pas fait retrouver le corps F. 113°-115° tant en milieu acétique (essai 11) qu'en milieu acétochlorhydrique (essai 12), mais ont confirmé l'influence du dioxane sur la vitesse de réaction (essai 10); par contre, l'oxyde de butyle s'est révélé un solvant aussi intéressant que d'autres à ce point de vue.

Pour ce qui est du dioxan et de l'oxyde de butyle, une troisième série d'essais a été engagée avec un autre échantillon de platine dit n° 2, série incluant les essais 15 à 19 qui ont été également exécutés dans l'ordre indiqué de façon à encadrer l'essai au dioxan par des essais identiques entre eux; ici encore le dioxan s'est nettement révélé comme le milieu le plus retardateur tandis que l'oxyde de butyle restait un milieu favorable en ce qui concerne la vitesse de travail.

Quant à l'opposition manifestée dans les milieux acétique et acétochlorhydrique entre les essais 1 et 7 d'une part, 11 et 12 d'autre part, tant pour la vitesse de travail que pour la nature des corps formés, une nouvelle vérification s'imposait. Elle a fait l'objet des essais 20 dans l'acide acétique et 21 en milieu acétochlorhydrique en employant le platine n° 2 à un moment où nous l'avions fortement fatigué par des hydrogénations d'oxime d'α-méthylcyclohexanone; dans l'un et l'autre cas nous n'avons pu retrouver le corps F. 113°-115° reconstituant ainsi les essais 11 et 12 quant à la nature des produits engendrés.

Le tableau suivant résume tous ces essais effectués dans les conditions des essais 1 à 7 mais en employant 1/10 de mol. g de cétone (12) (***) :

Platine N°	Essai N°	Milieu	isomère cis 0/0 d'après le point de fusion: du phénylurétane brut	isomère cis 0/0 d'après le point de fusion: des diverses fractions de celui-ci	durée (*)
1	8	cyclohexane	60–65	50–63	48
1	9*	oxyde de butyle	65–77	76–79	77
1	10*	dioxan	73–77	70–73	119
1	11*	acide acétique	70–82	68–70	75
1	12*	acide + ClH	87–95	92–97,5	79
1	13*	alcool butylique	82–91	79–91	60
1	14*	alcool + butylique de Na	43–45	51–58	117
2	15*	cyclohexane	77–83	77–88	79
2	16*	oxyde de butyle	73–80	69–85	60
2	17*	dioxan	73–79	68–79	132
2	18	oxyde de butyle	79	82–90	94
2	19	cyclohexane	73–77	74–87	86
2	20*	acide acétique	45	42–53	152
2	21*	acide + ClH	97	96–97	96

(*) Temps en minutes nécessaire pour fixer 1500 cm³ d'hydrogène.

En ce qui concerne les opérations réalisées dans l'acide acétique chlorhydrique on trouve des pourcentages nettement supérieurs à ceux annoncés par Skita et Faust?

(*) Le signe * signifie que l'isomère *trans* a été effectivemennt caractérisé.

(**) Nous aboutissons à un intervalle de pourcentage et non à un pourcentage déterminé car certaines fractions de phényluréthanes ont des constantes de fusion qui ne correspondent pas rigoureusement à celles notées à propos des mélanges binaires préparés pour l'établissement du diagramme de fusion. Serait-ce dû à des traces indécelables du corps, F. 113°-115°.

(***) Un astérisque signifie que l'isomère *cis* a été caractérisé effectivement.

aussi avons-nous cherché un recoupement de nos résultats dans la détermination de la densité de nos alcools suivant la technique de ces auteurs. A une exception près (essai 8), cette mesure, effectuée dans le cas des solvants facilement éliminables (cyclohexane et acide acétique) nous a systématiquement donné des résultats inférieurs à ceux fournis par l'étude des phényluréthanes.

Essai 8	60 0/0	Essai 11	33 0/0	Essai 12	73 0/0
15	67	20	33	21	80
19	58				

Or, nous n'avons isolé que le phényluréthane de l'alcool *cis* dans le cas de l'acide facétique chlorhydrique à côté de très petites quantités de mélanges de point de usion légèrement abaissé quand Skita et Faust annoncent une teneur maxima de 75 0/0 en isomère *cis*; nous ne pouvons donc considérer notre méthode aux phényluréthanes que comme plus juste que la détermination des pourcentages par les densités et ceci malgré les imperfections de notre procédé d'investigation.

La méthode des densités nous paraît d'ailleurs très délicate à manier ici car les deux constituants purs ont des densités qui ne diffèrent que de 0,01 et ce n'est pas avec des prises d'essai de cétone comprises entre 5 et 15 g que l'on peut atteindre des alcools physiquement non critiquables; or, c'est précisément ce qu'ont fait Skita et Faust et c'est ce que nous avons fait nous-mêmes. Nous pensons trouver une preuve de ce que nous avançons en indiquant que dans le cas de la réduction par le nickel de Raney, il a été obtenu 27 g d'alcool passant en un degré et qu'ont concordé alors les teneurs trouvées par la méthode de la densité et par les deux méthodes des constantes de fusion, soit du phényluréthane brut, soit des fractions auxquelles conduit ce dernier (voir plus loin).

Des résultats de ces 21 essais nous dégageons les conclusions suivantes :

1° A l'exception du milieu acéto-chlorhydrique qui ne fournit que l'isomère *cis*, tous les milieux utilisés, qu'ils soient acide, neutre ou alcalin, ont conduit à un mélange des isomères *cis* et *trans*. Toutefois, en passant aux phényluréthanes, seuls les milieux acétique et acétochlorhydrique ont produit chacun une fois sur trois, une substance non identifiée F. 113°-115°; cette dernière s'est alors formée à côté des phényluréthanes isomères *cis* et *trans* dans le cas du milieu acétique, et à côté du seul isomère *cis* dans le cas du milieu acétochlorhydrique;

2° En particulier dans l'alcool butylique, en présence ou en l'absence de butylate de sodium, on rencontre ce mélange d'alcools tandis que l'alcool butylique et le sodium ne donnent pratiquement que l'isomère *trans*;

3° Dans le dioxan l'opération a toujours été la plus lente; les autres milieux se révèlent équivalents entre eux, conduisant à des vitesses d'hydrogénation plus ou moins grandes d'une série d'expériences à l'autre; cependant on peut observer des anomalies; tel est le cas de l'oxyde de butyle (essai 6) par comparaison avec les essais 9, 16 et 18, tel est encore le cas de l'alcool butylique en présence de butylate de sodium (essai 14, comparé à l'essai 13, par rapport à l'essai 4, comparé à l'essai 3);

4° La vitesse d'hydrogénation ne paraît pas avoir ici d'influence marquée sur la teneur en isomère *cis* si l'on considère le cas de l'oxyde de butyle (essais 16 et 18); par contre, dans le cas de l'acide acétique la variation de la teneur en isomère *cis* est dans le sens des observations de Skita et Faust (essais 11 et 20) (16) tandis que l'inverse se note dans le cas du cyclohexane (essais 8, 15 et 19) autrement dit l'influence de la nature du solvant paraît plus constante sur la vitesse de réduction phénomène d'orientation stérique;

5° Par contre, il est tout à fait net que l'acide chlorhydrique a une action directe sur le phénomène d'orientation; il fournit régulièrement beaucoup plus d'isomère que sur le *cis* que ne le fait le seul milieu acétique, d'ailleurs on ne trouve plus alors que l'isomère *cis*.

III. — *Réduction par l'hydrogène naissant en milieu acide.*

Nous avons cherché à retrouver le résultat acquis dans le cas du milieu acéto-chlorhydrique en employant l'hydrogène naissant en milieu acide. Avec l'amalgame de sodium agissant en milieu hydroalcoolique en présence d'acide acétique, nous avons isolé un phényluréthane contenant environ 5 0/0 d'isomère *cis* (Rt 5 0/0). Avec le zinc et l'acide acétique, le phényluréthane a contenu 75 0/0 d'isomère *cis* (Rt 1 0/0) de même qu'avec le zinc et l'acide chlorhydrique. Nous parlons ici de phényluréthane et non d'alcool, car l'isolement de ce phényluréthane ne s est pas réalisé dans des conditions non critiquables à cause de la faiblesse des rendements. Dans le cas de l'amalgame de sodium il semble qu'on puisse conclure que l'acide acétique intervient à peine dans la production de l'hydrogène, mais essentiellement comme neutralisant de la soude formée; nous reviendrons sur ces expériences.

IV. — *Réduction par le nickel de Raney.*

Ce catalyseur n'a pas seulement retenu notre attention à cause de sa facile préparation et des résultats si intéressants qu'il donne généralement, mais encore à cause d'une remarque faite par R. Paul dans une conférence sur ce catalyseur. R. Paul (12), traitant de la question de l'hydrogénation des systèmes diéniques conjugués, et constatant que le nickel de Raney, à l'opposé du noir de platine, se comporte « comme le sodium et l'alcool absolu, ou d'une façon plus générale comme les sources d'hydrogène naissant » a dit que le nickel de Raney devait fixer l'hydrogène à l'état d'atomes; il a considéré cette hypothèse comme d'autant plus vraisemblable qu'il existe de nombreuses analogies entre le nickel de Raney et le nickel spongieux électrolytique et que cette dernière variété de nickel saturée d'hydrogène restitue cet hydrogène à l'état d'atomes ou de molécules triatomiques. Le nickel de Raney, qui fait opérer en milieu alcalin (13), pouvait dès lors conduire à l'isomère *trans*. Or, l'α-méthylcyclohexanone ainsi traitée a engendré un mélange des isomères *cis* et *trans* sans qu'on trouve le corps F. 113°-115° à côté des phényluréthanes, mélange cependant moins riche en isomère *cis* que celui fourni par le noir de platine en milieu acétochlorhydrique :

Par le point de fusion :	
1° Du phényluréthane brut	67-77 0/0
2° des fractions émanant de ce dernier	67-76
Par la densité	72

D'ailleurs, nous n'avons pu en obtenir de phtalate acide *cis* pur contrairement à ce que nous avons observé, après d'autres chimistes d'ailleurs, avec l'α-méthylcyclohexanol préparé en milieu acéto-chlorhydrique sous l'influence du noir de platine. Cependant on peut en extraire l'isomère *cis* à l'état pur par action fractionnée de l'isocyanate de phényle.

V. — *Réduction par l'isopropylate d'aluminium.*

Lund (14) a indiqué que ce réactif transforme l'α-méthylcyclohexanone en alcool avec un rendement de 95 0/0, mais il a négligé l'aspect stérique de la question. Cette méthode revêt un intérêt particulier car elle ne fait intervenir ni hydrogène moléculaire, ni hydrogène naissant. Avec un excellent rendement nous avons isolé un alcool très riche en isomère *trans* puisque la teneur en isomère *cis* est comprise entre 6 et 14 0/0; la préparation du phényluréthane n'a pas davantage conduit au corps F. 113°-115°.

Conclusions.

Finalement, par hydrogénation de l'α-méthylcyclohexanone la meilleure source d'alcool *cis* reste le produit de réduction par le noir de platine en milieu acétochlorhydrique tandis que plusieurs techniques permettent d'atteindre l'isomère *trans :* sodium et réactifs divers (et résultat nouveau, mais moins intéressant, l'isopropylate d'aluminium). Dans ces cas les mélanges obtenus sont *extraordinairement* riches en l'un ou l'autre des stéréoisomères, et ceci explique que le même réactif, l'anhydride phtalique, permette l'isolement de l'un ou l'autre alcool à l'état de pureté suivant le produit auquel on s'adresse.

Partie expérimentale.

L'α-méthylcyclohexanone nécessaire pour ces recherches a été purifié par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique.

I. — *Réduction par l'hydrogène naissant en milieu alcalin.* — Les phényluréthanes obtenus ont fondu respectivement à 100°-105°, 103°-105° et 102°-105° pour les systèmes réducteurs : sodium et alcool, sodium et éther humide, sodium et alcool butylique. De plus, de petites quantités d'α-méthylcyclohexanol ayant échappé à la transformation en phényluréthane, ont été traitées de nouveau par l'isocyanate de phényle et ont donné encore des phényluréthanes riches en isomère *trans*. Ainsi, avec le sodium et l'éther humide on a pu retrouver 0,3 g de phényluréthane fondant à 96°-103° après étalement sur porcelaine poreuse et à 101°-105° après cristallisation dans l'éther de pétrole. Il n'y a donc pas possibilité d'isoler la moindre quantité d'une fraction de bas point de fusion, mais cela ne signifie pas que les alcools ainsi engendrés ne contiennent pas de très petites quantités d'isomères *cis*; c'est la conclusion à laquelle on aboutit en considérant le diagramme de fusion des phényluréthanes *cis* et *trans*.

II. — *Réduction par l'hydrogène moléculaire en présence de noir de platine.* — 1/20 de mol. g de cétone (essais 1 à 7) puis 1/10 (essais 8 à 21) ont été dissous dans 25 cm³ de solvant et mis en présence de 2 g de noir de platine; l'hydrogénation a été poursuivie à la température ordinaire sous une pression d'un mètre d'eau. La cétone n'ayant pas réagi a été éliminée à froid à l'état de semicarbazone. Tous les alcools isolés ont bouilli, avec des marges de température différentes, entre 163 et 165,5.

2 g de ces divers échantillons d'α-méthylcyclohexanol ont été convertis à froid en phényluréthane dans l'éther de pétrole 40-70; l'opération a duré 12 jours. La diphénylurée a été éliminée à l'éther de pétrole, et le résidu d'évaporation du solvant a été ensuite traité par 10 cm³ d'éther de pétrole froid pour enlever des traces éventuelles de produits d'imprégnation, filtré et clairsé par 3 cm³ d'éther de pétrole. Le point de fusion a été alors déterminé; c'est ce que nous appelons le point de fusion brut Par. recristallisation de ce phényluréthane brut dans l'éther de pétrole 40-70, on a fréquemment extrait à l'état presque pur ou pur, mais en quantités variables, le dérivé de l'alcool *trans*.

En ce qui concerne la détermination des points de fusion, l'établissement du diagramme de fusion des phényluréthanes *cis* et *trans* a montré l'extrême importance de la technique opératoire. Aussi, après avoir adopté celle qui sera indiquée un peu plus loin, avons-nous repris tous les points de fusion des phényluréthanes. Ce sont les valeurs ainsi trouvées qui figurent dans le tableau qui suit.

N°	(*)	(**)	(***)				N°	(*)	(**)	(***)			
	F F'		*a*	*b*	*c*	*d*		F F'		*a*	*b*	*c*	*d*
8	68–75	2290	12	28	48	74	15	73–83	2230	20	46	79	118
9	70–75	2240	27	50	77	106	16	72–81	2130	19	37	60	94
10	70–81	2100	32	73	119	205	17	71–81	2200	41	85	132	188
11	72–78	2240	21	46	75	110	18	71–83	2200	43	69	94	124
12	83–88	2180	23	49	79	117	19	70–80	2350	24	53	86	125
13	80–85	2150	15	35	60	94	20	69–87	2030	32	82	152	322
14	70–86	2160	35	67	117	185	21	86–92	2280	23	54	96	149

(*) Point de fusion du phényluréthane brut; sur la signification de F et F' voir un peu plus loin.
(**) Quantité d'hydrogène fixée en cm³.
(***) Temps en minutes pour fixer un volume déterminé d'hydrogène :
a : 500 cm³; *b* : 1.000 cm³; *c* : 1.500 cm³; *d* : 2.000 cm³.

Diagramme de fusion des phényluréthanes cis *et* trans. — Les alcools purs préparés par l'intermédiaire de leurs phtalates acides (*cis* F. 104°,5-105°) et *trans* F. 125°-126°) ont respectivement bouilli à 162°-162°,5 (*cis*) et 164°-164°,5 (*trans*); leurs phényluréthanes ont fondu respectivement à 93 (*cis*) et 106 (*trans*). Ces phényluréthanes ont été mélangés dans les proportions indiquées ci-dessous; chaque mélange a été dissous dans l'éther et le résidu d'évaporation du solvant a été broyé; le diagramme s'établit d'après les données suivantes qui représentent la moyenne de deux mesures sauf pour les teneurs marquées d'une croix qui représentent la moyenne de trois mesures (la partie centrale du diagramme est en effet la plus délicate à établir) :

cis 0/0	F	F'	*cis* 0/0	F	F'	*cis* 0/0	F	F'
1	102,5	106	50 +	71	83	75 +	68,5	79
5	97,5	105,5	55 +	68,5	80	85	75	86,5
10	91,5	103,5	60 +	67,5	74,5	95	84,5	90,5
25 + ...	78,5	97	65 +	67,5	75	99	90	92,5
40 + ...	70,5	89	70 +	67,5	77,5			

Il y a donc possibilité de déceler même 1 0/0 de l'un des stéréoisomères dans l'autre, mais il est alors prudent d'opérer à côté du phényluréthane pur. Ces données correspondent à la technique suivante. Chaque échantillon est introduit en très petite quantité dans un tube très fin et celui-ci est disposé à côté d'un thermomètre à très petit réservoir sans renflement de verre de telle manière que la hauteur de matière corresponde à la hauteur du réservoir. Le système tube-thermomètre est immergé dans de l'acide sulfurique contenu dans un tube plongeant lui-même dans un bain de cet acide chauffé sans agitation. D'un essai à l'autre la vitesse d'élévation de la température a été maintenue constante. La fusion est suivie à la loupe et l'on note d'une part (F) la température correspondant au début de formation des gouttelettes, d'autre part (F') la limpidité absolue. Nous avons également établi ce diagramme en utilisant des mélanges fondus disposés dans des tubes plongeant directement dans le bain chauffé en agitant constamment; les courbes ainsi obtenues avec ces deux procédés se sont sensiblement superposées dans les domaines 0-45 et 75-100 0/0 d'isomère *cis*, mais il n'en a plus été de même dans la partie centrale

où le minimum est tombé à 63 au lieu de 67,5. D'autres auteurs ont d'ailleurs trouvé un minimum inférieur à 60 (8).

Densités. — Pour nos calculs de pourcentages par les densités, nous avons utilisé la moyenne entre les nombres de Skita et Faust (7) et ceux de Höckel et Hagenguth (2) ramenés à 20/4 grâce à la moyenne classique de variation de la densité en fonction de la température, soit 0,00093 par degré qui a montré ici toute sa valeur.

	S et F	H et H		S et F	H et H
cis	0,9356 (18/4)	0,9381 (15,9/4)	soit à	0,9337	0,9340
trans	0,9241 (19,7/4)	0,9245 (19/4)	20/4	0,9238	0,9236

Nous n'avons naturellement pris les densités que dans les cas où les solvants des hydrogénations catalytiques étaient facilement éliminables, donc dans les cas du cyclohexane et de l'acide acétique. A 20/4 nous avons trouvé les nombres suivants :

Essai n°	Densité	Essai n°	Densité
8	0,9297	19.....	0,9295
11	0,9270	20.....	0,9270
12	0,9310	21.....	0,9318
15	0,9304		

III. — *Réduction par l'hydrogène naissant en milieu acide :*

a) *Réduction par l'amalgame de sodium.* — L'amalgame presque solide obtenu en dissolvant 13 g de sodium dans 900 g de mercure est ajouté petit à petit à une solution de 5,6 g de cétone dans 70 cm³ d'eau et 40 cm³ d'alcool; au fur et à mesure de l'addition d'amalgame, on ajoute aussi de l'acide acétique (40 g) de façon à rester constamment en milieu acide; l'opération a duré deux heures. Après neutralisation de l'acide et entraînement à la vapeur, élimination de la cétone inaltérée par battage avec du bisulfite de sodium, le produit, considéré comme α-méthylcyclohexanol pur, a été abandonné à froid pendant plusieurs jours avec de l'isocyanate de phényle. Après élimination du solvant, puis de la cétone restante sous 15 mm, il subsiste 2 g de résidu qui conduisent à 0,5 g de cristaux F. 98°-100° à côté d'un produit huileux qui lentement a cristallisé et dont il a été péniblement extrait 0,045 g F. 95°-98° et 0,045 g F. 50°-63° (Rt total : 5-6 0/0). Si l'on ne tient pas compte de cette dernière portion, dont le point de fusion trop bas révèle la présence de produits d'imprégnation, l'α-méthylcyclohexanol engendré contient environ 5 0/0 d'isomère *cis* d'après le diagramme de fusion.

b) *Réduction par le zinc et l'acide acétique.* — 11,2 g de cétone ont été réduits par 35 g de poudre de zinc et 80 g d'acide en présence de 35 g d'eau ajoutés progressivement pour dissolution de l'acétate de zinc; l'opération a duré trois jours. Le produit à odeur franche de cétone ainsi obtenu a été débarrassé de cette dernière par conversion en semicarbazone. Il est alors resté un produit d'odeur fruitée (0,5 g), l'acétate d'α-méthylcyclohexyle, dont la saponification a laissé 0,15 g d'un liquide jaunâtre ayant nettement l'odeur de l'α-méthylcyclohexanol (Rt 1 0/0) qui a été transformé en phényluréthane; ce dernier a fondu à 59°-65°, puis, après étalement sur porcelaine poreuse et cristallisation dans l'éther de pétrole, à 70°-80° ce qui correspond approximativement à 75 0/0 d'isomère *cis*.

c) *Réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique.* — 11,2 g de cétone ont été réduits par 35 g de poudre de zinc et 115 cm³ d'acide chlorhydrique commercial; pour maintenir un état homogène la cétone a été initialement dissoute dans 7 cm³ d'eau et 13 cm³ d'alcool, puis 90 cm³ d'alcool ont été progressivement introduits au fur et à mesure de l'addition de l'acide chlorhydrique. L'opération a duré trois jours. Le produit à odeur nette de cétone, a été privé de celle-ci, d'abord par le bisulfite de sodium, puis par le chlorhydrate de semicarbazide. Il est ainsi resté 0,75 g d'un produit ayant l'odeur de l'α-méthylcyclohexanol (Rt 7 0/0) qui a fourni un phényluréthane un peu gluant qu'il a fallu abandonner pendant plusieurs jours sur plaque poreuse. Finalement on a obtenu un phényluréthane F. 70°-80° ce qui correspond à environ 75 0/0 d'isomère *cis*.

IV. — *Réduction par le nickel de Raney.* — Cette réduction a été effectuée en utilisant un catalyseur provenant d'un alliage Al-Ni commercial (Rhône-Poulenc) qui a été attaqué par la méthode classique en le faisant travailler en présence ou en l'absence d'une petite quantité de soude (13). Avec ou sans soude les phényluréthanes ont fondu à 69°-76°. C'est cependant en présence de soude que nous avons préparé une quantité assez importante d'α-méthylcyclohexanol (*d* 20/4 : 0,9309) dans le but d'en extraire l'alcool *cis* à l'état pur. Mais alors que de 80 g d'α-méthylcyclohexanol obtenu par le platine en milieu acétochlorhydrique nous avons isolé un phtalate acide brut F. 101°-102° et très aisément 21 g de phtalate acide pur, 73 g de l'alcool obtenu par la méthode de Raney ont donné 65 g de

phtalate acide brut F. 82°-87° dont on n'a pu extraire de phtalate acide pur, mais seulement les fractions 96-114, 90-93 et 90-94.

Cependant, on peut atteindre l'isomère *cis* pur en mettant à profit la différence de vitesse de réaction de l'isocyanate de phényle sur les deux alcools. L'alcool brut a été traité successivement par 15,15 et 70 0/0 de la quantité nécessaire de réactif et l'on a ainsi isolé des phényluréthanes fondant respectivement à 76-84, 69-75, 92-94. De la première on a pu extraire une fraction F. 92°-96° qui s'est révélée riche en l'isomère *trans*; la troisième, à l'épreuve de mélange avec le phényluréthane *cis*, n'a pas éprouvé d'abaissement du point de fusion. D'ailleurs le fractionnement de cette portion F. 92°-94° a conduit à trois fractions pratiquement identiques fondant respectivement à 89-91, 90-92 et 92-93.

V. — *Réduction par l'isopropylate d'aluminium.* — Notre premier contact avec cette méthode au reste fort simple, nous ayant fait éprouver quelques déboires, nous indiquerons ici les petites précautions grâce auxquelles nous avons pu l'utiliser avec pleine satisfaction; ces précautions peuvent se rendre ainsi : il faut éliminer toute trace d'eau. De l'aluminium en rognures. nettoyé par un double lavage à l'éther, est abandonné pendant plusieurs jours dans le vide sulfurique pendant que l'alcool isopropylique est fractionné et abandonné sur carbonate de potassium. Dans le ballon desséché d'un appareil monté suivant les indications de Lund (14) on introduit alors 2,7 g d'aluminium et 50 cm³ d'alcool isopropylique, puis une petite quantité de chlorure mercurique; on chauffe à douce ébullition; bientôt de fines bulles d'hydrogène se manifestent, mais souvent, en supprimant le chauffage la réaction s'arrête plus ou moins rapidement. Si, après plusieurs tentatives de réchauffage, la réaction ne se poursuit pas en retirant la source de chaleur, l'opération suivante donne généralement satisfaction; elle consiste à laisser refroidir jusqu'à ce qu'on n'observe plus d'ébullition et, dans le liquide bien calme, à introduire d'un seul coup et au même endroit, 0,5 g environ de chlorure mercurique. Dans le liquide chaud se crée ainsi localement une forte concentration en chlorure mercurique et la réaction reprend jusqu'à acquérir l'allure accélérée qui doit la caractériser à un certain moment. Lorsque la réaction s'est calmée, on chauffe à disparition de l'aluminium ce qui se produit au bout de 6 heures environ. On dilue alors avec 50 cm³ d'alcool isopropylique et ajoute 13 g d'α-méthylcyclohexanone bien sèche; dès qu'on chauffe, on note le dégagement d'acétone; on poursuit le chauffage jusqu'à ce que le liquide qui distille maintienne en teinte neutre (jaune sale) une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine additionnée de bleu de bromophénol (tant qu'il reste de l'acétone dans le produit de distillation, le liquide devient jaune franc par addition de quelques gouttes de ce réactif). Au bout de 6 heures de chauffage environ, la réaction est terminée. Après destruction du dérivé aluminique par l'acide sulfurique dilué en refroidissant, le fractionnement de l'α-méthylcyclohexanol a donné une portion passant à 155-166, surtout à 164-166 (2,5 g) et une autre portion distillant de 166 à 170, presque uniquement à 166-167 (11 g), ainsi qu'un très faible résidu. La première portion a fourni deux dépôts de phényluréthanes pesant 2,75 et 0,95 g et fondant respectivement à 100-103 (mélange avec le dérivé *trans* 102-105) et 70-79. Puis 2 des 11 g de la deuxième portion ont fourni 2,8 g de phényluréthane fondant à 100-104 (mélange avec le dérivé *trans* F. 103°,5-105°. Du résidu on a obtenu une petite quantité de phényluréthane F. 96°-103°. De ces données on calcule une teneur en isomère *cis* comprise entre 6 et 14 0/0 pour l'α-méthylcyclohexanol ainsi obtenu,

(1) P. Anziani et R. Cornubert, *C. R.*, 1943, **217**, 233. — (2) Plusieurs d'entre eux ont également préparé l'α-méthylcyclohexanol à partir de l'*o*-crésol (voir aussi Huckel et Hagenguth, *Ber.*, 1931, **64**, 2892); nous négligerons ces travaux n'ayant en vue que le problème de l'orientation spatiale lors de la réduction des cyclanones. — (3) Skita. *L. A.*, 1923, **431**, 1. — (4) Par des mesures de viscosité, *Chem. Soc.*, 1926, p. 2052. — (5) von Auwers, *S. Ber. der Ges. zur Beförderung d. gesamten Naturwissenschaften zu Marburg*, **62**, n° 4, p. 113 (*Z. Bl.*, 1927, **II**, 1562). — (6) Godchot et Bedos, *Bull. Soc. Chim.*, 1925 (4), **37**, 1465. — (7) Skita et Faust, *Ber.*, 1931, **64**, 2878. — (8) Vavon et Mlle Perlin, *Bull.*, 1929 (4), **45**, 589: Vavon, Mlles Perlin et Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1932 (4), **51**, 644. — (9) Skita et Faust (7) utilisent aussi le 3.5-dinitrobenzoate. — (10) Vavon, *Bull. Soc. Chim.*, 1927 (4), **41**, 1270. — (11) Sur la variation de la constitution stérique d'un cyclanol en fonction de l'activité d'un catalyseur voir aussi R. Cornubert, M. André et M. de Demo, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), **6**, 125. — (12) *Bull. Soc. Chim.*, 1940 (5), **7**, 312. — (13) Delépine et Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 (5), **4**, 32. — (14) Lund, *Ber.*, 1937, **70**, 1520.

(Faculté des Sciences de Nancy.
Laboratoire de Chimie organique).

N° 56. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (15e mémoire) Étude stéréochimique des α.α'-diméthylcyclohexanones et de leurs dérivés; par MM. R. CORNUBERT, P. ANZIANI, R. ANDRÉ, M. DE DEMO, R. JOLY et P. ROBINET (4.9.44.)

Dans ce mémoire les auteurs établissent que l'αα'-diméthylcyclohexanone est un mélange des formes *cis* et *trans* en équilibre, et que l'on ne peut par suite pas parler de l'isolement de la forme *cis* ou de la forme *trans* comme d'autres chimistes l'ont fait précédemment. L'étude stéréochimique des dérivés de ces cétones se poursuit.

Ainsi qu'il a été indiqué dans le septième mémoire de cette série (1), la présente étude sur les α.α'-diméthylcyclohexanones a été engagée en 1927 dans le but de posséder les formes *cis* et *trans* de cette cétone et de tenter de les distinguer ensuite par condensation avec le benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Les premiers travaux effectués n'ayant pas éclairci la question, ces recherches furent poursuivies au ralenti avec l'espoir que des résultats meilleurs seraient acquis en examinant les substances solides que sont les α.α'-diarylcyclanones. Avec ces dernières en effet des isomères géométriques avaient pu être isolés et il put être établi qu'il y avait possibilité, sous l'influence de la chaleur ou de réactifs énergiques, de passer de l'isomère *cis* à l'isomère *trans* et inversement, en atteignant des équilibres.

C'est sur cette base que l'étude des α.α'-diméthylcyclohexanones fut reprise d'une façon aussi approfondie que possible, et c'est le début de ces travaux que nous allons résumer ici.

L'α.α'-diméthyl- (ou 1.3-diméthyl)-cyclohexanone(-2) a été préparée de manières variées par différents auteurs depuis 1895 (*) :

a) A partir de l'acide α.α'-diméthylpimélique (2) par Kipping qui en décrit une oxime, F. 118°-119° et une semicarbazone, F. 196°, puis par Zelinsky qui obtint deux oximes, F. 118° et F. 63°-67°, ainsi que deux semicarbazones, F. 183°-184° et F. 197°-198°;

b) A partir de l'α-méthylcyclohexanone par condensation avec l'oxalate d'éthyle, méthylation et élimination du groupe carboxéthyle par Kötz et Blendermann (3) qui ont retrouvé l'oxime F. 119°;

c) A partir du vic-*m*-xylénol par Skita sous l'influence du platine colloïdal avec oxydation chromique de l'α.α'-diméthylcyclohexanol ainsi formé (4); il obtint une oxime, F. 86°. La cétone ainsi isolée ayant conduit au même alcool de phényluréthane, F. 158°, tant en milieu alcalin (par le sodium et l'éther humide) qu'en milieu acide (par le platine colloïdal au sein de l'acide acétique chlorhydrique), cet auteur en a conclu qu'il se trouvait en présence de l'isomère *trans*, opinion qui lui parut d'autant plus justifiée que l'oxime, F. 86°, conduisait elle-même à une seule amine tant en milieu alcalin (sodium et alcool absolu) qu'en milieu acide (platine colloïdal dans l'acide acétique chlorhydrique). (On verra plus loin que nous sommes arrivés à un double résultat inverse.)

d) A partir du dérivé oxyméthylénique de l'α-méthylcyclohexanone par hydrogénation catalytique au palladium (5) par Kötz et Schaeffer qui ont isolé une semicarbazone, F. 196°, puis par v. Auwers et Krollpfeifer (6) qui ont abouti à une semicarbazone, F. 196°-197°, enfin par Ruzicka et Waldmann (7) qui ont obtenu une semicarbazone, F. 198°-199°, et deux phénylsemicarbazones, F. 155°, et F. 160°-161°, la deuxième pouvant être convertie en la première par chauffage avec de l'aniline;

e) A partir de l'α-méthylcyclohexanone par Ruzicka, Kohlhaas et Wind (8) par le procédé à l'oxalate d'éthyle, mais suivant une technique expérimentale différente de celle de Kötz et Blendermann. De cette cétone ces auteurs ont obtenu une semicarbazone, F. 176°. Ayant alors transformé cette cétone en alcool secondaire, puis ce dernier en 1.3-diméthylcyclohexène-1, ils ont oxydé ce carbure en glycol par le permanganate de potassium pour, finalement, convertir ce diol en cétone. Ayant obtenu une semicarbazone, F. 196°, ces auteurs ont conclu qu'ils avaient eu en main l'une puis l'autre des α.α'-diméthylcyclohexanones stéréoisomères.

De plus, Ruzicka et Waldmann (7) ont isolé une α.α'-diméthylcyclohexanone de semicarbazone, F. 197°-199°, par oxydation permanganique de l'acide abiétique.

Notre étude a porté d'abord sur l'α.α'-diméthylcyclohexanone préparée par la méthode (*b*) de Kötz et Blendermann et a été ensuite étendue à des échantillons obtenus par les autres procédés (*c*) (*d*) (*e*); à l'exception de celui de Kipping-Zelinsky qui fait intervenir l'acide diméthylpimélique (méthode *a*), tous les produits correspondants ont donc été examinés par nous. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

(*) Sur les premiers travaux voir L. A. Wallach, 1913, 397, 200, qui a préparé l'αα'-diméthylcyclohexanone par la méthode de Kotz et Blendermann.

Méthode	Oximes F :	Semi-carbazones F :	Alcool de phényluréthane F : mil. alcalin	Alcool de phényluréthane F : mil. acide	Combinaisons tétrahydropyroniques
b (9)	79 et 118	190 et 197	132	158	206 et 216 (corr.) (10)
c (13) (**)	79 et 118	190 et 193			206 et 216 (11)
d	79 et 118				206 et 216 (12)
e	79 et 118	197–198 et 199–200	132	158	206 et 216

(**) Mais Skita (4), accorde à sa cétone une propriété que nous n'avons jamais pu retrouver; il déclare que l'$\alpha\alpha'$-diméthylcyclohexanone est combinable au bisulfite de sodium et qu'il a pu régénérer la cétone aux dépens de la combinaison bisulfitique. Or, la cétone que nous avons préparée à partir du vic-*m*-xylénol par la méthode de Skita, nous a donné une substance incombinable au bisulfite de sodium; de plus, nous avons recherché une pareille cétone avec le plus grand soin dans les produits de méthylation de l'α-méthylcyclohexanone préparée par la méthode de Kotz et n'avons pu en trouver la moindre trace. Nous en avons profité pour essayer de dépister une deuxième α-méthylcyclohexanone et n'avons pu la déceler davantage.

Il faut noter que chacune des oximes se forme essentiellement mais pas uniquement soit par l'une soit par l'autre des techniques indiquées dans la partie expérimentale. L'oxime, F. 79°, s'isole d'abord avec le point de fusion 64°-65° comme l'a indiqué Zelinsky; mais nous n'avons jamais pu atteindre 86° comme l'a écrit Skita qui n'a d'ailleurs pas précisé la nature du milieu qu'il a employé. Ce corps est en effet très soluble dans maints solvants. Il ne fait cependant aucun doute que les oximes, F. 79° et F. 86°, ne soient le même corps car on en obtient la même amine (11) (12). De plus les deux oximes, F. 79° et F. 118°, conduisent par hydrolyse à des cétones qui engendrent toutes deux ces oximes, F. 79° et F. 118°, ainsi que les mêmes semicarbazones et les mêmes combinaisons tétrahydropyroniques (10).

Quant à la cétone issue du diméthylcyclohexène considérée par Ruzicka, Kohlhass et Wind comme étant une $\alpha.\alpha'$-diméthylcyclohexanone, elle nous a fait isoler une semicarbazone, F. 196°-197°, et une oxime, F. 98°, différentes de celles de l'$\alpha.\alpha'$-diméthylcyclohexanone; de plus elle n'a pas donné de combinaison tétrahydropyronique; *a priori* c'est un produit de transposition cyclique.

Ainsi tous les échantillons d'$\alpha.\alpha'$-diméthylcyclohexanone ont engendré deux oximes. Or chacune de ces oximes relève d'une $\alpha.\alpha'$-diméthylcyclohexanone déterminée comme il découle des résultats suivants d'hydrogénation (*).

En milieu	Oxime F : 118° Alcalin	Oxime F : 118° Acide acétique + ClH	Oxime F : 79° Alcalin	Oxime F : 79° Acide acétique + ClH
Carbonate	114–115	114–115	93	96
Dérivé benzoylé	160	160	196	128
Dérivé acétylé	133	133	199	117–118

Skita (4) hydrogénant son oxime, F. 86°, soit en milieu alcalin, soit par le platine colloïdal en milieu acide, n'a jamais obtenu qu'une amine de dérivé acétylé, F. 198°, et de dérivé benzoylé, F. 197°.

Ces amines ont été retrouvées par hydrogénation catalytique de la vic-*m*-xylidine. Skita (4) opérant avec le platine colloïdal dans l'acide acétique (100 cm³) chlorhydrique (20 cm³ d'acide concentré) sur 12 g de base aromatique, a isolé pour 95 0/0 l'amine de dérivé benzoylé, F. 195°, et pour 5 0/0 un dérivé benzoylé, F. 121°. Avec le noir de platine, en prenant 6 g de xylidine et 50 cm³ d'acide acétique cristallisable, mais en faisant varier la quantité d'acide chlorhydrique (5, 10, 15 cm³ d'acide concentré), des opérations successives nous ont fait isoler des mélanges binaires d'amines de carbonates, F. 115° et 96°, 115° et 93°, ou uniquement l'amine de carbonate, F. 115°. Mais spécialement dans le cas de l'emploi de 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré nous avons isolé un liquide incarbonatable répondant à la composition de l'$\alpha.\alpha'$-diméthylcyclohexylamine.

Autrement dit, toutes les $\alpha.\alpha'$-diméthylcyclohexanones isolées représentent des mélanges *a priori* en équilibre, des isomères *cis* (d'oxime F. 79°) et *trans* (d'oxime F. 118°). En adoptant notre théorie, que nous aurions précisément voulu vérifier, d'après laquelle l'isomère *cis* doit réagir avec le benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique et non l'isomère *trans* pour donner des combinaisons tétrahydropyroniques, et en considérant le fait que nous obtenons ces combinaisons avec un rendement de 100 0/0 aussi bien avec la cétone régénérée de l'oxime,

(*) Conformément au raisonnement déjà développé, voir références (11) et (1).

F. 79°, qu'avec celle issue de l'oxime F. 118°, il faut conclure que la consommation de l'isomère *cis* ferait rétrograder l'équilibre et que la cétone *trans* se convertirait en cétone *cis* pour rétablir cet équilibre jusqu'à disparition totale de l'une et de l'autre cétones.

Une vérification de cette notion d'équilibre se retrouve dans l'isolement de deux semicarbazones à partir d'un échantillon déterminé de cétone, et pouvait se trouver dans la transformation des cétones en alcools; on pouvait espérer que les deux cétones se réduiraient simultanément, bien qu'avec des vitesses différentes entraînant une perturbation de l'équilibre des deux cétones. L'étude a été engagée sur la cétone obtenue de l'α-méthylcyclohexanone par la méthode à l'oxalate d'éthyle suivant la technique opératoire de Ruzicka, Kohlhass et Wind (8). Nos résultats se résument dans le tableau suivant dans lequel les nombres indiquent le point de fusion du phényluréthane de l'alcool préparé :

Réduction par le sodium et		Réduction par le platine en milieu		
éther humide (*) alcool absolu alcool butylique	F. 132	acide	acide acétique	
dans le cas de l'éther humide nous avons aussi isolé une petite quantité de phényluréthane F : 103°-105°.		neutre	méthylcyclohexane cyclohexane dioxan oxyde de butyle alcool butylique	F : 158
		alcalin	alcool butylique en présence de butylate de sodium.	

(*) Avec ce réactif Skita (4) déclare avoir obtenu l'alcool de phényluréthane F. 158°; en répétant son expérience avec l'alcool provenant de la cétone préparée à partir du vic-*m*-xylénol par sa méthode, nous avons isolé l'alcool de phényluréthane, F. 132°.

Sauf dans un cas, il semble donc que nous n'ayons obtenu qu'un seul alcool au cours d'une opération déterminée sans que nous puissions actuellement dire quelle configuration revient à ces deux alcools de phényluréthanes, F. 132° et F. 158°; relèvent-ils respectivement de l'une et de l'autre cétones isomères ou appartiennent-ils tous deux à la famille de la cétone *cis?* Nous ne pouvons par suite préciser si nous avons ainsi saisi l'équilibre des cétones.

Au point de vue du phénomène d'orientation stérique il résulte de ce tableau que le platine en tous milieux conduit toujours au même alcool; en particulier dans l'alcool butylique, en présence ou en l'absence de butylate de sodium, il engendre l'alcool de phényluréthane, F. 158°, tandis que le sodium et l'alcool butylique, de même que les autres systèmes réducteurs créant des milieux alcalins, ne donnent que l'alcool de phényluréthane F. 132° ou presque uniquement cet alcool mais sans l'alcool de phényluréthane, F. 158°.

Beaucoup plus facilement que dans le cas de l'α-méthylcyclohexanone (20), on obtiendrait donc ici des cyclanols stériquement purs ou au moins extraordinairement riches en certaines formes de ces corps, le troisième α.α'-diméthylcyclohexanol étant très difficile à atteindre.

Par similitude avec ce qui a été fait à propos de l'α-méthylcyclohexanone, nous avons également réduit l'α.α'-diméthylcyclohexanone par le nickel de Raney et par l'isopropylate d'aluminium. Dans les deux cas l'opération, très aisée, a conduit à l'alcool de phényluréthane, F. 158°. Il faut remarquer que l'isopropylate n'a pas fourni l'alcool engendré par les systèmes réducteurs alcalins alors qu'il l'avait produit pour 90 0/0 environ dans le cas de l'α-méthylcyclohexanone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Préparation des divers échantillons de cétone.

A. — *Cétone obtenue par la méthode de Kötz et Blendermann.*

L'un de nous a déjà eu l'occasion d'utiliser cette méthode et de décrire le mode opératoire employé (9). De nouvelles tentatives d'amélioration du rendement ont été réalisées, mais en vain. De plus nous avons profité de la nécessité dans laquelle nous nous trouvions de préparer une quantité importante de matière : *a*) pour tenter d'isoler l'α.α'-diméthylcyclohexanone qui, d'après Skita (4), fournit une combinaison bisulfitique alors que l'un de nous a reconnu que l'α.α'-diméthylcyclohexanone ne réagit pas avec ce sel (14); *b*) pour essayer de déceler une deuxième α-méthylcyclohexanone.

A cet effet un traitement fractionné au bisulfite de sodium a été réalisé en opérant

de la manière suivante. A 50 g d'α.α'-diméthylcyclohexanone brute on ajoute 100 g de solution saturée de bisulfite de sodium; après avoir agité pendant quelques minutes par demi-heure en répétant ce traitement trois fois, on sépare le précipité formé que nous appelons « première combinaison bisulfitique ». La cétone n'ayant pas réagi est traitée de la même manière par 50 g de solution saturée de bisulfite de sodium; après 8 heures d'agitation mécanique, on sépare une « deuxième combinaison bisulfitique ». Un nouveau traitement identique ne donne plus de précipité, même après plusieurs jours d'agitation. Nous avons ainsi isolé 230 g de « première » et 74 g de « deuxième combinaison bisulfitique ».

De ces combinaisons bisulfitiques nous avons régénéré les cétones avec les plus grandes précautions de façon à éviter toute transposition. Chaque combinaison bisulfitique fut traitée par l'acide acétique à 25 0/0 à froid à raison de 300 g d'acide à 25 0/0 pour 125 g de combinaison bisulfitique; le solide a disparu ainsi en 4 ou 5 heures. La cétone libérée a été entraînée à la vapeur dans le vide à 30° puis séparée à l'éther; après dessiccation la majeure partie du solvant a été éliminée très lentement sans élever la température au delà de 40°. L'éther restant a été éliminé spontanément à l'air libre et les dernières traces ont été chassées par un barbottage d'air sec.

Pour déceler les corps que nous recherchions, nous avons fait agir la semicarbazide sur ces cétones, ceci par portions successives, de façon à réaliser un fractionnement; la semicarbazone d'une α.α'-diméthylcyclohexanone ne pouvant se former que plus difficilement que celle de la cétone monométhylée, nous ne pouvions la trouver que dans les dernières portions engendrées.

Avec la cétone provenant de la « première combinaison bisulfitique », nous avons traité successivement par 30, 20, 10, 10 0/0 de la quantité théorique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium dans l'alcool méthylique, puis sept fois par 5 0/0 soit en tout par 105 0/0 de la quantité théorique. Toutes les semicarbazones ainsi isolées ont fondu à 192° même à l'épreuve de mélange avec la semicarbazone d'α-méthylcyclohexanone. La cétone issue de la deuxième combinaison bisulfitique a été fractionnée de la même manière mais n'a fourni que cette même semicarbazone, F. 192°.

Nous n'avons donc décelé ni une deuxième α-méthylcyclohexanone ni une α.α'-diméthylcyclohexanone susceptible de se combiner au bisulfite de sodium contrairement au résultat de Skita.

De la cétone incombinable au bisulfite de sodium nous avons isolé l'α.α'-diméthylcyclohexanone pure par le procédé déjà indiqué (9), c'est-à-dire par conversion en l'oxime F. 118° de cette cétone et hydrolyse sulfurique de cette oxime.

B. — *Cétone obtenue par la méthode de Skita.*

Skita (4) a préparé l'α.α'-diméthylcyclohexanone en partant de la vic-*m*-xylidine (de dérivé acétylé F. 178°-179°) en passant par l'intermédiaire du vic-*m*-xylénol et de l'α.α'-diméthylcyclohexanol. Nous avons répété ces diverses opérations (*).

Le vic-*m*-xylénol F. 47° a été obtenu avec un rendement de 85 0/0. Ce point de fusion est conforme à celui qui est indiqué par Hodgkinson et Limpach (15) tandis que Skita déclare que ce corps fond à 111°-112° en donnant comme référence Bamberger (16) qui indique un point de fusion de 44°-46° à l'état brut en accord avec d'autres auteurs (17).

L'hydrogénation de ce vic-*m*-xylénol (15 g) en 1.3-diméthylcyclohexanol-2 a été réalisée au moyen d'un noir de platine (4 g) par dissolution dans l'acide acétique cristallisable (80 cm³) en présence d'acide chlorhydrique concentré (5 cm³). L'hydrogénation a été terminée en 2 heures et a fourni un mélange de 1.3-diméthylcyclohexane et de l'alcool cherché à côté de xylénol inaltéré. L'alcool engendré s'est révélé identique à celui de Skita car il a donné le même phényluréthane F. 158°; cependant il a cristallisé et a fondu à 40°,5 (à cause de sa grande solubilité dans les solvants ordinaires nous l'avons purifié par congélation fractionnée) tandis que Skita le décrit comme un liquide de point d'ébullition 172°.

L'oxydation de cet alcool en α.α'-diméthylcyclohexanone a été tout d'abord réalisée suivant la technique de Skita qui comporte *in fine* un battage avec une solution de bisulfite de sodium; d'après Skita on obtient ainsi une combinaison bisulfitique qu'on détruit ensuite par le carbonate de sodium; or nous n'avons pas isolé de combinaison bisulfitique. Nous avons alors modifié de différentes manières le mode opératoire de Skita mais n'avons obtenu qu'une α.α'-diméthylcyclohexanone incombinable au bisulfite de sodium (**).

(*) Nous tenons à remercier très vivement la Société des Produits chimiques de Thann et de Mulhouse qui a bien voulu nous fournir très aimablement cette xylidine en 1932.

(**) Pour tous détails consulter la thèse de M. de Demo, Nancy, 1934.

C. — *Cétone obtenue par la méthode de Kötz et Schäffer.*

Cette méthode (5), (6), (7) consiste à hydrogéner l'oxyméthylène-α-méthylcyclohexanone par le palladium colloïdal en présence de gomme arabique. 40 g de ce dérivé (Eb_{11}: 102), obtenus de 100 g d'α-méthylcyclohexanone ont fourni 13 g de cétone.

D. — *Cétone obtenue par la méthode de Ruzicka, Kohlhaas et Wind.*

Le principe de cette méthode est celui du procédé de Kötz et Blendermann qui fait partir de l'α-méthylcyclohexanone; la différence réside dans le fait qu'on se donne ici la peine d'isoler les dérivés intermédiaires. Ruzicka et ses collaborateurs n'ayant pas fourni toutes les précisions nécessaires, nous avons dû nous livrer à un travail systématique que nous résumerons de la façon suivante :

a) *Condensation de l'α-méthylcyclohexanone et de l'oxalate d'éthyle sous l'influence de l'éthylate de sodium.* — Ces essais ont fait ressortir : 1° l'inutilité d'un temps de condensation supérieur à 16 heures; 2° l'intérêt de n'employer que 20 g de sodium par 100 g de cétone (th. 20,55); 3° l'importance essentielle d'utiliser un alcool rigoureusement anhydre. Notre mode opératoire optimum est dès lors le suivant :

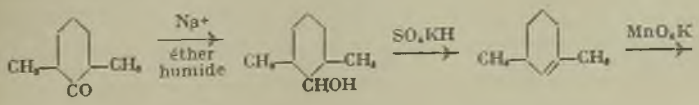
A une solution refroidie entre — 10 et — 15 de 20 g de sodium dans 325 cm³ d'alcool absolu, on ajoute goutte à goutte en agitant énergiquement, un mélange de 150 g d'oxalate d'éthyle et de 100 g d'α-méthylcyclohexanone fraîchement distillés et refroidis à — 10. On abandonne pendant 2 heures dans la glace, puis pendant une nuit à la température du laboratoire. Le produit de condensation est alors versé sur de la glace pilée; on acidule ensuite par 80 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On laisse décanter, lave à l'eau (ne pas sécher) élimine les produits qui n'ont pas réagi ainsi que l'alcool, ceci par chauffage à 100° sous un bon vide. Le produit est alors porté à 180° à la pression atmosphérique au bain d'huile jusqu'à cessation complète de dégagement d'oxyde de carbone. On distille sous vide; l'α-méthylcyclohexanone-α'-carboxylate d'éthyle passe à 112-116° sous 12 mm (105 g), rendement 64 0/0; Ruzicka annonce 70 0/0 pour un produit distillant à 114-116° sous la même pression.

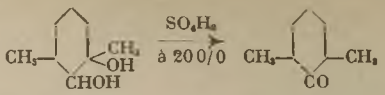
b) *Méthylation de l'α-méthylcyclohexanone-α'-carboxylate d'éthyle.* — A un mélange de 155 g du précédent ester et de 100 g de bromure de méthyle refroidi à — 10°, on ajoute goutte à goutte une solution de 19 g de sodium dans 165 cm³ d'alcool méthylique; à la fin de l'opération tout est pris en masse. On abandonne pendant une nuit, d'abord à 0° puis à la température du laboratoire, élimine ensuite l'alcool dans le vide, reprend par l'eau et épuise à l'éther. La solution éthérée est alors battue dix fois avec 20 cm³ de potasse aqueuse à 10 0/0, puis cinq fois avec 30 cm³ d'eau. Après avoir séché et chassé l'éther, le produit est distillé au bain d'huile; 137 à 141 g de matière passent à 106°-108° sous 10 mm, soit un rendement de 82 0/0 (Ruzicka annonce 114 g passant de 112 à 118° sous 12 mm, soit un rendement de 68 0/0).

c) *Élimination du groupe carboxéthyle.* — En appliquant le mode opératoire de Ruzicka et de ses collaborateurs, nous n'avons obtenu que 17-19 g d'α.α'-diméthylcyclohexanone au lieu des 25 annoncés par ces auteurs. Une étude systématique nous a montré que d'autres conditions opératoires étaient préférables et que des précautions inusitées étaient nécessaires du fait de la grande volatilité de la cétone cherchée. Finalement nous avons adopté la technique suivante : A une solution de 42,5 g de potasse dans 100 cm³ d'alcool méthylique on ajoute 50 g de l'ester précédent et l'on maintient à 30° pendant 24 heures. On reprend alors par l'eau et entraîne à la vapeur. La fraction entraînée est épuisée à l'éther et la solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium. L'éther est ensuite éliminé très lentement en utilisant une colonne de Vigreux et le résidu est fractionné à la pression atmosphérique (et non dans le vide). On isole ainsi 28-29 g de cétone, soit un rendement de 88-91 0/0 (au lieu de 79 0/0 annoncé par Ruzicka). Eb_{10} : 58°.

E. — *Cétone obtenue à partir du diméthyl-1.3-cyclohexène-Δ_2.*

Ruzicka, Kohlhaas et Wind indiquent que l'α.α'-diméthylcyclohexanone peut également être obtenue par les réactions suivantes :





Pour les raisons indiquées dans l'introduction, nous avons répété ces diverses opérations. La réduction par le sodium et l'éther humide s'est produite sans difficulté, conduisant à un alcool cristallisé de phényluréthane F. 132°. Par contre, par chauffage avec le bisulfate de potassium, la déshydratation de cet alcool a été assez pénible; le rendement en carbure a été quelconque et une partie de l'alcool a toujours échappé à la déshydratation. En répétant l'opération sur l'alcool inaltéré, une partie de l'alcool a de nouveau été retrouvée intacte. Ce fractionnement de l'alcool par des déshydratations successives ne nous a fait isoler que le phényluréthane F. 132° après chaque déshydratation.

L'oxydation permanganique à 0° a toujours laissé sans altération une partie importante de matière première.

Le glycol ainsi formé (environ 3 g) a été chauffé pendant 6 heures avec de l'acide sulfurique à 20 0/0 après une nuit de contact. Un entraînement à la vapeur a fourni un produit qui a été repris à l'éther; le solvant a été chassé, laissant une substance d'odeur forte rappelant et celle de l'α-méthyl- et celle de l'α.α'-diméthylcyclohexanones. L'étude de ce produit a donné les résultats suivants :

Semicarbazone. — 0,6 g de ce produit A traité en présence de soude par la méthode et au moyen des réactifs utilisés pour isoler la semicarbazone d'α.α'-diméthylcyclohexanone, ont fourni, comme l'ont indiqué Ruzicka, Kohlhaas et Wind, une semicarbazone fondant à 196°-197°; ce point de fusion a été pris à côté de celui de la semicarbazone d'αα'-diméthylcyclohexanone F. 199°-200° et à côté de celui du mélange des deux semicarbazones qui a alors fondu à 185°. De même, avec la deuxième semicarbazone d'α.α'-diméthylcyclohexanone F. 197°-198, on a trouvé pour le mélange avec la semicarbazone F. 196°-197°, un point de fusion de 175°-176°.

Oxime. — 0,3 g de ce produit A ont été convertis en oxime en présence de soude par la méthode utilisée pour préparer l'oxime F. 118° de l'α.α'-diméthylcyclohexanone. Les grandes aiguilles formées ont été purifiées par sublimation; elles ont alors fondu à 97°-98°, leur mélange avec l'oxime F. 118° de l'α.α'-diméthylcyclohexanone suintant à 80° pour fondre à 85°.

Dans un deuxième essai 0,3 g de ce produit A ont été convertis en oxime par la même méthode; le produit a été soumis à un entraînement à la vapeur. L'alcool méthylique formant milieu de réaction a passé le premier, puis un liquide laiteux a distillé qui ne s'est pas concrété dans le réfrigérant mais seulement dans le récipient de réception et ceci seulement après 30 minutes d'abandon. On a alors isolé une oxime ayant l'odeur de celle d'α.α'-diméthylcyclohexanone qui a été purifiée dans l'alcool méthylique dilué d'eau. On a abouti à une oxime fondant à 98° dont le mélange avec l'oxime F. 118° d'α.α'-diméthylcyclohexanone a suinté à 76° pour fondre à 85°-90°.

Nous nous sommes assurés que l'on peut sans difficulté caractériser l'α.α'-diméthylcyclohexanone sur une petite quantité de matière. A cet effet 0,3 g de cette cétone ont été convertis en oxime F. 118° par le mode opératoire qui sera indiqué plus loin. Le produit de réaction a alors été entraîné à la vapeur; l'alcool méthylique a passé en tête, suivi de l'oxime, qui a cristallisé dans le réfrigérant (à l'opposé de celle F. 98°). Par une cristallisation dans l'alcool ou par sublimation nous avons isolé l'oxime F. 118°. Nous sommes persuadés que cette caractérisation pourrait parfaitement être réalisée sur une bien plus petite quantité de matière.

Combinaison tétrahydropyronique. — 0,2 g de produit A ont été mélangés à 0,35 g de benzaldéhyde et le mélange a été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°; le produit est devenu rouge foncé comme lors de la génération d'une combinaison benzylidénique, et après 20 heures de contact, aucune prise en masse ne s'est produite. L'entraînement à la vapeur qui fait partie du traitement habituel pour ce genre d'opérations, a fait passer d'abord le benzaldéhyde puis une huile n'ayant pas exactement l'odeur de la cétone initiale; dans le résidu d'entraînement il n'a pas été possible de déceler la moindre trace de combinaison tétrahydropyronique.

Ici encore nous nous sommes assurés que cette réaction permettait la caractérisation de l'α.α'-diméthylcyclohexanone sur une petite quantité de matière. En partant de 0,1 g de cétone nous avons constaté une prise en masse et la formation de 0,3 g de combinaison tétrahydropyronique que l'alcool a divisée en une petite quantité de l'isomère F. 216° (*c*) et en un mélange fondant de 170° à 195° que nous n'avons pas spécialement séparé en ses constituants (voir plus loin). Cette méthode, elle aussi, doit pouvoir servir à déceler l'α.α'-diméthylcyclohexanone sur une prise d'essai encore inférieure à celle que nous avons utilisée.

II. — Dérivés de l'α.α'-diméthylcyclohexanone (*).

A. — *Essais de préparation d'une combinaison bisulfitique*

Aucun des échantillons de cétone n'a fourni de combinaison bisulfitique; en particulier celui obtenu par la méthode de Skita agité mécaniquement pendant 8 heures avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, n'a pas donné la moindre trace d'un produit de cette nature.

B. — *Oximes.*

On connaît deux oximes, l'une fondant à 118°, l'autre à 64°-65° d'après Zelinsky(2) et à 86° d'après Skita (4). Nous avons cherché à posséder l'une et l'autre avec le rendement maximum.

Des essais préliminaires ont montré qu'on obtient l'oxime F. 118° en présence de soude libre et l'autre oxime en opérant en présence d'autres fixateurs de l'acide chlorhydrique du chlorhydrate d'hydroxylamine (voir plus loin); puis des essais systématiques que résume le tableau suivant ont nettement mis en lumière l'influence de la soude (cétone : 1/100 mol.-g).

Essai N°	NH_2OH, ClH	HONa	HONa en excès	F de l'oxime brute
1	2 mol. 10^{-2}	3 mol. 10^{-2}	1 mol. 10^{-2}	114–116
2	2	2,1	0,1	110–115
3	1,5	1,5	0	105–111
4	2	2	0	106–112
5	2	1,9	— 0,1	70–76
6	1,5	1	— 0,5	55–60
7	2	1,2	— 0,8	60–64
8	2	1	— 1,0	82–95
9	1,5	0		72–80

Nous avons alors vérifié que la soude ne transpose pas l'oxime F. 79° en l'oxime F. 118° même à chaud. De cette oxime de bas point de fusion nous avons pu obtenir une petite quantité fondant à 81°; mais nous nous sommes assurés de l'identité de notre oxime F. 79° et de l'oxime F. 86° de Skita en préparant des dérivés. Comme l'oxime de Skita, elle nous a fourni une amine engendrant un dérivé benzoylé F. 195°-196° et un dérivé acétylé F. 198°-199°. Il y a donc identité des deux oximes.

Pour avoir l'oxime F. 118° nous utilisons le mode opératoire suivant qui correspond aux conditions de l'essai 1. On chauffe à l'ébullition pendant 1 heure 1/4 1 g de cétone, 0,8 g de soude bien pulvérisée, 0,8 g de chlorhydrate d'hydroxylamine également bien pulvérisé et 5 cm³ d'alcool méthylique. On précipite par 65 cm³ d'eau et abandonne à cristallisation et floculation pendant une nuit. L'oxime brute filtrée est reprise par 5 cm³ d'alcool éthylique; on isole l'oxime pure avec un rendement de 50 0/0. L'eau d'essorage est entraînée à la vapeur; l'oxime dissoute est ainsi concentrée dans une petite quantité d'eau; le produit entraîné est abandonné à cristallisation, ce qui donne une petite quantité d'oxime de bas point de fusion.

Pour avoir au contraire l'oxime F. 79° nous opérons actuellement comme suit. On fait bouillir au reflux pendant 1 h. 1/4, 5 cm³ d'alcool méthylique contenant 1 g de cétone en présence de 0,84 g de chlorhydrate d'hydroxylamine pulvérisé et de 1,07 g d'acétate de sodium anhydre (**). On précipite par l'eau et abandonne à cristallisation. Avec un rendement de 65 0/0 on recueille une oxime fondant en général entre 65° et 70° et qui ne prend que très lentement l'état cristallin. La purification de cette oxime de bas point de fusion est une opération difficile à

(*) Sauf indication contraire ces expériences ont été réalisées sur les échantillons obtenus soit par la méthode de Kötz et Blendermann, soit par la méthode de Ruzicka, Kohlhaas et Wind.

(**) Pour fixer l'acide chlorhydrique on peut employer aussi le marbre ou le carbonate de sodium: cependant l'une des expériences effectuées avec le marbre a conduit à l'oxime, F. 118°. Il vaut mieux prendre l'acétate de sodium car l'oxime brute est généralement plus facile à purifier. Quant au sel de Crismer il donne pour 65 0/0 une oxime fondant à 70-85 dont on peut extraire une certaine quantité d'oxime, F. 118°.

cause de la grande solubilité de ce corps dans les solvants ordinaires. A l'heure actuelle la méthode qui nous a donné les meilleurs résultats est la suivante : on dissout 20 g d'oxime pure dans 100 cm³ d'alcool éthylique froid; il reste un insoluble pesant environ 3 g constitué par l'oxime F. 118° presque pure; après deux ou trois purifications de cette nature le point de fusion remonte à 73°-74° et l'oxime est dissoute dans du pétrole distillant entre 140° et 160°; par dissolution complète à chaud et refroidissement lent on atteint le point de fusion 79 après trois traitements identiques. C'est en répétant ce traitement que nous avons pu isoler une petite quantité d'oxime fondant à 80°-81°, mais cette ultime purification est particulièrement dispendieuse et nous nous sommes contentés du produit fondant à 79° pour les opérations qui vont être décrites dans ce travail.

L'hydrolyse de l'oxime F. 118° a été effectuée sans difficultés au moyen d'acide sulfurique à 10 0/0 (*); elle commence dès 60° et est nettement terminée après 30 minutes d'agitation énergique. Dans les mêmes conditions celle de l'oxime F. 79° s'est révélée encore plus facile; l'oxime disparaît vers 30°. Ces deux cétones ont donné les mêmes combinaisons tétrahydropyroniques et la même semicarbazone F. 199°-200°, résultats comparables à ceux fournis par les α.α'-dibenzylcyclohexanones et cyclopentanones (18). Le retour des cétones aux oximes a donné les résultats suivants : par la méthode à l'acétate de sodium la cétone provenant de l'oxime F. 118° a fourni 50 0/0 de chaque oxime F. 118° et F. 79°, l'autre cétone a donné 85 0/0 d'oxime F. 79° et 15 0/0 d'oxime F. 118°. Par la méthode à la soude, la cétone provenant de l'oxime F. 118° a conduit à cette oxime F. 118° à côté d'une petite quantité non totalement purifiable d'oxime F. 79°, l'autre cétone a engendré 80 0/0 d'oxime F. 118° à côté de 20 0/0 d'oxime F. 79°. De plus la distillation de chacune de ces oximes n'a respectivement fourni que ces oximes F. 118° et F. 79° même après recristallisation. Chacune des deux cétones régénérées peut donc redonner les deux oximes.

C. — *Semicarbazones.*

Zelinsky (2) ayant séparé les deux oximes, en a régénéré les cétones et a converti celles-ci en semicarbazones. A l'oxime F. 118°-119° il fait correspondre une semicarbazone F. 183°-184° en aiguilles prismatiques, à l'oxime F. 63°-67° il rattache une semicarbazone F. 197°-198° en petites paillettes cristallines.

Avec des échantillons d'α.α'-diméthylcyclohexanone préparés par les procédés de Kötz et Blendermann (K. B.), de Skita (S.), de Ruzicka, Kohlhaas et Wind (R. K. W.) nous avons également préparé des semicarbazones. Avec le premier (K. B.), à l'oxime F. 118° a correspondu une semicarbazone A F. 197°, en face de l'oxime F. 65° s'est inscrite une semicarbazone B, F. 190°, c'est-à-dire que l'ordre des points de fusion s'est inversé par rapport aux résultats de Zelinsky alors que nous avions employé son mode opératoire. Avec le second (S), deux essais identiques ont été réalisés sur le même échantillon de cétone (2 g, 50 cm³ d'eau, 1,8 g de chlorhydrate de semicarbazide, 2,3 g de carbonate de sodium, 10 gouttes d'alcool méthylique, abandon de 48 heures à froid en agitant fréquemment); dans le premier essai nous avons obtenu une semicarbazone F. 190° identique à la précédente semicarbazone B (F. 190° à l'épreuve de mélange, et F. 183°-184° par mélange avec la précédente semicarbazone A); dans le deuxième essai une semicarbazone F. 193° a été engendrée qui s'est révélée identique à la précédente semicarbazone A (épreuve de mélange F. 196°-197°) et différente de la précédente semicarbazone B (épreuve de mélange F. 183°). Un même échantillon de cétone peut donc fournir soit l'une, soit l'autre des semicarbazones et ceci en utilisant la même technique opératoire.

Une étude systématique s'imposait qui a été réalisée avec le troisième échantillon (R K W); cette étude, comme celle de l'oxime, a été conçue en fonction de la quantité de soude employée. Les tableaux suivants résument les résultats obtenus (pour toutes les semicarbazones, les points de fusion ont été pris en examinant simultanément : *a*) la fraction concernée; *b*) l'une puis l'autre des semicarbazones types; *c*) le mélange de la fraction concernée avec l'une puis avec l'autre des semicarbazones types).

1re *série.* — Abandon de 6 jours de 1/100 de mol.-g de cétone (1,26 g dans 10 cm³ d'alcool) avec 2/100 de mol.-g de chlorhydrate de semicarbazide (2,23 g dans 20 cm³ d'eau) en présence de quantités croissantes de soude, le tout dans la même quantité, 100 cm³, d'alcool à 50 0/0. On travaille donc finalement à la concentration M/10 en cétone; production très lente de la semicarbazone.

(*) L'essai est à refaire en hydrolysant par l'acide oxalique.

Essai N°	HONa N/1 dans l'eau	Alcool à 95°	Eau	Alcool à 50 0/0	Rt en semi-carbazone	Semi-carbazone formée
	cm³	cm³	cm³	cm³		
1	0	10	0	60	0	
2	10 (1/100 m g)	30	10	20	21 0/0	prismes
3	19	30	0	20	3	prismes+(?) paillettes
4	20 (2/100 m g)	20	0	20	traces	
5	21	30	0	20	traces	
6	30 (3/100 m g)	40	0	0	12	prismes

2e *série.* — Abandon de 4 jours de 1/100 mol.-g de cétone (1,26 g dans 5 cm³ d'alcool) et de 2/100 mol.-g de chlorhydrate de semicarbazide (2,23 g dans 10 cm³ d'eau) en présence de quantités croissantes de soude. On travaille donc à la concentration M/1,5 en cétone; dépôt très rapide de la semicarbazone.

Essai N°	HONa g	HONa 1/100 mol. g	Rendement en semi-carbazone	Nature et importance approximative des semicarbazones isolées par prismes	Nature et importance approximative des semicarbazones isolées par fractionnement paillettes
			0/0	0/0	0/0
1	0		3	100	0
2	0,2	0,5	32	100	0
3	0,35	0,9	37	100	0
4	0,4	1,0	50	100	traces
5	0,45	1,1	56	67	33
6	0,6	1,5	60	20	80
7	0,76	1,9	78	1	99
8	0,84	2,1	78	20	80
9	1,2	3,0	18	100	0

Après fractionnement, les portions prismatiques d'une part, les portions en paillettes d'autre part ont été jointes; après purification elles ont respectivement fondu : celles en prismes à 199°-200°, celles en paillettes à 197°-198°, leur mélange fondant à 181°-185°, les trois points de fusion étant déterminés simultanément.

Il semble donc que la génération de semicarbazone soit sous la dépendance de la concentration moléculaire, de la nature du milieu et de la quantité de soude employée.

Quoi qu'il en soit, et comme pour les oximes, on peut obtenir soit l'une soit l'autre des semicarbazones suivant les conditions expérimentales en utilisant un même échantillon de cétone, ce qui correspond encore à la notion d'équilibre.

D. — *Combinaisons tétrahydropyroniques.*

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique l'α.α'-diméthylcyclohexanone se combine à l'aldéhyde benzoïque avec un rendement de 100 0/0 en donnant une combinaison tétrahydropyronique précédemment décrite comme fondant à 197°-198° (*c*) (19) mais que nous obtenons maintenant avec le point de fusion 206° (*c*). La répétition de cette opération a donné, avec le même rendement, une combinaison tétrahydropyronique F. 175° (*c*). Eb_{15} : 271° (*c*). .

Analyse. — $C_{22}H_{24}O_2$ Calc. H 7,50 C 82 50 trouvé H 7,66 C 82,35

En faisant de nouveau l'opération aussi bien avec une cétone distillée à la pression atmosphérique qu'avec une cétone redistillée dans le vide, nous avons isolé ce corps F. 175° (*c*) à côté d'une petite quantité d'une substance d'un aspect totalement différent F. 216° (*c*) en paillettes argentées très miroitantes constituant encore une combinaison tétrahydropyronique.

Analyse. — Trouvé H 7,51 C 82,11 (10).

Pour séparer ces trois corps, tous très peu solubles dans l'alcool, le mieux est cependant de dissoudre complètement dans ce milieu (5 g dans 350 cm³) et de laisser le solvant s'évaporer lentement à l'air; la mesure approximative des solubilités dans l'alcool ordinaire bouillant, a donné les résultats suivants (pour 1 g de chaque combinaison tétrahydropyronique) F. 175° : 42 cm³, F. 206° : 192 cm³, F. 216° : 84 cm³. Effectivement, quand on traite les mélanges des corps F. 175° et 216°, ce dernier se dépose assez rapidement le premier.

N'ayant obtenu qu'une fois le corps F. 206° (*c*) et n'isolant le corps F. 216° (*c*)

qu'en très petites quantités, nous avons cherché des modes opératoires conduisant à l'une ou à l'autre de ces trois substances. L'expérience a conduit aux résultats suivants.

A l'exception de la toute première expérience (19), la condensation d'une molécule de cétone et de deux molécules de benzaldéhyde a donné les corps F. 175° et F. 216° (*c*), ce dernier en quantité d'autant plus grande qu'on refroidit davantage; trois opérations effectuées aux températures de — 18° et — 15° ont fourni ce corps F. 216° (*c*) avec les rendements de 25, 15 et 10 0/0; une opération conduite à — 18° a accusé un rendement de 32 0/0 pour cette substance. Cependant nous ne pouvons pas fournir un mode opératoire donnant en toute sécurité l'isomère F. 216° (*c*); dans de nombreux essais nous avons isolé l'isomère F. 206° (*c*) quelquefois sans trace du corps F. 175° (*c*). Nous ne pouvons confirmer ici les indications précédemment fournies par deux d'entre nous (11).

Il faut ajouter que l'addition d'eau ne change rien à la réaction qui conserve son caractère quantitatif et son instabilité quant à l'orientation stérique; l'eau retarde simplement le moment de la prise en masse. Contrairement à ce que nous avons indiqué précédemment, l'emploi d'un grand excès d'aldéhyde benzoïque n'oriente pas nécessairement la réaction (11).

La séparation de ces trois corps par l'alcool du fait de leurs solubilités très différentes, semblait indiquer l'existence de trois corps différenciés; leur étude devait montrer que l'un d'eux, le corps F. 175° (*c*) ne constitue pas un individu chimique. La détermination de la courbe de fusion des mélanges des corps F. 206° (*c*) et 216° (*c*) établit que le mélange de 40 0/0 de l'isomère F. 216° (*c*) et de 60 0/0 de l'isomère F. 206° (*c*) présente les caractères de fusion du corps F. 175° (*c*). De plus les mélanges en toutes proportions du corps F. 175° (*c*) et du mélange précédent à 40-60 0/0 présentent également lesdits caractères. D'ailleurs la solubilité de ce mélange 40-60 0/0 dans l'alcool bouillant a été trouvée de 43 cm³ pour 1 g de produit; cette solution a de plus abandonné des cristaux de mêmes caractères.

L'hydrolyse de ces combinaisons tétrahydropyroniques est enfin en accord avec ce qui précède.

Hydrolyse du corps, F. 206 (*c*). — Cette hydrolyse est très pénible; en chauffant au-dessous de 160° avec de l'acide chlorhydrique commercial dilué d'un égal volume d'eau, on retrouve la matière première et ce n'est qu'à 160-180° qu'on observe un début de décomposition. Aussi avons-nous opéré de la façon suivante : 5 g de cette combinaison tétrahydropyronique ont été chauffés à 190°-210° avec 15 cm³ d'acide chlorhydrique commercial, donc en tube scellé, pendant 9 heures. Le produit trouvé dans le tube a été entraîné à la vapeur, ce qui a donné d'abord 0,05 g d'un mélange de cétone et d'aldéhyde benzoïque, puis un liquide à odeur de bergamotte. Le mélange de cétone et de benzaldéhyde, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, a permis d'isoler une petite quantité de cristaux fondant à 206°-207° (*c*) et à 204°-206° (*c*) par mélange avec la matière première. Le produit non entraînable à la vapeur était formé par 3,7 g de résine. L'hydrolyse de ce corps F. 206° (*c*) est donc très pénible.

Hydrolyse du corps, F. 216 (*c*). — 2 g de ce produit ont été chauffés en tube scellé avec 8 cm³ d'acide chlorhydrique commercial et 7 cm³ d'eau à 125°-140° pendant 9 heures; on dilue par l'eau et neutralise au carbonate de sodium. On entraîne à la vapeur, ce qui laisse un produit non volatil de teinte brune pesant 0,8 g; ce dernier, par reprise à l'alcool, fournit un corps blanc qui n'est autre que la matière première. La partie entraînée est constituée par un mélange d'α.α'-diméthylcyclohexanone et de benzaldéhyde; ce dernier étant éliminé au bisulfite de sodium, la cétone (1 g) a été caractérisée par addition de 1,6 g de benzaldéhyde et condensation par l'acide chlorhydrique; on a ainsi obtenu la combinaison tétrahydropyronique F. 206° (*c*).

Hydrolyse du corps, F. 175 (*c*). — 5 g de ce produit ont été chauffés en tube scellé à 125°-140° pendant 9 heures avec 8 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 7 cm³ d'eau; après ce chauffage on a observé la formation d'une couche liquide brune au-dessus de la solution aqueuse. On dilue d'eau et entraîne à la vapeur après neutralisation; la partie entraînée, d'après l'odeur, est formée d'α.α'-diméthylcyclohexanone et de benzaldéhyde. Après élimination de celui-ci au bisulfite de sodium, on a récupéré 1 g de liquide à odeur de cétone qu'on a condensé à — 15° avec 2 g de benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique. On a ainsi isolé 0,4 g du corps F. 175° (*c*) et 0,25 g du corps F. 216° (*c*). La partie non entraînée était constituée par un liquide huileux brun qui a cristallisé peu à peu et pesait 2,2 g à l'état brut. Par épuisement à l'alcool bouillant on a trouvé, après épreuve de mélange, que ce corps (1,7 g) était constitué par l'isomère F. 206° (*c*). Dans un deuxième essai réalisé à 120°-130°, 5 g ont laissé 3 g de produit brut non entraîné dont il a été extrait 2,4 g de combinaison tétrahydropyronique F. 206° (*c*).

Cette deuxième expérience, qui a laissé environ 50 0/0 de matière première dont l'isomère F. 206° (*c*) a été extrait, s'explique bien si l'on se rappelle que le corps F. 175° (*c*) doit, d'après la courbe de fusion, être constitué pour environ

40 0/0 par le corps F. 216° (c) et pour environ 60 0/0 par le corps F. 206°, et que le corps F. 206° (c) ne s'hydrolyse pas à la température de 125°-140° à l'opposé de l'isomère F. 216° (c).

Ceci permet une facile préparation de l'isomère F. 206° (c) car le corps, F. 175°, est celui que l'on obtient le plus facilement; nous n'avons donc encore isolé que deux combinaisons tétrahydropyroniques stéréoisomères.

Les cétones obtenues à partir de l'oxyméthylène-α-méthylcyclohexanone ou par le procédé de Skita, ont donné les mêmes produits.

E. — *Amines : conversion des oximes en amines.*

Les deux oximes F. 118° et F. 79° ont été hydrogénées tant en milieu alcalin qu'en milieu acide; elles ont fourni des amines se présentant sous la forme de liquides très facilement carbonatables.

Réduction de l'oxime F. 118°.

En milieu alcalin. — Elle a été conduite à la manière habituelle, mais le traitement exige de grandes précautions opératoires à cause de l'extrême volatilité de l'amine; la moindre négligence aboutit à des pertes. Après action du sodium sur l'alcool absolu réalisée dans un ballon relié à un réfrigérant descendant conduisant à un récipient de condensation pour l'alcool entraîné, la solution obtenue est versée dans un excès d'eau et épuisée à l'éther. La solution éthérée est battue avec une solution d'acide sulfurique à 10 0/0 et l'amine est remise en liberté par la soude à 10 0/0 (au cours de cette neutralisation, il est de toute nécessité de refroidir). On épuise de nouveau à l'éther, sèche, et élimine une partie de l'éther si besoin est, en utilisant une colonne à fractionner aussi haute que possible et en conduisant la distillation d'une manière très lente. Dans la solution éthérée restante on fait passer un lent courant d'anhydride carbonique sec qui précipite un carbonate qu'on essore. Avec ce mode opératoire 5 g d'oxime donnent 4,5 g de carbonate d'amine qui, par sublimation, fond à 114°-115°. Ce corps présente une odeur très forte. Quant à l'amine elle-même, c'est un liquide d'odeur non moins forte se carbonatant très rapidement à l'atmosphère.

De cette amine nous avons préparé le dérivé benzoylé et le dérivé acétylé.

Dérivé benzoylé. — A 1 g de carbonate ont été ajoutés 8 g de pyridine et 2 g de chlorure de benzoyle. Après une nuit de contact, la majeure partie de la pyridine a été éliminée dans le vide; le résidu, traité par l'eau, a conduit à un dérivé benzoylé F. 160° après purification dans l'alcool à 75 0/0.

Analyse. — $C_{16}H_{21}ON$ Trouvé H 9,15 C 77 37 Th. 9,09 et 77,91.

Dérivé acétylé. — 1 g de carbonate et 1,2 g d'anhydride acétique ont été abandonnés pendant une nuit; on obtient ainsi un corps F. 133° après purification dans l'alcool à 75 0/0.

Analyse. — $C_{10}H_{19}ON$ Trouvé H 11,23 C 70,68 Th. 11,23 et 71,0.

En milieu acide, 6 g d'oxime sont dissous dans 600 cm³ d'acide acétique cristallisable additionnés de 6 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et hydrogénés en présence de noir de platine (ce sont les conditions utilisées par Skita pour hydrogéner son oxime F. 86° (4). L'acide chlorhydrique est en effet d'une nécessité absolue; sans lui, même sous 30 kg, l'hydrogénation est très difficile et reste incomplète. D'ailleurs même en sa présence, l'hydrogénation est encore difficile. 6 g d'oxime ont donné 5 g de carbonate F. 114°-115° même à l'épreuve de mélange avec le précédent; il a conduit à un dérivé benzoylé F. 160° et à un dérivé acétylé F. 133° identiques aux précédents après épreuve de mélange.

Réduction de l'oxime F. 79°.

En milieu alcalin. — Cette opération a été réalisée par Skita (4) qui déclare avoir obtenu un liquide conduisant à un dérivé benzoylé F. 195° et à un dérivé acétylé F. 197°. Nous avons répété cette réduction en utilisant le mode opératoire précédent. A partir de 5 g d'oxime il y a formation de 4 g de carbonate F. 93° après purification par sublimation (avec une oxime impure F. 75° par exemple on trouve un mélange du précédent carbonate F. 114°-115° et de ce carbonate F. 93° qu'on sépare par sublimation fractionnée, le carbonate F. 93° étant le plus facilement sublimable). Ceci indique que l'oxime F. 79° est pratiquement pure si l'on adopte le point de fusion 86° de Skita comme étant celui de l'oxime rigoureusement pure.

Les dérivés benzoylé et acétylé ont été préparés et purifiés de la même façon que précédemment. Ils ont fondu respectivement à 195° et 199°, constantes qui correspondent à celles fournies par Skita.

En milieu acide. — Cette réduction a été conduite dans les conditions utilisées pour l'oxime isomère. L'oxime F. 79° donne une amine liquide engendrant un carbonate F. 96° après sublimation. Ce carbonate est différent du carbonate F. 93° car leur mélange fond à 89°. Ce carbonate F. 96° a engendré, par les mêmes techniques opératoires, un dérivé benzoylé F. 128° et un dérivé acétylé F. 118°.

Analyse du dérivé benzoylé. — $C_{16}H_{21}ON$ tr. H 9,1 C 78,2 Th. 9,1 et 77,9.
Analyse du dérivé acétylé. — $C_{10}H_{13}ON$ tr. H 11,4 C 71,3 Th. 11,2 et 71,0.

L'établissement des diagrammes de fusion des carbonates, des dérivés benzoylés et acétylés correspondant aux deux amines issues de l'oxime F. 79°, a montré que ces trois amines, comme il fallait s'y attendre, sont des individus chimiques différents (*).

Essais d'obtention d'α.α'-diméthylcyclohexylamines à partir de la vic-m-xylidine.

Skita a également hydrogéné la vic-*m*-xylidine en milieu acide; pour 12 g de xylidine, il a employé 100 cm³ d'acide acétique cristallisable et 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Nous avons tout d'abord répété plusieurs fois son mode opératoire en employant des noirs de platine; les produits suivants ont été obtenus (sur 6 g de xylidine) :

Carbonate F.	115°	96°	93°	Liquide incarbonatable
Essai N°	g	g	g	
1	2,8	1,6	—	—
2	4,4	—	—	—
3	2,4	—	1,9	—
4	2,8	—	1,6	—
5	3,8	—	—	0,5
6	3,7	—	—	0,7

Les trois amines peuvent donc se former par hydrogénation de la vic-*m*-xylidine, mais celle de carbonate F. 115° (de dérivé benzoylé F. 160°) a dominé tandis que Skita a surtout trouvé, et ceci pour 95 0/0, celle de carbonate F. 93° (de dérivé benzoylé F. 195°) à côté d'une petite quantité d'une amine donnant un dérivé benzoylé F. 121° qui est très probablement celle de carbonate F. 96° (de dérivé benzoylé F. 128°).

Le liquide incarbonatable, par action du chlorure de benzoyle, n'a engendré que quelques milligrammes d'un dérivé benzoylé F. 123° dont le mélange avec le dérivé benzoylé F. 128° a fondu à 126°. Ce liquide, soumis à l'action prolongée de l'anhydride carbonique, n'a pas fourni de carbonate.

Or une expérience faite par hasard sur 5 g d'une oxime F. 73°, contenant 83 0/0 d'oxime F. 79° et 17 0/0 d'oxime F. 119° d'après le diagramme de fusion de ces corps, conduisit à 3,2 g d'un liquide dont 90 0/0 seulement se carbonatèrent. Le carbonate fondit à 115° et le liquide ainsi séparé ne put être carbonaté; par le chlorure de benzoyle ce liquide ne donna lui aussi que quelques milligrammes d'un dérivé benzoylé F. 121° dont le mélange avec le dérivé benzoylé F. 128° a fondu à 125°, et dont le mélange avec le dérivé benzoylé provenant du liquide incarbonatable issu de la vic-*m*-xylidine, a fondu à 122°. Nous avons naturellement essayé de retrouver ce liquide, mais toutes les oximes utilisées fondant entre 68° et 75°, n'ont donné qu'une amine totalement carbonatable conduisant pour 2-3 0/0 au carbonate F. 96° et pour 98-97 0/0 au carbonate F. 115°. Il restait à modifier les conditions expérimentales de façon à essayer d'obtenir ce liquide non-carbonatable en quantité plus grande. En portant à 10 cm³ au lieu de 6 la quantité d'acide chlorhydrique pour 6 g d'oxime, nous avons obtenu aussi bien avec une oxime F. 79° qu'avec une oxime F. 73°, un mélange d'amines correspondant à 3-4 0/0 de carbonate F. 96° et 97-96 0/0 de carbonate F. 115°.

Nous avons alors tenté de retrouver ce liquide incarbonatable à partir de la vic-*m*-xylidine en modifiant les conditions expérimentales et avons atteint notre objectif en diminuant la quantité d'acide chlorhydrique de 10 à 5 cm³ par 6 g de

(*) Pour tous détails consulter la thèse de M. Joly, Nancy, 1938. Ajoutons que la réduction de l'oxime, F. 79°, par le noir de platine au sein du cyclohexane conduit au même résultat qu'en milieu acétochlorhydrique.

xylidine (*). On isole ainsi 4,8 g de liquide à partir de 6 g de cette amine. Ce liquide a une odeur d'amine très prononcée; il demeure inaltéré après passage même très prolongé, d'anhydride carbonique dans sa solution éthérée anhydre. Craignant alors que l'hydrogénation de la xylidine n'ait été incomplète, nous avons hydrogéné de nouveau ce liquide en employant 6 g de liquide, 50 cm³ d'acide acétique cristallisable et 5 cm³ d'acide chlorhydrique. Il n'a plus été constaté de fixation d'hydrogène et le corps primitif a été retrouvé. Le résultat a été le même en prenant 10 cm³ d'acide chlorhydrique.

Ce liquide distille à 70°-71° sous 27 mm; son analyse a donné les nombres suivants :

$C_8H_{11}N$	Trouvé	N 11,7	11,5	H 13,2	13,2	13,2	C 75 3	75,4	75,3
	Th.	11,5		13,4			75,6		

Ce corps incarbonatable paraît donc répondre à la composition d'une diméthylcyclohexamine. Cette étude se poursuit.

F. — *α.α'-diméthylcyclohexanols.*

1° *Réduction de l'α.α'-diméthylcyclohexanone en milieu alcalin :*

a) *Par le sodium et l'éther humide.* — L'opération a été conduite suivant la technique indiquée par Ruzicka, Kohlhaas et Wind (8). L'alcool a distillé à 172°-173°. Abandonné à lui-même il a laissé déposer des cristaux (n° 1), puis de nouveaux cristaux après essorage des premiers (n° 2); par refroidissement, des cristaux (n° 3) ont encore surgi, et il est resté un liquide (n° 4) par filtration de ces cristaux n° 3. Sur chacune de ces quatre portions, le phényluréthane a été préparé sur 1 g dans l'éther de pétrole 30-50. Au bout de deux jours de contact les cristaux formés ont été séparés et se sont tous révélés identiques au phényluréthane F. 132° provenant de l'alcool engendré par le sodium et l'alcool absolu de point de fusion 52. Les quatre solutions séparées de ces cristaux ont été abandonnées à elles-mêmes pendant quinze jours; les opérations correspondant aux trois variétés de cristaux n'ont fourni que des aiguilles identiques à celles du phényluréthane F. 132°, mais l'opération correspondant au liquide n° 4 a alors engendré des aiguilles F. 132° et des houppes F. 102°-103° (différentes comme il fallait le penser du phényluréthane F. 106° de l'α-méthylcyclohexanol *trans*; le mélange fond à 92° (**);

b) *Par le sodium et l'alcool éthylique.* — La réduction par le sodium et l'alcool absolu a également conduit et à un solide et à un liquide. L'alcool solide, par purification dans l'éther de pétrole 65-95, a fondu à 52 et a engendré un phényluréthane F. 132°; il en a d'ailleurs été de même de la fraction liquide (20);

c) *Par le sodium et l'alcool butylique.* — Cette réduction, conduite soit à une température inférieure à 60°, soit à la température d'ébullition de l'alcool butylique n'a également fourni que le phényluréthane, F. 132°.

2° *Réduction de l'α.α'-diméthylcyclohexanone par le noir de platine dans divers milieux.* — 1,5 g d'un platine a été utilisé pour toutes les opérations réalisées, en employant 25 cm³ de solvant et 1/20 de mol.-g (6,3 g) de cétone, ce qui correspond à une fixation de 2250 cm³ d'hydrogène son, 80 cm³ d'eau. Ce platine avait permis de fixer 1 l d'hydrogène en 15 minutes en utilisant 35 g de pinène. Les vitesses relatives d'hydrogénation ont été les suivantes (temps en minutes pour fixer 500 cm³ d'hydrogène) :

Dioxan	18	Alcool butylique	15
Cyclohexane	13	Alcool butylique + butylate de sodium (1,2 g Na)	60
Acide acétique	18		

Tous les échantillons d'alcool ainsi obtenus, de même que celui préparé au sein de l'oxyde de butyle dans des conditions différentes, ont fourni un phényluréthane, F. 159°, identique à celui (**) engendré dans l'acide acétique chlorhydrique. A l'opposé de ce qui a été noté à propos de l'α-méthylcyclohexanone (20), le dioxan n'a donc pas fortement ralenti la réduction.

(*) On isole aussi un liquide incarbonatable en prenant 15 cm³ d'acide chlorhydrique mais l'hydrogénation est alors très pénible du fait de la diminution très rapide de l'activité du platine.

(**) Cette opération a tout d'abord été faite par M. P. Hartmann; l'alcool provenant de la réduction par le sodium et l'alcool éthylique a un point de fusion qui n'a pu être porté au delà de 52°; son mélange avec l'alcool, F. 40°,5, de phényluréthane, F. 158°, fond à 28°.

(1) R. Cornubert, M. André, M. de Demo, R. Joly et A. Strébel, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, (5), **6**, 103. — (2) Kipping, *Chem. Soc.*, 1895, **67**, 349 et *Chem. News*, 1897, **75**, 442; Zelinsky, *Ber.*, 1895, **28** 781 et 1897, **30**, 1541. — (3) Kötz et Blendermann, *J. f. pr. Chemie*, 1913, **88**, 257. — (4) Skita, *Ber.*, 1923, **56**, 2234; il parle aussi d'une oxime, F. 174°, (*L. A.*, 1922, **427**, 255) mais ce doit être une erreur bien que nous n'ayons pas trouvé de rectification (peut-être faut-il lire 74). — (5) Kotz et Schaeffer, *Ber.*, 1912, **45**, 1954. — (6) v. Auwers et Krollpfeiffer, *Ber.*, 1915, **48**, 1226. — (7) Ruzicka et Waldmann, *Helv. chim. Acta*, 1933, **16**, 842. — (8) Ruzicka, Kohlhaas et Wind, *Helv. Chim. Acta*, 1931, **14**, 1163. — (9) R. Cornubert, Chr. Borrel et H. Le Bihan, *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), **49**, 1387. — (10) R. Cornubert, *C. R.*, 1928, **186**, 585. — (11) R. Cornubert et P. Robinet, *Bull. Soc. Chim.*, 1934 (5), **1**, 1631. — (12) R. Cornubert et P. Robinet, *C. R.*, 1932, **194**, 1081. — (13) R. Cornubert et M. de Demo, *C. R.*, 1933, **197**, 843. — (14) R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), **49**, 1233. — (15) Hodgkinson et Limpach, *Chem. Soc.*, 1900, **77**, 65. — (16) Bamberger, *Ber.*, 1903, **36**, 2036. — (17) Voir *Ber.*, 1888, **21**, 2829. — (18) R. Cornubert, M. André et M. de Demo, *Bull.*, 1939 (5), **6**, 113; R. Cornubert, M. de Demo, R. Joly et A. Strébel, *Bull.*, 1939 (5), **6**, 132. — (19) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1925, **180**, 1988; *Bull.*, 1926 (4), **39**, 1634. — (20) P. Anziani et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 194? (5)?.

(Faculté des Sciences de Nancy.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 57. — Systèmes binaires et ternaires séparés en deux couches liquides. III. L'accroissement de viscosité et l'opalescence dans la région critique; par MM. P. MONDAIN-MONVAL et J. QUIQUEREZ (31.7.44).

Nous avons été amenés à étudier dans le domaine critique les variations de viscosité d'un certain nombre de systèmes ternaires à miscibilité limitée. Ces ternaires ont été choisis de manière à réaliser tous les cas possibles d'opalescence critique : intense, moyenne, faible et nulle de façon à bien mettre en évidence la liaison qui existe entre l'accroissement de la viscosité et l'apparition de l'opalescence.

a) *Opalescence intense :* Eau-Aniline-Éthanol.
b) *Opalescence moyenne :* Eau (Benzène ou Toluène)-Éthanol.
c) *Opalescence nulle :* Eau (méthanol)-Éther.
éthanol
acétone
Eau-*n*-Pentane-Éthanol.
Eau-Éther de pétrole-Acide acétique.
Eau-Cyclohexane-Acétone.
Acétone-Éther de pétrole-Anhydride acétique.

a) *Opalescence critique intense.*

1° *Système ternaire. Eau. Aniline. Éthanol.* — Le diagramme de solubilité réciproque de ce système, à 25°, les compositions des solutions conjuguées, ainsi que les abaques des densités, des indices de réfraction et des tensions superficielles à la même température ont été donnés antérieurement par l'un de nous (1).

Ce ternaire présente le phénomène de l'opalescence critique avec une intensité particulièrement accusée. Celle-ci est observable non seulement au voisinage immédiat du point critique mais encore dans une large zone s'étendant le long de la courbe de trouble, de part et d'autre de ce point, dans la région homogène. Nous rappellerons ici, comme nous l'avons établi précédemment (2), que cette opalescence tient essentiellement à l'écart des indices de réfraction des trois constituants : Eau (1,333), Éthanol (1,363), Aniline (1,589).

Nous avons effectué un certain nombre de déterminations de viscosité dans la région homogène. Celles-ci accusent une très notable augmentation dès que le mélange étudié montre l'opalescence critique. Cette augmentation est d'autant plus prononcée que l'opalescence devient plus intense, à mesure que le mélange examiné s'approche progressivement du point critique où l'on remarque une véritable « pointe » de viscosité.

Afin de bien mettre en évidence cet accroissement de la viscosité dans la région critique, nous avons effectué des déterminations de cette propriété physique le long d'une droite AB, parallèle au côté : Eau-Aniline du diagramme triangulaire et traversant la partie de la zone homogène où s'observe l'opalescence critique. Les coordonnées du point A sont : Eau, 76 0/0; Alcool, 24 0/0; celles du point B : Alcool, 24 0/0; Aniline, 76 0/0.

Les variations de la viscosité, à 25°, sont données par le tableau I et la courbe AB ci-contre (fig. 1). Celle-ci accuse une distorsion notable au voisinage du point critique, révélant un accroissement considérable de viscosité. Une semblable distorsion en revanche, n'est pas observable sur l'isotherme de viscosité (CD) des mélanges

à teneur constante de 25 0/0 d'alcool, isotherme également menée dans la région homogène mais nettement plus éloignée du point critique et ne traversant pas la zone d'opalescence. Ce sont donc bien les mélanges opalescents qui accusent un accroissement anormal de viscosité, celui-ci étant d'autant plus prononcé que le mélange est plus voisin du point critique.

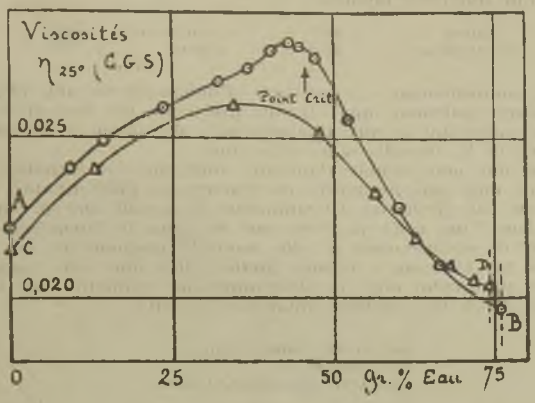


Fig. 1.

b) *Opalescence critique moyenne.*

Système ternaire : Eau-Benzène-Éthanol. — Ce ternaire présente lui aussi une opalescence bleuâtre assez nette mais très sensiblement moins intense et moins étendue que celle qui caractérise le système Eau-Aniline-Éthanol. Cette différence tient, comme nous l'avons déjà exposé, à l'écart nettement plus faible des indices de réfraction des constituants :

Eau (1,333)-Benzène (1,504)-Éthanol (1,363)

écart suffisant, cependant, pour que l'opalescence soit très visible.

Afin de percevoir l'influence de la zone critique sur la viscosité des mélanges, nous avons effectué des mesures de viscosité, à 25°, suivant une droite partant du mélange alcool 70 0/0 : eau 30 0/0, aboutissant au mélange alcool : 20 0/0, benzène 80 0/0 et traversant la zone critique. Les résultats obtenus sont condensés dans le tableau II. La courbe représentative (fig. 2) montre la distorsion attendue, voisine du point critique et se manifestant chez les mélanges opalescents, l'écart maximum correspondant très exactement au point critique.

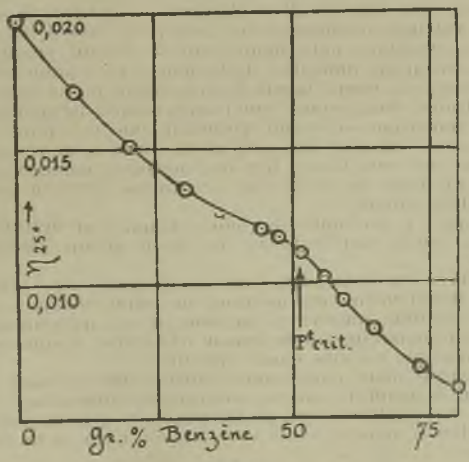


Fig. 2.

Le ternaire : Eau-Toluène-Éthanol, dont l'un de nous a poursuivi une étude très complète (courbe de demixtion et composition des solutions conjuguées à 25°, densités, indices de réfraction, tensions superficielles et viscosités (3) présente un cas tout à fait voisin du précédent et révèle, lui aussi, chez les solutions opalescentes une augmentation anormale de viscosité.

Signalons enfin que deux binaires :

aniline	(1,589)	cyclohexane	(1,428)
et nitrobenzène	(1,554)	hexane	(1,378)

qui possèdent, conformément à leurs écarts d'indices élevés, une forte opalescence critique, accusent également une sensible distorsion des viscosités tracées selon une isotherme traversant la zone d'opalescence, distorsion traduisant un accroissement anormal de la viscosité dans cette zone.

Les résultats que nous venons d'obtenir, tant chez les ternaires que chez les binaires mettent donc sans ambiguïté en évidence les faits suivants :

Chaque fois que l'on effectue des déterminations de viscosité dans la zone des mélanges homogènes, le long d'une isotherme traversant la région de l'opalescence critique, ces mesures révèlent un accroissement de cette propriété physique dès que les conditions de concentration sont telles que le mélange étudié se situe dans cette région.

Ces résultats confirment donc les déterminations semblables de Rothmund (4) et Friedländer (5) sur les systèmes binaires et ternaire :

eau, acide isobutyrique
eau, phénol
eau, benzène, acide acétique

qui accusent également une certaine augmentation de la viscosité dans la région critique. Cette relation entre l'accroissement de viscosité et l'apparition de l'opalescence, peut donc être considérée, en premier examen, comme tout à fait générale Elle s'interprète aisément comme nous le verrons plus loin en assimilant le mélange opalescent à une émulsion colloïdale à haut degré de dispersion.

c) *Opalescence critique nulle.*

On pourrait, de prime abord, déduire des résultats précédents que les systèmes sans opalescence (systèmes qui, comme nous l'avons indiqué antérieurement, sont loin d'être exceptionnels) ne doivent révéler aucune anomalie de viscosité dans la région critique. Cette conclusion est trop hâtive. En réalité, comme nous allons le montrer sur de nombreux exemples, l'accroissement de viscosité ne se manifeste pas, en effet, chez la plupart des mélanges sans opalescence. Mais, cependant, certains d'entre eux accusent avec netteté cet accroissement de viscosité.

Autrement dit, la non-existence de l'opalescence critique n'entraîne pas obligatoirement l'absence de l'anomalie de viscosité.

Système ternaire : Eau-Éthanol-Éther éthylique. — Horiba (6) a déterminé à 25° les viscosités des mélanges homogènes du ternaire : Eau-Ether-Alcool éthylique.

L'examen de ses résultats nous montre que le savant japonais a effectué ses mesures jusqu'au voisinage immédiat de la courbe de trouble. Les isothermes de viscosité ne révèlent cependant aucun accroissement de cette propriété physique dans la région critique. Nous avons tenu à nous assurer par nous-mêmes de l'exactitude de ces déterminations en serrant l'étude de plus près dans la région critique. A cet effet, nous avons effectué une série de mesures de la viscosité le long d'une droite parallèle au côté Eau-Éther, lieu des mélanges homogènes présentant une teneur constante en alcool de 28,75 0/0. Le tableau III et la courbe AB (fig. 3) résument les résultats obtenus.

On voit que malgré la proximité du point critique (eau 40 0/0; alcool 28,4 0/0; éther 31,6 0/0) la courbe représentative ne révèle aucune distorsion perceptible dans cette région.

Nous avions d'autre part tracé, à 25°, un certain nombre de points de l'isotherme de trouble, plus spécialement aux environs du point critique, afin de compléter et de préciser des résultats antérieurs. Au cours de ces déterminations, ce ternaire a éveillé notre attention par un comportement particulier, le différenciant nettement des systèmes étudiés sur les trois points suivants :

a) A aucun moment, nous n'observons d'opalescence critique.

b) Le trouble qui se manifeste soit par variation de température, soit en changeant les concentrations par addition d'eau ou d'éther, ne se présente pas sous l'apparence d'une émulsion laiteuse, mais se révèle sous l'aspect d'une sorte de brouillard léger et assez peu visible.

c) Les deux phases se rassemblent très vite en gouttelettes assez grosses, puis la

décantation se poursuit rapidement et devient complète après deux minutes au maximum.

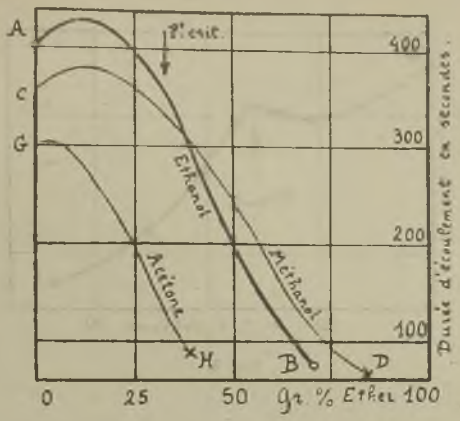


FIG. 3.

Nous avons déjà montré dans un précédent mémoire (2) que c'est dans la quasi-identité des indices de réfraction des deux couches qu'il faut chercher l'explication des phénomènes signalés en *a*) et *b*).

Nous observons par conséquent ici un premier exemple de ternaire sans opalescence critique et ne présentant pas d'anomalie de viscosité au voisinage du point critique. Ceci nous a incité à étendre nos recherches à d'autres systèmes qui avaient attiré notre attention par l'absence d'opalescence critique.

En particulier les ternaires :

Eau, éther, méthanol.
Eau, éther, acétone.

auxquels correspondent respectivement les sections CD et GH à 25°, des nappes de viscosité (fig. 3) ne présentent aucune anomalie de viscosité dans la région critique. Or, ce sont précisément des systèmes non opalescents.

Il en est de même des systèmes :

Eau, éther, alcool *n*-propylique ..... (25°)
Eau, *n*-pentane, éthanol ..... (25°)
Eau, éther de pétrole, éthanol ..... (25°)

Ces trois ternaires sans opalescence (vu le faible écart des indices de réfraction des constituants) ne présentent pas non plus d'anomalie de viscosité au voisinage du point critique comme nous avons pu l'établir expérimentalement (3).

D'autre part, les deux ternaires :

Eau	Cyclohexane	Acétone
1,333	1,4287	1,3617
Anhydride acétique	Éther de pétrole	Acétone
1,3923	1,3640	1,3617

quoique ne montrant pas d'opalescence, ainsi que nous l'avons signalé antérieurement, présentent une anomalie de viscosité très notable au voisinage du point critique comme il est aisé de s'en rendre compte en examinant les graphiques (fig. 4 et 5).

Nous avons en effet déterminé, à 20°, l'isotherme de trouble du ternaire eau-cyclohexane-acétone et les viscosités relatives des mélanges situés sur une droite E. F. coupant le diagramme triangulaire au voisinage immédiat du point critique.

Les coordonnées des points E et F sont les suivantes :

E = Acétone + 25,4 eau.
F = Acétone + 34,0 cyclohexane.

La figure 4 révèle une distorsion appréciable de la courbe des viscosités relatives dans la zone critique, bien que l'on ne puisse y observer d'opalescence.

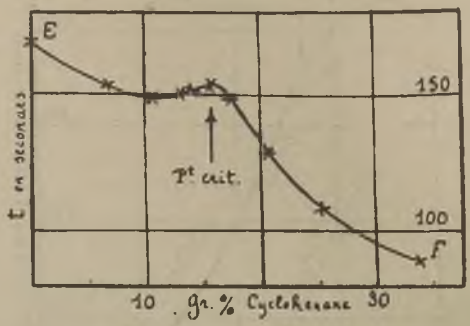


Fig. 4.

Il en est de même pour le ternaire. Anhydride acétique, éther de pétrole, acétone, système absolument exempt d'opalescence et qui présente néanmoins une forte augmentation de la viscosité dans la région critique.

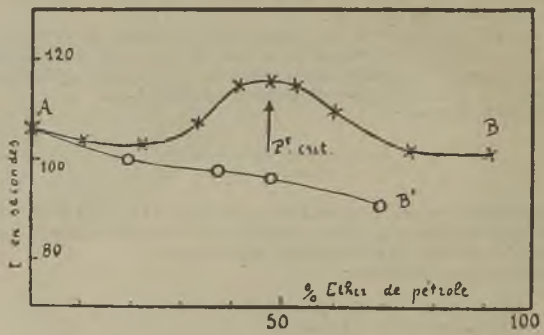


Fig. 5.

Les viscosités relatives ont été déterminées, à 25°, le long de deux droites AB et AB'.

A = Anhydride acétique + 30 acétone.
B = Pétrole + 8 acétone.
B' = Pétrole + 30 acétone.

La première de ces droites traverse la région critique et, comme le montre la fig. 5, les viscosités y subissent un accroissement très notable. Les déterminations effectuées le long de AB', droite ne traversant pas la région critique, donnent au contraire une courbe des plus régulières.

On voit donc que pour ces deux systèmes sans opalescence, la distorsion des courbes de viscosité dans la région critique est extrêmement accusée et comparable, quant à son intensité, à celle de la courbe du ternaire :

Eau, aniline, alcool éthylique

qui, parmi tous les systèmes que nous avons étudiés, est celui qui présente le phénomène de l'opalescence critique avec le plus d'intensité en même temps que les isothermes de viscosité y subissent des distorsions particulièrement accusées.

TABLEAU I.

Isotherme de viscosité selon AB.

gr 0/0 eau	η 25°
0	0,02218
9,41	2405
14,49	2497
23,91	2597
32,45	2678
36,73	2720
40,52	2780
43,10	2803
44,78	2791
47,31	2753
52,46	2562
60,12	2281
66,42	2101
76,00	0,01962

TABLEAU II.

Viscosités, à 25°, de mélanges eau-benzène-éthanol.

Benzène gr 0/0	η 25°
0	0,01972
10,53	1712
20,48	1512
30,47	1354
39,94	1248
44,26	1207
47,42	1173
51,35	1116
55,52	1023
58,98	940
64,47	830
72,98	687
80,00	0,00606

TABLEAU III.

Viscosités, à 25°, de mélanges eau, éthanol, éther.

gr 0/0 éther	Durée d'écoulement en secondes	η 25°
0 A	403,0	0,02130
5,35	424,0	2208
9,92	429,0	2204
15,38	428,5	2161
21,33	410,5	2031
28,39	385,0	1860
31,95	359,0	1713
36,32	328,0	1540
37,54	315,5	1476
41,18	280,5	1294
44,55	250,6	1140
53,20	181,6	799
60,80	133,8	571
71.25 B	79,5	0,00324

Anomalies de viscosité et opalescence critique.

Les systèmes : eau, cyclohexane, acétone et anhydride acétique, pétrole, acétone semblent donc mettre en évidence le fait que la non-existence de l'opalescence critique n'entraîne pas obligatoirement l'absence de l'accroissement de viscosité dans la région critique.

Toutefois, il convient de remarquer que le phénomène d'opalescence n'est perçu et apprécié au cours de nos observations qu'au moyen de l'œil, abstraction faite de tout instrument susceptible d'en augmenter la sensibilité, tandis que nos déterminations de viscosités sont effectuées avec toutes les précautions de sensibilité

désirables. Autrement dit, il nous semble qu'il existe là une inégalité dans la sensibilité des deux méthodes d'observation, inégalité qui défavorise l'étude visuelle de l'opalescence. Ceci revient à supposer que dans tous les systèmes où apparaît l'accroissement de la viscosité critique, l'opalescence critique devrait également se manifester. Mais, vu la quasi-identité des indices de réfraction des couches conjuguées, elle se manifeste seulement avec une intensité si faible qu'elle échappe totalement à l'observation visuelle ordinaire.

Reste alors à expliquer pourquoi dans certains systèmes sans opalescence, l'anomalie de viscosité n'apparaît pas.

Il nous semble possible de faire un rapprochement entre la structure chimique des constituants et l'absence d'anomalie de viscosité. Remarquons, en effet, que dans les systèmes sans anomalie, les constituants sont toujours caractérisés par des molécules peu complexes. Ce sont des substances de début de chaîne comme les alcools méthylique et éthylique, l'éther éthylique, l'acétone, le pentane, l'hexane, etc.

Par contre, des constituants à molécules de complexité plus élevée, en particulier les substances cycliques (aniline, nitrobenzène, cyclohexane) ou celles qui possèdent une tendance à l'association (anhydride et acide acétiques) provoquent l'augmentation de la viscosité dans la région critique. Comme en général l'indice de réfraction de telles substances va en croissant avec la complexité de la molécule (accroissement qui entraîne des écarts de plus en plus marqués entre les indices des couches dans les divers systèmes) il arrive fréquemment que les systèmes à forte opalescence soient également ceux qui présentent l'augmentation de la viscosité à un degré élevé. C'est là, en somme, que résiderait la seule relation existant entre l'accroissement de viscosité des mélanges critiques et leur opalescence.

Nous avons pu distinguer au cours de nos recherches deux classes de mélanges liquides à miscibilité partielle :

a) Mélanges pouvant former dans une certaine zone de concentration un système à allure colloïdale (émulsion, à grosseur des particules d'ordre colloïdal) avec anomalie de viscosité.

b) Mélanges caractérisés par l'absence d'un tel système.

Il nous semble toutefois, qu'en réalité, il doit exister une filiation continue partant des systèmes dont les constituants possèdent des molécules peu complexes (sans anomalie de viscosité) et aboutissant à des systèmes à molécules lourdes (forte anomalie de vicsosité) en passant par des mélanges où l'augmentation de viscosité est soit très faible, soit localisé à une trop petite zone de concentration pour pouvoir être mise clairement en relief par nos méthodes de mesure (*).

Le phénomène de l'opalescence n'est à envisager alors que comme une manifestation secondaire de l'hétérogénéité du système, venant s'ajouter à la première. Sa présence révélera visuellement l'existence du système émulsoïde, cause de l'accroissement de la viscosité.

Mais son absence n'est pas un critère certain de l'inexistence de cette phase colloïdale. Seules les déterminations de viscosité ou toute autre mesure physique sensible, effectuées dans la région critique pourront apporter une certitude à cet égard.

(1) Quiquerez, Thèses, Paris, 1938, p. 17. — (2) Mondain-Monval et Quiquerez, *Bull. Soc. Chim.* (5) 1944, **10**, 26. — (3) Quiquerez, Thèses, Paris, 1938, p. 38. — (4) Rothmund, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1908, **63**, 54. — (5) Friedlander, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1901, **38**, 385. — (6) Horiba, *J. Tok. Chem. Soc.*, 1910, **31**, 922.

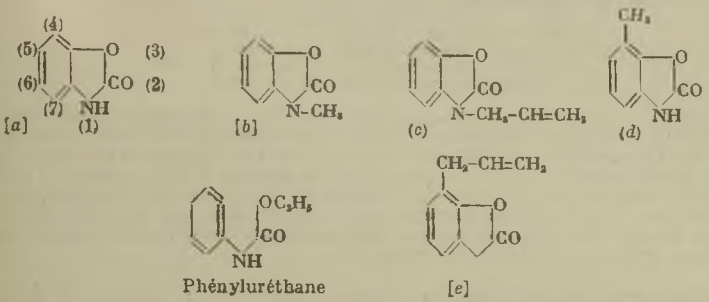
(*) Un semblable cas intermédiaire est fourni expérimentalement par le ternaire : Eau, éther, alcool isopropylique, qui présente une anomalie de viscosité à peine sensible et une opalescence à peine perceptible, au voisinage immédiat du point critique.

N° 58. — Pouvoir hypnotique de benzoxazolones substituées ; par A. LESPAGNOL et Mme LEFEBVRE (7.8.44.)

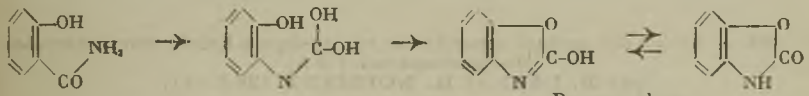
La benzoxazolone peut être, dans sa constitution, rapprochée des uréthanes et il paraissait intéressant de rechercher dans quelle mesure on retrouverait dans ce dérivé les propriétés hypnotiques qui s'attachent à cette fonction. Lespagnol, Durbet et Mongy (1) ont montré, par l'étude de la benzoxazolone elle-même, de ses dérivés N-méhtylé et N-allylé et N-hydroxyéthylé que ces composés étaient effectivement hypnotiques. Indépendamment des dérivés N-substitués de la benzoxazolone il était indiqué d'étudier les homologues supérieurs de la benzoxazolone substitués sur le noyau benzénique. En effet l'influence d'un substituant aliphatique sur un noyau aromatique ne paraît pas avoir jusqu'ici fait l'objet de recherches systématiques. Citons cependant Florence (2) qui, en étudiant le pouvoir anesthésique de l'acétophénone et de ses dérivés, a montré que le groupement CH_3 accentuait sensiblement les propriétés pharmacodynamiques du dérivé initial. Des constatations cliniques semblent indiquer chez l'acide acétyl ortho crésotique

un pouvoir hypnotique plus accusé que chez son homologue inférieur : l'acide acétylsalicylique (*).

Nous avons préparé les dérivés suivants : benzoxazolone (*a*), ses dérivés N-méthylé (*b*) et allylé (*c*), la 4-méthylbenzoxazolone (*d*), la 4-allylbenzoxazolone (*e*).



La *benzoxazolone* est obtenue en traitant la salicylamide par l'hypochlorite de sodium en milieu fortement alcalin selon le procédé décrit par Graebe (3), cette réaction constituant en quelque sorte une dégradation d'Hofmann avortée.



Benzoxazolone

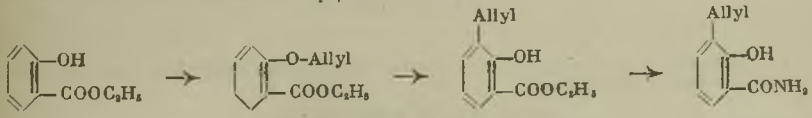
La *benzoxazolone N-méthylée* est obtenue en traitant la benzoxazolone elle-même par l'iodure de méthyle en milieu alcalin (4). Le dérivé N-allylé non encore décrit est préparé de la même façon en traitant en solution alcoolique (50 cm³) la benzoxazolone (6,25 g) par le bromure d'allyle (6 g) en présence de potasse (2,80 g) (chauffage 2 heures au réfrigérant ascendant). La liqueur est d'abord reprise par l'eau puis on l'extrait à l'éther après avoir chassé au bain-marie la majeure partie de l'alcool. Après évaporation de l'éther on recristallise le résidu dans l'alcool faible. (Pt de fusion : 41°-43°.)

4-Méthylbenzoxazolone. — Ce produit est préparé à partir de l'amide de l'acide *o*-cresotique que nous avons obtenue en traitant le crésotate d'éthyle par l'ammoniaque en solution dans le méthanol.

L'amide est ensuite traitée par l'hypochlorite de sodium en milieu alcalin dans les conditions établies par Graebe à propos de la benzoxazolone elle-même : 5 g d'amide sont dissous dans 45 cm³ d'une solution aqueuse de soude à 10 0/0 puis additionnée d'une quantité d'eau de Javel correspondant à 2,30 g de chlore « actif ». On ajoute à nouveau 40 à 50 cm³ de la liqueur sodique précédente et on chauffe environ 20 minutes au bain-marie. On fait alors passer un courant de gaz carbonique qui précipite la 4-méthylbenzoxazolone. Le produit brut est recristallisé dans l'eau bouillante.

Point de fusion 120° :
Azote 0/0 : Calculé 9,39 Trouvé 9,24.

4-allylbenzoxazolone. — On la prépare en suivant le même mode opératoire que pour le dérivé précédent. Pour obtenir l'allylsalicylamide on a réalisé les préparations schématisées ci-dessous (5) :



Cette amide traitée par l'hypochlorite en milieu alcalin dans les conditions précisées plus haut conduit à l'allylbenzoxazolone que l'on recristallise dans l'eau bouillante.

Point de fusion : 82°.
Azote 0/0 : Calculé 8 Trouvé 8,1.

(*) Cette particularité nous a été signalée par les professeurs Carrière et Gérard.

Pouvoir hypnotique sur le poisson. — Des ablettes de même taille sont plongées dans des solutions à 1 pour 10.000 des *N-méthyl, N-allyl, 4-méthyl, 4-allylbenzoxazolones.* Après une phase d'excitation précédant une période d'incoordination des mouvements, le sommeil survient chez les animaux approximativement au bout du laps de temps suivant :

N méthyl benzoxazolone : 5 à 10 minutes.
4 allyl benzoxazolone : 3 minutes.
N allyl benzoxazolone : 1 minute et demie.
4 méthyl benzoxazolone : 30 secondes.

Il est donc intéressant de constater que le radical allyl semble perdre dès qu'il est attaché à un noyau benzénique, la place privilégiée qu'on lui attribue dans la série des hypnotiques. Au contraire le groupe méthyle attaché à un noyau benzénique paraît communiquer des propriétés hypnotiques plus accusées. Florence avait déjà signalé ce fait à propos des dérivés de l'acétophénone; Carrière et Gérard ont fait sur l'acide acétylcrésotique des constatations qui peuvent être interprêtées dans le même sens et nous avons nous-mêmes confirmé cette particularité à propos de la 4-méthyl-benzoxazolone (6).

(1) Lespagnol, Durbet et Mongy, *C. R. Soc. Biol.*, 1941, p. 1255. — (2) Florence, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1933, 40, 325. — (3) *Ber. d. deut. ch. Ges.*, t. 35, p. 2751. — (4) *Journal Am. Soc.*, t. 23, p. 33. — (5) Claisen, *Ber. d. deut. ch. Ges.*, t. 45, III, p. 3164. — (6) Mme Lefebvre, *Th. Ph., Lille*, 1944.

° 59. — Action des amines secondaires sur quelques halohydrines dérivées du pentanetriol-1.2.5;

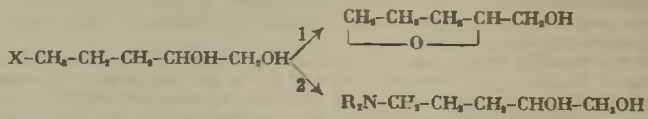
par R. PAUL et H. NORMANT (28.8.44).

En étudiant le comportement des alcools γ et δ halogénés vis-à-vis des agents alcalins, nous avons été amenés à traiter par les amines secondaires, quelques halohydrines dérivant du pentanetriol-1.2.5.

Dans le cas des halohydrines du type :

$$X\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$$

il se forme bien, comme il était à prévoir, une notable quantité de dérivé tétrahydrofurannique (réaction 1), mais la réaction principale demeure la substitution de l'halogène X par le groupement aminé (réaction 2) :

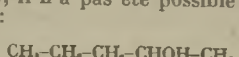


La différence de mobilité des atomes d'hydrogène dans l'amine secondaire et dans l'hydroxyle de l'halohydrine, compense donc largement l'effet de la position favorisée de l'halogène et de l'hydroxyle, effet qui tend à orienter tout départ d'hydracide dans le sens d'une cyclisation.

Dans la série des halohydrines isomères du type :

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2X$$

un seul exemple a été étudié; il n'a pas été possible de déceler la formation d'un alcool tétrahydropyrannique :



La cyclisation, que nous avions observée dans le cas précédent n'a donc pas lieu et, en fait, l'aminoglycol

$$HOCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2NR_2$$

est le seul produit isolable.

* * *

Les monohalohydrines du pentanetriol, malgré leur tendance à la cyclisation, constituent ainsi de bonnes matières premières pour la préparation d'une classe

d'aminoglycols difficilement accessibles par d'autres voies. Nous allons donc indiquer rapidement comment se préparent ces halohydrines, ainsi que leurs éthers, qui peuvent être également utilisés à la synthèse des aminoglycols.

1° La monochlorhydrine du pentanetriol :

$$ClCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2OH$$

s'obtient, comme nous l'avons déjà signalé, par fixation d'une molécule d'eau sur l'époxy-1.2-chloro-5-pentane, en présence d'un peu d'acide sulfurique comme catalyseur :

$$ClCH_2-CH_2-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} + HOH \xrightarrow{H^+} ClCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2OH$$

Ses éthers :

$$ClCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2OR$$

s'obtiennent en remplaçant dans la réaction précédente l'eau par un alcool ROH.

La préparation des éthers phénoliques de la monobromhydrine :

$$BrCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2OAr$$

est encore plus facile. En effet, lorsque sur une molécule d'oxyde d'aryle et de tétrahydrofurfuryle on fait agir, à la température ordinaire, exactement une molécule d'acide bromhydrique gazeux et sec, on constate que seul l'hétérocycle est ouvert, sans qu'il y ait pratiquement mise en liberté de phénol, comme on aurait pu le craindre.

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH_2 \quad CH-CH_2OAr \\ \diagdown\ \diagup \\ \quad O \end{array} + BrH \longrightarrow BrCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2OAr$$

Les bromoéthers ainsi obtenus doivent être employés bruts; on ne peut en effet les distiller car la chaleur leur fait perdre une molécule d'hydracide, avec régénération de l'éther tétrahydrofurannique initial.

Le sens de l'ouverture de l'hétérocycle n'est pas douteux : on sait (1) en effet que l'acide bromhydrique réagissant sur le bromure de tétrahydrofurfuryle ne donne guère que du dibromo-1.5-pentanol-2 :

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH_2 \quad CH-CH_2Br \\ \diagdown\ \diagup \\ \quad O \end{array} + BrH \longrightarrow BrCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2Br$$

De même, le diméthoxy-1.7-heptanol-4 ne fixe à froid que deux molécules d'acide bromhydrique en conduisant au dibromo-1.7-heptanol-4 (2);

2° La monochlorhydrine :

$$HO-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2Cl$$

ainsi que ses éthers, se préparent aisément comme l'un de nous l'a déjà indiqué (3) en faisant réagir la chlorourée, en milieu faiblement acétique sur le pentène-4-ol-1 et ses éthers :

$$HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2 + ClOH \longrightarrow HO-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2Cl$$

Le sens de l'addition de l'acide hypochloreux a été discuté dans un autre mémoire (3).

* * *

Ainsi que nous l'avons constaté (4), le pentène-4-ol-1 se prépare commodément à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique (ou plus exactement de son chlorure). On peut donc dire que tous les aminoglycols dont il est question dans cette note dérivent de ce même alcool, c'est-à-dire, en dernière analyse, du furfural.

Partie expérimentale.

Ethers aryliques de l'alcool tétrahydrofurfuryllique.

Nous avons déjà décrit la préparation de l'oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle par hydrogénation catalytique de l'oxyde de phényle et de furfuryle (5). Le rendement de la réaction est excellent, mais la préparation des éthers aryliques de l'alcool furfurylique oblige à faire appel aux halogénures de furfuryle, d'un maniement désagréable, et de plus, la purification de ces éthers est laborieuse.

C'est pourquoi, nous avons cherché à les préparer directement à partir du bromure ou mieux, du chlorure de tétrahydrofurfuryle (l'ester *p*-toluènesulfonique que nous avons utilisé dans un cas ne nous a pas paru présenter d'avantages notables). La faible mobilité de l'halogène dans les éthers β-halogénés ne permet pas d'obtenir des rendements très élevés, mais cet inconvénient est compensé par la facilité de préparation de ces composés.

En pratique, nous avons donc fait réagir le chlorure de tétrahydrofurfuryle, soit sur une solution du phénol dans la méthyléthylcétone en présence de carbonate de potassium, soit sur une solution aqueuse concentrée du phénate de potassium, en présence de cuivre en poudre.

Très certainement, les rendements seraient bien meilleurs si l'on avait pu opérer à l'autoclave ce qui, malheureusement, nous a été impossible dans les circonstances actuelles.

Ether tétrahydrofurfurylique du phénol.

$$\underbrace{CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH_2}_{O}-O-C_6H_5$$

On porte à l'ébullition à reflux, durant 9 heures, un mélange de :

Phénol	31 g (1 M.)
Chlorure de tétrahydrofurfuryle	44 g (1.1 M.)
Méthyléthylcétone	36 g (1.5 M.)
Carbonate de potassium sec pulvérisé	46 g (1.1 M.)

On chasse alors la majeure partie de la cétone au bain-marie et on traite le résidu par l'eau.

La couche supérieure, mélange de phénol, de son éther et de chlorure qui n'a pas réagi est agitée avec une solution d'hydroxyde de sodium à 20 0/0. De la partie insoluble décantée et séchée, on isole par rectification, 17 g de chlorure de tétrahydrofurfuryle bouillant à 56°-57° sous 22 mm et 17 g d'oxyde de tétrahydrofurfuryle et de phényle, bouillant entre 148° et 152° sous 22 mm. Les constantes du produit ainsi obtenu sont identiques à celles que nous avons déjà indiquées dans un autre mémoire (5).

La réaction n'a donc porté que sur 65 0/0 de l'halogénure mis en œuvre et le rendement de la réaction est seulement de 41 0/0.

Ether tétrahydrofurfurylique du p-*crésol.*

$$\underbrace{CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH_2}_{O}O-C_6H_4-CH_3$$

On dissout 54 g de *p*-crésol dans 70 g d'une solution à 40 0/0 d'hydroxyde de potassium; on ajoute alors une pincée de poudre de cuivre, puis 60 g de chlorure de tétrahydrofurfuryle (1/2 mol.). Le mélange est abandonné à l'ébullition à reflux durant 9 heures.

La couche insoluble est extraite à l'éther et débarrassée du phénol qu'elle contient par plusieurs lavages avec une solution de soude. On en extrait par distillation 18 g de chlorure de tétrahydrofurfuryle inaltéré et, de 152° à 156°, sous 14 mm, 36 g d'éther tétrahydrofurfurylique du *p*-crésol. Rendement : 53 0/0.

C'est un liquide incolore bouillant à 151° sous 12,5 mm.

$D_{10}^{13} = 1,057$ $N_D^{13} = 1,5235$ R.M. obs. = 55,54 R.M. calc. = 55,11

* * *

On a préparé de la même façon, et avec des rendements analogues, les éthers tétrahydrofurfuryliques des phénols suivants :

Phénol	Formule	P.E.	D	N_D
Gaïacol.....	C_6H_4 < OCH_3 (1) / OCH_2-CH-CH_2-CH_2-CH_2 (2) (O)	$Eb_{13} = 166°$	$d^{14}_{16} = 1,1263$	$n^{14}_D = 1,5340$
o.Phénylphénol .	C_6H_4 < C_6H_5 (1) / OCH_2-CH-CH_2-CH_2-CH_2 (2) (O)	$Eb_6 = 187°$	$d^{18}_{16} = 1,1143$	$n^{18}_D = 1,5861$
Thymol	C_6H_3 < CH_3 (1), C_3H_7 (2) / OCH_2-CH-CH_2-CH_2-CH_2 (3) (O)	$Eb_6 = 146°$	$d^{18}_{16} = 1,0073$	$n^{18}_D = 1,5125$

Diéthylamino-1-pentanediol-4.5.

$(C_2H_5)_2N$-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2OH

On prépare d'abord le chloro-1-pentanediol-4.5 de la façon suivante : à un mélange de 24 g d'époxy-1.2-chloro-5-pentane et de 20 g d'eau, on ajoute 0,3 g d'acide sulfurique concentré et on chauffe à l'ascendant jusqu'à ce qu'une vive réaction se déclanche (vers 100°) ; on retire alors le feu et on laisse refroidir.

L'acide sulfurique est neutralisé par addition de 0,6 g de carbonate de baryum (un excès est nuisible) et on évapore dans le vide, à basse température.

Le résidu, incolore, visqueux, pèse 25 g (Rt brut : 90 0/0). Il ne peut être distillé sans décomposition. On l'a donc employé tel quel.

13,9 g de cette chlorhydrine brute sont chauffés avec 22 g de diéthylamine pendant 10 heures d'abord à 80°, puis à 125° ; le tube contient alors des cristaux A baignant dans un liquide B. On filtre les cristaux et on les dissout dans très peu d'eau ; la solution est saturée de potasse et la couche liquide qui se sépare est jointe au liquide B. Celui-ci est séché sur de la potasse fondue et rectifié.

On isole ainsi :

a) Une fraction bouillant de 75° à 85° sous 20 mm. Celle-ci, redistillée sous la pression normale, bout à 177°-178° et s'identifie avec l'alcool tétrahydrofurfurylique engendré par cyclisation de la chlorhydrine :

$$ClCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH \longrightarrow ClH + CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{.}CH.CH_2OH \quad (O)$$

Le rendement est de 53 0/0.

b) Une seconde fraction qui, après rectification, bout à 166°-167° sous 19 mm. C'est le diéthylaminopentanediol cherché, liquide incolore, très peu mobile, et miscible à l'eau en toutes proportions :

$D^{19}_{19} = 0,971$ $N^{19}_D = 1,46776$ R.M. = 50,07 trouvé R.M. = 50,75 calculé

Dosage d'azote $C_9H_{21}O_2N$ Calc. N = 8,00 0/0 Trouvé N = 8,21 0/0

Le rendement n'est que de 29 0/0.

Diéthylamino-1-méthoxy-5-pentanol-4.

$(C_2H_5)_2N$-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2-OCH_3

En remplaçant, dans la préparation précédente, le chloropentanediol par le chloro-1-méthoxy-5-pentanol-4, on obtient :

a) Une fraction qui, après dessication sur le sodium, bout à 143°-144° sous la pression normale.

Ses constantes :

$D^{18}_{18} = 0,965$ $N^{18}_D = 1,42685$ R.M. = 30,85 trouvé R.M. = 30,99 calculé

montrent qu'il s'agit de l'oxyde de méthyle et de tétrahydrofurfuryle déjà préparé par Kirner (6) et qui provient de l'enlèvement d'une molécule d'hydracide en 1.4 par l'amine :

$$ClCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}OCH_3 \longrightarrow ClH + CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}OCH_3 \quad (O)$$

Rendement : 13 0/0.

b) Un liquide incolore et visqueux, bouillant à 136°-138° sous 20 mm; c'est le diéthylamino-1-méthoxy-5-pentanol-4. Rendement : 59 0/0.

$D^{20}_{16} = 0{,}934$ $N^{20}_{D} = 1{,}44972$ R.M. = 54,94 trouvé R.M. = 55,48 calculé

Dosage d'azote $C_{10}H_{23}O_2N$ Calc. N = 7,54 0/0 Trouvé N = 7,49 0/0

Diéthylamino-1-phénoxy-5 pentanol-4.

$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2-OC_6H_5$

Dans un petit ballon, entouré de glace, et renfermant 30 g d'éther tétrahydrofurfurylique du phénol, on envoie un lent courant de gaz bromhydrique. Le courant est réglé de façon à ce que la température se maintienne vers 20°; on arrête l'opération dès que la quantité théorique d'hydracide a été absorbée (soit 1 molécule d'hydracide pour 1 molécule d'éther).

La bromhydrine brute, qui se présente sous forme d'un liquide épais et fortement coloré, soluble dans le benzène, est chauffée ensuite en tube scellé à 130° durant 5 à 6 heures avec un excès de diéthylamine (3 mol.).

On sépare les cristaux de bromhydrate de diéthylamine par filtration et le filtrat est traité par l'acide chlorhydrique 1/2. Il se sépare une couche insoluble A, qu'on extrait à l'éther et sèche sur le sulfate de sodium.

En saturant de potasse solide la couche aqueuse, on en sépare une nouvelle couche insoluble B.

Couche A. — Par rectification, on en retire :

a) Vers 85°, sous 14 mm quelques gouttes de liquide cristallisant rapidement dans le récepteur. On vérifie qu'il s'agit de phénol provenant évidemment d'un début d'action de l'hydracide sur le groupement phénoxylé de la bromhydrine

b) Vers 142°, sous 14 mm un liquide à odeur d'orange qu'on identifie, par ses constantes, avec l'oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle provenant de la cyclisation de la bromhydrine. Le rendement de cette réaction est de 38 0/0.

Couche B. — On en isole de la diéthylamine, puis, sous 14 mm 22,5 g d'aminophénoxyalcool entre 196° et 200°. Le rendement est donc de 53 0/0.

Le diéthylamino-1-phénoxy-5-pentanol-4 bout à 199° sous 14 mm. C'est un liquide incolore, visqueux, peu soluble dans l'eau.

$D^{21}_{16} = 1{,}004$ $N^{21}_{D} = 1{,}5084$ R.M. = 74,52 trouvé R.M. = 74,99 calculé

Dosage d'azote $C_{15}H_{25}O_2N$ Calc. N = 5,48 0/0 Trouvé N = 5,53 0/0

Le chlorhydrate, le picrate, l'oxalate acide n'ont pu être obtenus à l'état cristallisé.

Le chlorhydrate de l'ester benzoïque, préparé par action du chlorure de benzoyle sur l'aminoalcool, se présente sous forme d'une masse visqueuse; mais l'ester benzoïque (4,2 g) que l'on en retire par action d'une solution de soude, donne, avec une solution alcoolique chaude d'acide picrique (2,7 g) un picrate bien cristallisé, en aiguilles jaune clair qui, après recristallisation dans l'alcool fondent à 106°-107° (P. F. inst.).

Dosage d'azote $C_{22}H_{32}O_{10}N_4$ Calc. N = 9,59 0/0 Trouvé N = 9,61 0/0

Diméthylamino-5-phénoxy-1-pentanol-2.

$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2OC_6H_5$

La bromhydrine brute provenant de 18 g d'oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle est chauffé 9 heures à 150° avec 54 g d'une solution benzénique de diméthylamine à 25 0/0. Du produit de la réaction, traité comme précédemment, on a pu isoler :

a) 6,5 g d'oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle. Rendement : 36 0/0;

b) 9,5 g d'aminoalcool. Rendement : 42 0/0.

Le diméthylamino-phénoxy-5-pentanol-4 se présente sous forme d'un liquide incolore, très peu mobile, bouillant à 192°-193° sous 18,5 mm.

$D^{21}_{16} = 1{,}022$ $N^{21}_{D} = 1{,}5107$ R.M. = 65,32 trouvé R.M. = 65,75 calculé

Dosage d'azote $C_{13}H_{21}O_2N$ Calc. N = 6,25 0/0 Trouvé N = 6,35 0/0

Le picrate de l'ester benzoïque cristallise dans l'alcool éthylique en aiguilles jaunes fusibles à 103° (P. F. inst.).

Dosage d'azote $C_{26}H_{31}O_{10}N_4$ Calc. N = 10,07 0/0 Trouvé N = 10,31 0/0

* * *

On a préparé d'une façon analogue (*) les trois éthers aryliques suivants du diéthylamino-1-pentanediol-4.5.

*Diéthylamino-1-*p*-crésoxy-5-pentanol-4.*

$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2O\,C_6H_4-CH_3$

Réaction 1 : Rendement 30 0/0
Réaction 2 : Rendement 50 0/0

Sous une pression de quelques dixièmes de millimètre, on recueille, vers 157°, un liquide visqueux qui répond bien à la formule précédente :

$D^{21}_{16} = 0,993$ $N^{21}_{D} = 1,5072$ R.M. = 79,40 trouvé R.M. = 79,61 calculé

Dosage d'azote $C_{16}H_{27}O_2N$ Calc. N = 5,28 0/0 Trouvé N = 5.27 0/0

Son ester benzoïque donne un picrate cristallisant (éthanol) en aiguilles fusibles à 119°

$C_{23}H_{34}O_{10}N_4$ Calc. N = 9,36 0/0 Trouvé N = 9,41 0/0

et un oxalate acide (acétone) fondant à 134°

$C_{18}H_{29}O_4N$ Calc. N = 3,05 0/0 Trouvé N = 2,94 0/0

Diéthylamino-1-thymoxy-5-pentanol-4.

$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2O\,C_6H_3<^{CH_3}_{C_3H_7\,iso}$

Réaction 1 : Rendement 42 0/0
Réaction 2 : Rendement 47 0/0

Liquide bouillant vers 145° sous 0,3 mm.

$D^{21}_{16} = 0,9698$ $N^{21}_{D} = 1,5024$ R.M. = 93,48 trouvé R.M. = 93,47 calculé

Dosage d'azote $C_{19}H_{33}O_2N$ Calc. N = 4,56 0/0 Trouvé N = 4 63 0/0

Le chlorhydrate et le picrate de l'aminoalcool, pas plus que ceux de son ester benzoïque, n'ont pu être obtenus à l'état cristallisé.

*Diéthylamino-1-*o*.phénylphénoxy-5-pentanol-4.*

$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2O-C_6H_4-C_6H_5$

Réaction 1 : Rendement 37 0/0
Réaction 2 : Rendement 49 0/0

On recueille l'aminoalcool sous forme d'un liquide bouillant vers 167° sous 0,35 mm.

$D^{21}_{16} = 1,048$ $N^{21}_{D} = 1,5568$ R.M. = 100,39 trouvé R.M. = 99,10 calculé (7)

Dosage d'azote $C_{21}H_{29}O_2N$ Calc. N = 4,28 0/0 Trouvé N = 4,32 0/0

Aucun dérivé cristallisé n'a pu en être préparé.

Diéthylamino-1-pentanediol-2.5.

$(C_2H_5)_2N-CH_2-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2OH$

Cet aminoalcool a été obtenu en chauffant 12 heures à 125°, 14,5 g de chloro-1-pentanediol-2.5 avec 25 g de diéthylamine anhydre. En traitant le produit de la

(*) Pour les éthers dérivés du thymol et du phénylphénol, beaucoup trop visqueux à la température ordinaire le traitement à l'acide bromhydrique a été effectué à 50°.

réaction comme dans le cas de son isomère, le diéthylamino-1-pentanediol-4.5, on isole 12,5 g d'aminoglycol bouillant à 156°-157° sous 18 mm. C'est un liquide très peu mobile, miscible à l'eau en toutes proportions. Rendement : 68 0/0.

$D_{15}^{19} = 0,958$ $N_D^{19} = 1,46022$ R.M. = 50,06 trouvé R.M. = 50,75 calculé

Dosage d'azote $C_9H_{21}O_2N$ Calc. N = 8 0 0/0 Trouvé N = 7,97 0/0

L'écart entre les valeurs de la réfraction moléculaire calculée et observée nous a fait penser à une mauvaise purification du produit. On l'a donc rectifié à nouveau en utilisant une bonne colonne Crismer. Le point d'ébullition étant très fixe, on s'est contenté de trois distillations, en abattant à chaque fois 10 0/0 de têtes et 10 0/0 de queues. Les constantes du produit final étaient demeurées sensiblement les mêmes :

$D_{15}^{0} = 0,957$ $N_D^{20} = 1,46012$ R.M. = 50,09 trouvé R.M. = 50,75 calculé

Il faut donc en conclure que la distillation est impuissante à en séparer les impuretés, ou bien que le produit est pur comme tend à le faire croire l'analyse, mais qu'il présente une anomalie de réfraction.

Chloroplatinate $(C_9H_{21}O_2N)_2Pt\ Cl_6H_2$. — En ajoutant à une solution alcoolique de diéthylaminopentanediol, la quantité calculée d'acide chloroplatinique, on obtient un précipité jaune immédiat, qu'on lave à plusieurs reprises à l'alcool absolu et qu'on abandonne ensuite dans un dessicateur.

Dosage de platine $C_{18}H_{44}O_4N_2Cl_6Pt$ Calc. Pt = 25,65 0/0 Trouvé Pt = 25,57 0/0

Très soluble dans l'eau, le produit ne se dissout pratiquement ni dans l'éther, ni dans l'alcool. Chauffé lentement, ce sel noircit vers 130° et fond; projeté sur bloc Maquenne il fond très nettement à 146°-147° en une gouttelette jaune d'or qui noircit très rapidement.

Diéthylamino-1-méthoxy-5-pentanol-2.

$(C_2H_5)_2N-CH_2-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2OCH_3$

On a chauffé en tube scellé pendant 18 heures à 125°, 10,5 g de chloro-1-méthoxy-5-pentanol-2. avec 14 g de diéthylamine; on isole sans difficulté 9 g de diéthylamino-1-méthoxy-5-pentanol-2 (Rt : 69 0/0) sous forme d'un liquide incolore, soluble dans l'eau et bouillant à 128°-129° sous 20 mm.

$D_{15}^{0} = 0,907$ $N_D^{0} = 1,43908$ R.M. = 54,81 trouvé R.M. = 55,48 calculé

Dosage d'azote $C_{10}H_{23}O_2N$ Calc. N = 7,40 0/0 Trouvé N = 7,41 0/0

Il est tout à fait curieux de retrouver, pour ce composé, le même décrément — 0,67 que pour le diéthylaminopentanediol.

Remarque. — Il n'est pas sans intérêt de rapprocher les constantes physiques des deux diéthylaminopentanediols isomères et de leurs éthers monométhyliques.

	P.E.	D_{15}	N_D	R.M. théor.	R.M. obs.	$\Delta_{R.M.}$
$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2OH$	Eb_{18} = 166°-167°	19° = 0,971	1,4676	50.75	50.07	-0.68
$(C_2H_5)_2N-CH_2-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2OH$	Eb_{18} = 156° 15	1° = 0,958	1.46022	50.75	50.06	-0.54
$(C_2H_5)_2N-CH_2-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2OCH_3$	Eb_{18} = 13 °-13	20° = 0.93	1,4 2	55.48	04.94	-0.69
$(C_2H_5)_2N-CH_2-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2OCH_3$	Eb_{18} = 128°-129°	20° = 0,907	1,43.08	55.48	54.81	-0.67

Dans le diéthylamino-1-pentanol-5 :

$$\underset{1}{(C_2H_5)_2N-CH_2}-\underset{2}{CH_2}-\underset{3}{CH_2}-\underset{4}{CH_2}-\underset{5}{CH_2OH}$$

et dans son éther méthylique, les chaînons méthylèniques 2 et 4 ne sont donc point équivalents, puisque lorsqu'on introduit en 4 un hydroxyle on obtient des composés dont le volume moléculaire est plus faible et le point d'ébullition plus élevé d'environ 9° que ceux qui résultent de la même substitution dans le chaînon 2. Ceci nous paraît d'autant plus remarquable que les radicaux fixés en 1 et 5 sont tous deux de même polarité.

Un autre fait assez curieux est l'écart moyen de -0.64 existant entre les valeurs calculées et trouvées pour la réfraction moléculaire de ces quatre composés. Une semblable anomalie a déjà été signalée par Y. Dunant à propos des aminoalcools

dérivant de la pentaérythrite (8). Il semble donc que la valeur 2.84 généralement adoptée pour la réfraction atomique de l'azote dans les amines tertiaires soit loin d'être une constante. Dans le cas présent, sa valeur serait en effet voisine de 2.20.

(1) R. PAUL, *Ann. de Chimie* (10), 1932, **18**, 383. — (2) J. HAMONET, *Ann. de Chimie* (9), 1918, **10**, 18. — (3) R. PAUL, *Ann. de Chimie* (10), 1932, **18**, 372. — (4) R. PAUL et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, **10**, 484. — (5) R. PAUL et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, **5**, 1148; H. NORMANT, *Ann. de Chim.*, 1942, **11**, 335. — (6) KIRNER, *Am. Ch. Soc.*, 1930, **52**, 3251. — (7) Sur l'exaltation réfractométrique du groupement diphényle, voir ANVERS et FRUEHLING, *Ann. der Chem.*, 1921, **422**, 192. — (8) Y. DUNANT, Thèse de Doctorat d'Université, Paris, 1938. Jouve et Cie, éditeurs. P. 35.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 60. — Contribution à l'étude des acides résiniques : Étude de la composition des gemmes de pin et de la résine d'épicea. Obtention d'un nouvel acide primaire, l'acide dextrosapinique; par René LOMBARD (4.9.44.)

Dans de précédentes communications (*) j'ai exposé quelques résultats relatifs à l'acide abiétique $C_{20}H_{30}O_2$: j'ai, en particulier, étudié sa déshydrogénation progressive par le soufre, et obtenu comme premier stade l'acide déhydroabiétique $C_{20}H_{28}O_2$ dont j'ai démontré la nature partiellement aromatique; j'ai également étudié en détail l'hydrogénation de l'acide abiétique, et décrit deux acides dihydroabiétiques $C_{20}H_{32}O_2$ et un acide tétrahydroabiétique $C_{20}H_{34}O_2$ bien définis.

Mon attention s'est portée depuis sur les acides primaires; ce sont les résultats relatifs à leur étude que je rapporte ici.

Je crois nécessaire de rappeler quelques définitions préliminaires relatives aux produits résineux : les pins de toute espèce, lorsqu'ils sont blessés, laissent écouler une oléo-résine, la *térébenthine*; lorsque celle-ci fait l'objet d'une exploitation industrielle, elle porte le nom de *gemme*; la gemme contient en moyenne :

De l'essence de térébenthine	20 0/0
Un mélange d'acides résiniques	70 0/0
De l'eau, des aiguilles de pin et impuretés diverses	10 0/0

éventuellement des constituants secondaires en quantité très faible, sur lesquels je n'insisterai pas.

Les acides résiniques sont des solides; dans la gemme, ils se trouvent en partie à l'état cristallisé, en partie à l'état de solution dans l'essence. Lorsqu'on sépare les cristaux de la gemme par essorage, on obtient une masse blanche exempte d'essence, le *galipot*; le filtrat est un sirop épais qui contient en moyenne 50 0/0 d'essence et 50 0/0 d'acides résiniques : cette proportion peut varier légèrement suivant les espèces; il est en tout cas intéressant de noter que le galipot contient environ 70 0/0 des acides résiniques totaux de la gemme. Le galipot contient les acides résiniques tels qu'ils ont été sécrétés par la plante : ce sont les *acides primaires*.

Les acides primaires sont extrêmement sensibles à l'action de la chaleur, des acides minéraux ou organiques forts, de la lumière ultra-violette, de l'oxygène de l'air, et subissent sous ces différentes influences des transformations profondes mises en évidence par la variation de leur pouvoir rotatoire. Pratiquement une gemme récoltée dans de bonnes conditions — amasses fréquentes, donc contact bref avec l'air; sous-bois obscurs, donc pas de lumière vive; saison printanière, donc température modérée et faible évaporation — donne un galipot contenant exclusivement des acides en $C_{20}H_{30}O_2$, exempt de produits d'oxydation.

Le galipot peut être recristallisé dans l'alcool éthylique ou l'alcool méthylique sans que sa composition soit sensiblement modifiée; l'acétate d'éthyle donne également de bons résultats à ce point de vue; les autres solvants sont généralement sélectifs et ne conviennent pas pour l'étude globale du galipot.

Un galipot oxydé cristallise moins bien qu'un galipot frais; les sécrétions résineuses fortement oxydées, raclées sur les carres à la fin de la campagne résinière — le barras — mises en solution dans l'alcool forment des sirops épais qui généralement refusent de cristalliser; les produits d'oxydation des acides résiniques peuvent être séparés des acides inaltérés grâce à leur insolubilité dans l'éther de pétrole (1) : ce sont des produits amorphes, encore acides, ne répondant plus à la formule $C_{20}H_{30}O_2$. Notons qu'un acide résinique soumis à l'action de l'oxygène — cas par exemple d'une colophane pulvérisée et abandonnée à l'air — peut être souillé de tels produits d'oxydation en proportion tout à fait variable; je ne m'occuperai pas davantage, pour l'instant, de ces produits d'oxydation.

Lorsqu'on soumet un galipot à une série de cristallisations successives, on se

(*) LOMBARD, *Bull. Soc. chim.* [5], 1942, **9**, 833; *Bull. Soc. Chim.* [5], 1934, **11**, 98.

trouve en présence de résultats étranges : suivant la gemme étudiée, le solvant utilisé, la température à laquelle ce solvant a été porté pendant la mise en solution on obtient des produits de pouvoirs rotatoires complètement différents : Tschirch et ses élèves, aux environs de 1900, ne dénombrèrent pas moins de 45 acides résiniques en étudiant une dizaine de résines de pin ! Il est en effet très difficile de retirer les corps purs qui constituent les mélanges complexes d'acides résiniques que sont les galipots pour deux raisons :

1° Ces acides résiniques ont des formes cristallines très voisines et peuvent donner des cristaux mixtes presque en toutes proportions : ces cristaux mixtes ne peuvent généralement pas être résolus en leurs constituants par des cristallisations fractionnées répétées;

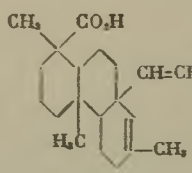
2° La plupart se transforment plus ou moins en acide abiétique lorsqu'ils sont chauffés, ce qui vient encore compliquer le problème.

Des remarques analogues s'appliquent aux colophanes qui sont des produits de transformation des acides primaires sous l'action de la chaleur.

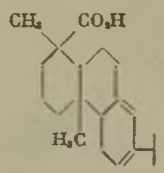
En 1920, époque à laquelle commencèrent les recherches de Dupont, trois acides résiniques pouvaient être considérés comme bien définis :

1° L'acide dextropimarique $C_{20}H_{30}O_2$ ($[\alpha_D] = +60°$; F. 210°); ce corps est un acide primaire d'un type tout à fait spécial, car il ne subit pas de modification sous l'action des acides. Ruzicka (2) a été amené à lui attribuer la formule I;

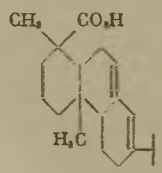
2° L'acide lévopimarique $C_{20}H_{30}O_2$ ($[\alpha_D] = -282°$; F. 150°); ce corps est un acide primaire qui s'isomérise très rapidement en acide abiétique sous l'action des acides minéraux et organiques forts, en particulier de l'acide chlorhydrique. Cet acide lévopimarique est un diène conjugué auquel Arbusov (3) a pu attribuer la formule II qui est basée sur des arguments sérieux. A noter que l'acide lévopimarique n'est pas l'inverse optique de l'acide dextropimarique;



I. Acide dextropimarique.



II. Acide lévopimarique.



III. Acide abiétique.

3° L'acide abiétique $C_{20}H_{30}O_2$ ($[\alpha_D] = -100°$; F. 172°); ce corps résulte de l'isomérisation de divers acides primaires, en particulier de l'acide lévopimarique. Il n'existe pas dans les gemmes, mais on peut l'obtenir facilement à partir de toutes les colophanes et de tous les galipots de pin par simple cristallisation dans l'alcool acidulé par l'acide chlorhydrique. L'acide abiétique n'est donc pas un acide primaire. Fieser (4) a attribué à l'acide abiétique la formule III, formule qui a été adoptée par Ruzicka (5).

On n'avait pas isolé d'autres constituants purs des gemmes que les acides lévopimarique et dextropimarique; cependant il est intéressant de signaler que les acides primaires avaient été répartis en deux groupes : les acides pimariques et les acides sapiniques :

— Les acides pimariques donnent en milieu aqueux des sels de soude peu solubles, cristallisant en plaques nacrées; les sels de potasse ne présentent pas le même intérêt; au groupe des acides pimariques appartiennent les acides dextropimarique et lévopimarique; Dupont (6) a pu montrer en appliquant la méthode polarimétrique de Darmois que ce sont les deux seuls constituants de l'acide pimarique global, extrait du galipot par cristallisation de son sel de soude.

— Les acides sapiniques donnent des sels de soude plus solubles, ne cristallisant pas; lorsqu'on provoque leur précipitation par relargage à l'aide d'un excès d'alcali ou par refroidissement, ils se présentent sous la forme d'une masse gélatineuse. J'ai pu, pour la première fois, obtenir un acide sapinique bien défini, en utilisant une méthode que je décrirai plus loin.

Dupont a indiqué une méthode d'étude des acides résiniques qui consiste à suivre la variation de leur pouvoir rotatoire en fonction du temps en solution alcoolique acidulée par ClH : leur isomérisation s'effectue dans le tube polarimétrique lui-même. La figure I représente les résultats obtenus avec le galipot de pin maritime, recristallisé une fois dans l'alcool, isomérisé dans une solution normale d'acide chlorhydrique. La figure II représente les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec le galipot de pin d'Alep. D'autres gemmes donnent des résultats analogues.

Reprenant et perfectionnant les méthodes de ses devanciers, Dupont prépare les acides dextropimarique, lévopimarique et abiétique, et confirme que ce sont des corps purs; il réalise la première tentative de dosage des acides lévopimarique

et dextropimarique (7) dans la gemme de pin maritime, en s'appuyant sur une méthode polarimétrique dont les résultats sont malheureusement très imprécis. Enfin il tente d'isoler les acides sapiniques, dont j'ai rappelé la définition plus haut; dans cet ordre d'idées, il croit pouvoir affirmer que le galipot de pin d'Alep ne contient qu'un acide primaire qu'il dénomme acide alépique (8), ce produit présente les caractères d'un acide sapinique.

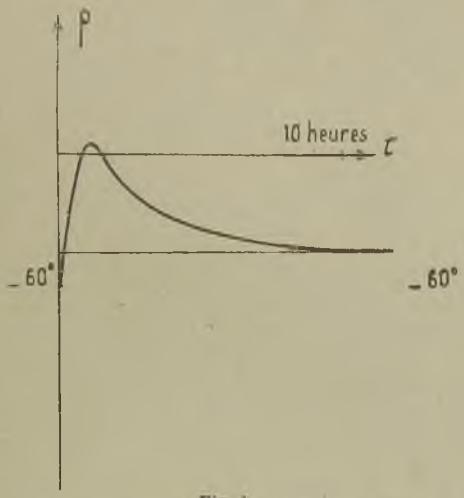


Fig. 1.
I. Isomérisation du galipot du pin d'Alep.

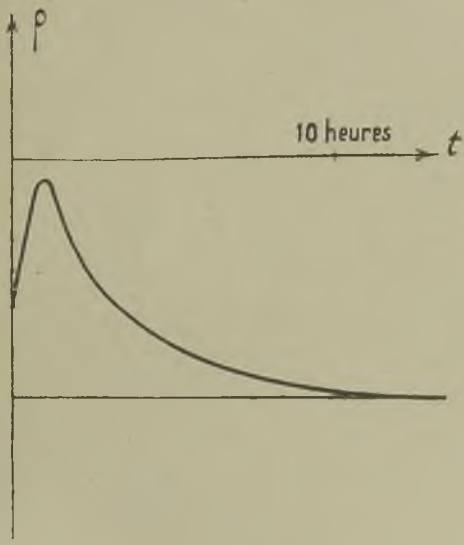


Fig. 2
V. Isomérisation du galipot du pin d'Alep.

L'attention de Dupont se porte particulièrement sur la forme « en cloche » des courbes d'isomérisation; son acide alépique présente cette forme très accentuée; son acide lévopimarique présente également cette forme, mais très atténuée; il attribue cette forme « en cloche » à la formation d'acides intermédiaires entre les

acides primaires et l'acide abiétique; il dénomme ces acides intermédiaires « pimarabiétique », « alepabiétique » (9), etc..., suivant les cas; je montrerai plus loin que de telles formes intermédiaires n'existent pas en réalité, et j'indiquerai de quelle façon il convient d'interpréter les courbes « en cloche ».

L'étude des acides primaires n'a pas tenté beaucoup les chimistes; depuis le travail de Dupont, seules les recherches de Kraft méritent d'être signalées; ce dernier (10) isola en 1936 un acide sapinique dextrogyre ($[\alpha_D] = + 11°$), mais ce n'était encore qu'un échantillon très impur; il séparait en effet les sapinates, grâce à leur grande solubilité, et j'ai pu moi-même constater que, dans de telles conditions, les pimarates ne sont pas complètement éliminés.

Reprenant, depuis 1941, l'étude des acides primaires, je constatai que mes devanciers avaient échoué dans leurs essais de séparation parce qu'ils ne possédaient pas de méthode sûre pour doser séparément les divers acides résiniques dans les galipots; je n'ai pu moi-même obtenir des résultats intéressants qu'après avoir mis au point la méthode de dosage suivante :

1° *Dosage de l'acide lévopimarique.* — Ce dernier possède un système de doubles liaisons conjuguées extrêmement actives; il se combine à la température ordinaire en deux heures à la quinone en solution alcoolique, en cinq heures à l'anhydride maléique en solution dans un carbure aromatique. Ces combinaisons se font molécule à molécule. Ruzicka avait, depuis un certain temps (11), émis l'idée que l'acide lévopimarique est, de tous les acides résiniques naturels, le seul à être un diène conjugué actif, et j'ai pu moi-même vérifier le bien-fondé de cette hypothèse. Dans ces conditions, l'indice de diène à froid permet d'évaluer l'acide lévopimarique dans un mélange : à 1 g du mélange d'acides résiniques à étudier, j'ajoute 10 cm de toluène et 2 cm³ d'une solution à 5-10 0/0 d'anhydride maléique dans le toluène; après 24 heures de contact à la température du laboratoire, je fais bouillir la solution dans le toluène avec de l'eau de façon à la débarrasser de l'anhydride maléique; non combiné; ce dernier passe dans la couche aqueuse, et il est dosé par acidimétrie; par différence je détermine l'anhydride combiné, et la proportion d'acide lévopimarique dans le mélange étudié; la précision est de 1 0/0.

2° *Dosage des acides du groupe abiétique (y compris l'acide abiétique lui-même) et de l'acide dextropimarique.* — L'acide lévopimarique est le seul à être un diène conjugué actif; les autres acides résiniques du groupe abiétique — c'est-à-dire les acides qui donnent de l'acide abiétique par isomérisation, et l'acide abiétique lui-même — ne se combinent pas à l'anhydride maléique à la température ordinaire, mais ils s'y combinent vers 170° en donnant une combinaison identique à celle que l'acide lévopimarique donne à la température ordinaire; enfin l'acide dextropimarique ne se combine pas à l'anhydride maléique, même à chaud. L'indice de diène à température élevée permet donc, on le conçoit, d'évaluer en bloc les acides du groupe abiétique : à 1 g du mélange d'acides résiniques à étudier, j'ajoute 0,5 g d'anhydride maléique, je porte le tout à 190°, en tube scellé pendant 3/4 d'heure; le tube scellé peut être fait avec un tube à essais ordinaire car il ne se développe pas de pression élevée au cours de l'opération; pour réaliser un chauffage uniforme, il est indiqué d'utiliser un bain métallique; je dissous les produits de la réaction dans le toluène, enlève par l'eau l'anhydride maléique non combiné, dose par acidimétrie ce dernier, détermine par différence l'anhydride maléique combiné, et en déduit la proportion, dans le mélange, d'acides du groupe abiétique; l'acide dextropimarique est obtenu par différence.

La méthode donne une précision de 5 0/0; elle donne donc des évaluations assez grossières; ces dernières peuvent être précisées par une méthode polarimétrique si le mélange étudié ne contient que des acides résiniques bien définis : par isomérisation chlorhydrique, les acides du groupe abiétique donnent de l'acide abiétique de pouvoir rotatoire — 100°; l'acide dextropimarique n'est pas modifié par l'action de l'acide chlorhydrique; on conçoit donc que l'application de la loi de Biot (voir note (*), page suivante) au mélange après isomérisation permette de calculer la proportion d'acide dextropimarique, comme l'avait d'ailleurs fait remarquer Sandermann (12) Un tel calcul est justifié par le fait que les mélanges d'acides résiniques suivent rigoureusement la loi de Biot dans les divers solvants, ainsi que je l'ai vérifié : un tel résultat est assez remarquable si l'on songe que les acides résiniques offrent par ailleurs de nombreuses particularités du point de vue du pouvoir rotatoire — par exemple leur pouvoir rotatoire dépend énormément du solvant. Il convient de noter d'autre part que le calcul doit être fait en attribuant au pouvoir rotatoire de l'acide abiétique la valeur — 90°, et non — 100°, car les acides primaires du groupe abiétique atteignent après isomérisation le pouvoir rotatoire — 90° seulement, en raison de réactions secondaires.

Cette méthode polarimétrique, beaucoup plus précise que la méthode diénométrique, est malheureusement en défaut dans le cas des colophanes qui contiennent des produits d'oxydation et des résènes, lesquels faussent complètement les résultats de la méthode polarimétrique, mais ne sont pas trop gênants pour la méthode à l'anhydride maléique.

En raison des circonstances, je n'ai pu me procurer que les gemmes de pin récoltées en France métropolitaine, c'est-à-dire la gemme de pin maritime, et la gemme de pin d'Alep; j'ai également étudié un échantillon de résine d'épicea provenant des Alpes de Savoie. Voici, pour ces trois produits, les résultats trouvés avec la méthode de dosage que je viens d'indiquer :

1° Un galipot de pin maritime, recristallisé une fois, offrait les caractéristiques suivantes :

Pouvoir rotatoire, au départ	— 59°
Au sommet de la courbe d'isomérisation	+ 3°
Après isomérisation complète	— 45°

J'ai trouvé pour sa composition :

Acide lévopimarique	35 0/0
Acide dextropimarique	30 0/0
Acides sapiniques	35 0/0

2° Un galipot de pin d'Alep, recristallisé une fois, offrait les caractéristiques suivantes :

Pouvoir rotatoire au départ	— 61°
Au sommet de la courbe d'isomérisation	— 12°
Après isomérisation complète	— 90°

J'ai trouvé pour sa composition :

Acide lévopimarique	24 0/0
Acide dextropimarique	0 0/0
Acides sapiniques	76 0/0

Un deuxième échantillon de galipot de pin d'Alep, récolté avec plus de soin, offrait les caractéristiques suivantes :

Pouvoir rotatoire, au départ	— 35°
Au sommet de la courbe d'isomérisation	+ 5°
Après isomérisation complète	— 90°

J'ai trouvé pour sa composition :

Acide lévopimarique	24 0/0
Acide dextropimarique	0 0/0
Acides sapiniques	76 0/0

3° Une résine d'épicéa, récoltée en été, recristallisée deux fois, offrait les caractéristiques suivantes :

Pouvoir rotatoire au départ	— 89°
Au sommet de la courbe d'isomérisation	— 11°
Après isomérisation complète	— 60°

J'ai trouvé pour sa composition :

Acide lévopimarique	42 0/0
Acide dextropimarique	20 0/0
Acides sapiniques	38 0/0

L'intérêt de ce tableau de résultats est de permettre de calculer, par application de la loi de Biot, dans chaque cas, le pouvoir rotatoire moyen de l'ensemble des acides sapiniques, connaissant le pouvoir rotatoire du galipot, celui des acides pimariques et la composition du galipot (voir note (*)).

Un recoupement p ut être obtenu en utilisant la remarque suivante : la vitesse d'isomérisatiion de l'acide lévopimarique est beaucoup plus grande (environ 70 fois plus grande) que celle des acides sapiniques; il s'en suit qu'au sommet de la courbe d'isomérisation l'acide lévopimarique est presque intégralement transformé en acide abiétique tandis que les acides sapiniques sont encore presque intacts; en tenant compte de ces remarques, il est possible de calculer le pouvoir rotatoire moyen des acides sapiniques à partir du sommet de la courbe d'isomérisation.

(*) *Note sur l'application de la loi de Biot* ,

Soit un mélange homogène de n corps A B C . . ., de pouvoirs rotatoires $[\alpha]_A$, $[\alpha]_B$, $[\alpha]_C$... mélangés dans les proportions pqr...

Si ces corps sont sans action les uns sur les autres, ils obéissent à la loi de Biot,

c'est-à-dire que le pouvoir rotatoire $[\alpha]_M$ du mélange est une propriété additive des pouvoirs rotatoires des constituants, conformément à l'équation :

$$[\alpha]_M = p\,[\alpha]_A + q\,[\alpha]_B + r\,[\alpha]_C + \ldots$$

Application. — Lorsqu'on connaît le pouvoir rotatoire de (n-1) constituants, le pouvoir rotatoire du mélange et la composition pqr... de ce dernier, on peut calculer le pouvoir rotatoire inconnu du n^e constituant.

Prenons, par exemple, le cas du galipot de pin maritime, soit :

A l'acide lévopimarique, de pouvoir rotatoire — 282° (p = 35/100);

B l'acide dextropimarique, de pouvoir rotatoire + 60° (q = 30/100);

C l'ensemble des acides sapiniques, de pouvoir rotatoire α inconnu (r = 35/100).

Le pouvoir rotatoire du mélange étant — 59°, l'équation de Biot nous donne :

$$-59 = -282 \times \frac{35}{100} + 60 \times \frac{30}{100} + \alpha \times \frac{35}{100}$$

d'où nous tirons α = + 57°.

Voici les résultats obtenus, en ce qui concerne les acides sapiniques ;

Pouvoirs rotatoires des acides sapiniques calculés :

	à partir du pouvoir rotatoire du galipot	à partir du pouvoir rotatoire au sommet de la courbe d'isomérisation
Galipot de pin maritime .	+ 57°	+ 47°
Galipot de pin d'Alep :		
1re échantillon	+ 10°	+ 12°,5
2e échantillon	+ 43°,5	+ 35°
Résine d'épicéa	+ 45°	+ 39°,5

Ces résultats montrent l'existence, dans les produits résineux étudiés, d'acides sapiniques dextrogyres; d'autre part le pouvoir rotatoire moyen de l'ensemble des acides sapiniques se situe en général aux environs de 40°, sauf pour le premier échantillon de galipot de pin d'Alep que j'ai quelques raisons de considérer comme douteux : il contient de l'acide abiétique qui fausse les résultats. Je montrerai par la suite le parti que j'ai pu tirer de cette remarque en ce qui concerne l'existence dans les gemmes des différents pins d'un même acide sapinique dextrogyre de pouvoir rotatoire + 40°.

Ayant établi l'existence d'acides sapiniques dextrogyres, j'ai systématiquement essayé de les isoler. Les méthodes de séparation utilisées avant moi reposaient toutes sur la possibilité d'obtenir des savons de soude ou d'ammoniaque cristallisés, en solution aqueuse, peu solubles, avec les acides lévo- et dextro-pimariques; dans les mêmes conditions, les acides sapiniques donnent des savons beaucoup plus solubles, non cristallisables; l'acide abiétique se comporte, à ce point de vue comme un acide sapinique. Cette méthode de séparation permet bien, après un grand nombre de cristallisations des sels de soude d'obtenir des acides pimariques, mais elle ne fournit les acides sapiniques que fortement chargés d'acides pimariques; en effet, il reste toujours des pimarates dans les eaux-mères; en particulier, l'acide lévopimarique s'accroche avec une grande ténacité aux acides sapiniques.

J'ai pensé qu'il serait, par contre, facile d'éliminer l'acide lévopimarique à l'état de sa combinison quinonique, peu soluble dans l'alcool, et d'obtenir les acides sapiniques exempts d'acide lévopimarique. Voici les résultats obtenus avec les produits résineux étudiés :

1° *Cas du galipot de pin d'Alep.* — Ce galipot est le plus simple à étudier, car il ne contient pas d'acide dextropimarique; il s'agit donc simplement de séparer la partie sapinique de l'acide lévopimarique : 300 g de ce galipot sont dissous dans 1.200 cm³ d'alcool, et traités à 40° par 25 g de quinone; ce réactif se dissout par simple agitation; par refroidissement à — 5°, il précipite une centaine de grammes de combinaison quinonique de l'acide lévopimarique qui est enlevée par essorage; les acides résiniques restés en solution dans l'alcool sont précipités par additions d'eau, et recristallisés plusieurs fois dans l'alcool; la marche des pouvoirs rotatoires au cours d'une telle série de cristallisations a été : + 19°, + 28°, + 39°, + 43° + 43°.

Il convient de noter qu'un galipot n'ayant pas subi de transformation en acide abiétique, c'est-à-dire un galipot provenant d'une gemme très fraîche récoltée dans de bonnes conditions convient particulièrement pour cette opération. Si le galipot contient de l'acide abiétique, ce qui se produit s'il a été stocké longtemps

ou s'il a été récolté dans une forêt clairsemée et ensoleillée, cet acide abiétique se sépare difficilement de la partie sapinique proprement dite; il faut alors recristalliser plusieurs fois le galipot, de façon à ce que le sommet de sa courbe d'isomérisation corresponde à un pouvoir rotatoire de — 13° au moins (il m'est arrivé de trouver des valeurs voisines de — 25° pour cette caractéristique, dans le cas de galipots « tout venant »).

Cet acide, de pouvoir rotatoire + 43°, dont le pouvoir rotatoire ne varie plus par cristallisations successives se présente donc comme un corps pur; je lui ai donné dans ma communication orale à la Société Chimique le nom d'*acide dextroalépique* (13). Ayant établi, comme je vais l'exposer, qu'il est le constituant principal, sinon exclusif de la partie sapinique de gemmes variées, je lui donne maintenant le nom d'*acide dextrosapinique* (par analogie avec les dénominations lévopimarique et dextropimarique).

Voici les principaux caractères de l'*acide dextrosapinique :*

Dispersion rotatoire : $[\alpha_j] = + 40°,5$ $[\alpha_v] = + 47°$; $[\alpha_i] = + 77°$.

Forme cristalline : prismes orthorhombiques aplatis identiques à ceux que Dupont a décrit (9) pour son soit-disant acide α-alépique, qui d'ailleurs n'est pas autre chose qu'un mélange d'acide lévopimarique et d'acide dextrosapinique, avec une proportion nettement dominante de ce dernier constituant. A noter que les microcristaux d'acide dextrosapinique sont souvent couchés sur leur face latérale *h* et apparaissent alors sous l'aspect de plaques rectangulaires.

Point de fusion : 145°.

Masse moléculaire : par acidimétrie, j'ai trouvé une masse moléculaire de 301, qui s'accorde parfaitement avec la formule $C_{20}H_{30}O_2$ (masse moléculaire calculée 302).

Indice de diène à la température ordinaire : nul (différence avec l'acide lévopimarique).

Courbe d'isomérisation : la figure III donne la courbe d'isomérisation obtenue en solution chlorhydrique normale; il convient de noter que cette courbe n'a plus la forme « en cloche »; la question des acides intermédiaires (voir plus haut) ne se pose donc pas. La constante de vitesse *k* de cette isomérisation, définie par l'équation :

$$\frac{dx}{x} = - k, dt$$

a la valeur $k = 0,008$ pour une solution à 2 0/0 d'acide dextrosapinique dans une solution normale alcoolique d'acide chlorhydrique à la température de 13°.

Le pouvoir rotatoire limite après isomérisation est — 90°, parfois — 80°, ce qui pourrait être dû à des traces d'acide dextropimarique. Cette isomérisation donne, avec un rendement pratiquement quantitatif l'acide abiétique que j'ai isolé et identifié par ses constantes habituelles.

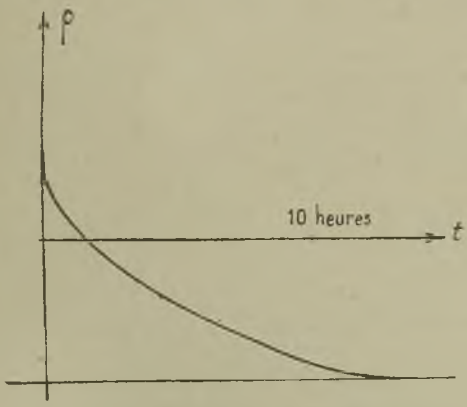


Fig. 3. — Acide dextroalépique ou dextrosapinique.

Diagramme de rayons X : j'ai réalisé le diagramme de poudre du produit; le tableau suivant indique les angles 4 θ (θ, angle de Bragg) et les distances interréticulaires correspondantes *d*.

t	d
16°,5 *f*	10,7 Å
22°,5 *f*	7,8 —
28°,5 *f*	6,2 —
32°,25 *f*	5,5 —
36°,75 *f*	4,8 —
41°,25 *f*	4,3 —
47°,25 *f*	3,8 —
57°,75 *f*	3,1 —

2° *Cas du galipot de pin maritime.* — L'extraction de la partie sapinique est beaucoup plus compliquée que dans le cas du galipot de pin d'Alep en raison de sa forte teneur (30 0/0) en acide dextropimarique qui se sépare mal des acides sapiniques. Mon premier soin a donc été d'appauvrir ce galipot en acide dextropimarique; à cet effet, je l'ai recristallisé dans l'acétone, solvant dans lequel l'acide dextropimarique est très peu soluble : les parties de tête sont enrichies en acide dextropimarique (35 0/0) et les parties de queues se trouvent appauvries en acide dextropimarique (25 0/0). 300 g de ce dernier produit sont dissous dans 1.500 cm³ d'alcool, et additionnés de 35 g de quinone; le lendemain, la combinaison quinonique de l'acide lévopimarique est enlevée par essorage; les eaux-mères sont traitées comme dans le cas du galipot de pin d'Alep.

J'ai repris plusieurs fois cette séparation; l'expérience la moins bien réussie m'a donné un mélange contenant :

Acide dextropimarique	50 0/0
Acide dextrosapinique	50 0/0

L'expérience la mieux réussie m'a donné un mélange contenant :

Acide dextropimarique	27 0/0
Acide dextrosapinique	73 0/0

La teneur de mon produit en acide dextropimarique a d'ailleurs pu être abaissée en le faisant recristalliser dans l'acétone, ce qui donne des queues de cristallisation appauvries en acide dextropimarique.

L'acide dextropimarique souillé de 27 0/0 d'acide dextropimarique avait un pouvoir rotatoire de + 46°, ce qui correspond à + 41° pour l'acide dextrosapinique (calculé par application de la loi de Biot).

Sa masse moléculaire s'accorde avec la formule $C_{20}H_{30}O_2$.

Son indice de diène est nul; il est donc exempt d'acide lévopimarique.

Sa courbe d'isomérisation, obtenue en retranchant la part de pouvoir rotatoire due à l'acide dextropimarique est absolument identique à celle de l'acide dextrosapinique pur; la constante de vitesse k dans les mêmes conditions a la même valeur 0,008.

Enfin et surtout, ce produit donne un diagramme de rayons X identique à celui de l'acide dextrosapinique extrait du galipot de pin d'Alep, ce qui achève d'identifier les deux acides;

3° *Cas de la résine d'épicéa.* — Le mélange d'acides résiniques obtenu par cristallisation de cette résine contient 20 0/0 d'acide dextropimarique et 42 0/0 d'acide lévopimarique. L'acide lévopimarique est précipité à l'état de combinaison quinonique comme précédemment. L'opération conduit à l'acide dextrosapinique, souillé de 27 0/0 d'acide dextropimarique comme dans le cas du galipot de pin maritime; l'identification du produit a été faite de la même façon, y compris à l'aide du diagramme de rayons X.

J'ai donc montré l'existence, dans les trois produits résineux étudiés, d'un même acide sapinique, l'*acide dextrosapinique* ($[\alpha_j] = + 41°$). J'ai d'autre part calculé plus haut, pour ces mêmes produits, le pouvoir rotatoire moyen de la partie sapinique, et trouvé des résultats voisins de + 40°, exception faite pour le premier échantillon de galipot de pin d'Alep qui est souillé d'acide abiétique. *Dès lors, il semble bien que la partie sapinique, que l'on supposait complexe, est en réalité constituée par un seul acide, l'acide dextrosapinique, précédemment décrit.*

C'est cette hypothèse, particulièrement séduisante, que je vais essayer de justifier. Dans ce but, je m'appuierai sur les propriétés des courbes d'isomérisation.

J'ai indiqué (fig. III) la courbe d'isomérisation de l'acide dextrosapinique, et j'ai donné la valeur de la constante de vitesse pour une solution à 2 0/0 d'acide résinique dans une solution alcoolique normale d'acide chlorhydrique : $k = 0,008$.

J'ai d'autre part déterminé les mêmes constantes pour l'acide lévopimarique. La préparation de ce corps est des plus délicates; je l'ai préparé par cristallisation des sels de soude, obtention du mélange des acides lévo et dextropimariques, et séparation de ces constituants, conformément à la méthode qu'ont perfectionnée Vesterberg, Dupont, Ruzicka, Kraft (14). J'ai observé d'ailleurs que cette sépara-

tion est beaucoup moins pénible en partant de la résine d'épicéa, qu'en partant du galipot de pin maritime. Cette observation rejoint une remarque de Köhler (15) qui avait trouvé que dans des conditions spéciales — résine d'hiver de l'épicéa — celle-ci est constituée par de l'acide lévopimarique presque pur; même si cette condition n'est pas réalisée, cette résine est, en tout cas, particulièrement riche en acide lévopimarique. Je me propose, du reste, de revenir ultérieurement sur cette préparation.

L'acide lévopimarique ainsi obtenu a comme pouvoir rotatoire $[\alpha_D] = -282°$; sa masse moléculaire déterminée par acidimétrie est conforme à la formule $C_{20}H_{30}O_2$; il fond à 150°; il se combine molécule à molécule à l'anhydride maléique dans le toluène à la température ordinaire. Traité par l'acide chlorhydrique alcoolique à la température ordinaire, il se transforme très rapidement en acide abiétique; la figure IV donne la courbe d'isomérisation obtenue avec une solution à 2 0/0 d'acide résinique dans une solution normale alcoolique d'acide chlorhydrique à 13°; dans ces conditions, la constante de vitesse k de cette isomérisation est :

$$k = 0{,}7$$

Elle est près de 100 fois plus grande que dans le cas de l'acide dextrosapinique. Il est intéressant de noter que la courbe d'isomérisation n'a pas non plus la forme « en cloche ». A ce propos, on peut remarquer que la « cloche » indiquée par Dupont (16) pour l'acide lévopimarique était extrêmement aplatie. Sur les courbes que j'ai obtenues, l'acide intermédiaire soit-disant pimarabiétique de Dupont n'apparaît pas.

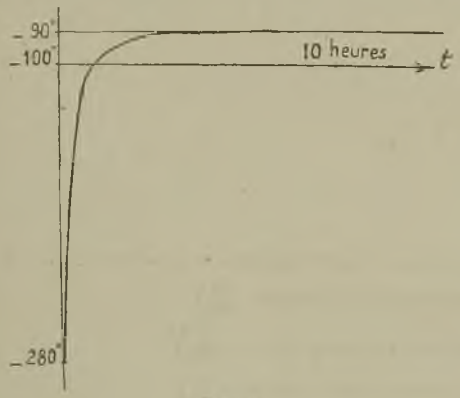


Fig. 4.

J'ai donné plus haut la composition de quelques produits résineux; par exemple, pour le galipot de pin maritime, j'ai indiqué :

Acide lévopimarique	35 0/0
Acide dextropimarique	30 0/0
Acides sapiniques	35 0/0

J'ai, d'autre part, été amené à émettre l'*hypothèse* que la partie « acides sapiniques » est constituée uniquement par l'acide dextrosapinique. Dans cette *hypothèse*, j'ai construit graphiquement la courbe théorique d'isomérisation de ce galipot en ajoutant :

1° Les ordonnées de la courbe d'isomérisation de l'acide lévopimarique réduites dans le rapport 35/100;

2° Les ordonnées de la courbe d'isomérisation de l'acide dextrosapinique, réduites dans le rapport 35/100;

3° L'ordonnée $+ 60 \times \frac{30}{10} = + 18°$, qui représente la part de l'acide dextropimarique.

Cette courbe théorique est représentée par la figure V; elle est identique à la courbe d'isomérisation du galipot construite expérimentalement (fig. I), ce qui vérifie l'*hypothèse* formulée :

En effet on peut reconstituer le produit naturel en ajoutant en proportions convenables les acides lévopimariques, dextropimarique et dextrosapinique; dans ces conditions, je puis conclure que, dans le galipot de pin maritime, il n'y a pas

d'autre constituant (du moins en quantité décelable par la méthode) que les acides lévopimarique, dextropimarique et dextrosapinique.

En comparant de la même manière les courbes d'isomérisation théorique et expérimentale du galipot d'Alep et de la résine d'épicéa, j'ai été amené à la même conclusion.

Il convient d'ailleurs de noter que le galipot de pin d'Alep est plus simple que les autres puisqu'il ne contient pas d'acide dextropimarique.

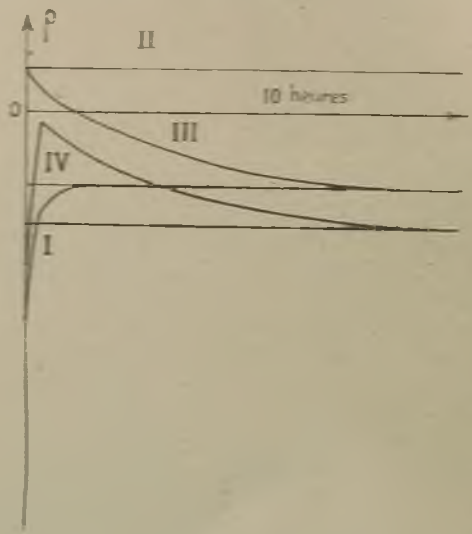


Fig. 5. — Construction de la courbe théorique d'isomérisation du galipot de pin maritime.

N° 1. — Acide lévopimarique (rapport $\frac{35}{100}$)

N° 2. — Acide dextropimarique (rapport $\frac{30}{100}$)

N° 3. — Acide dextrosapinique (rapport $\frac{35}{100}$)

N° 4. — Somme des ordonnées des courbes précédentes.

Conclusions.

En étudiant trois produits résineux : le galipot de pin maritime, le galipot de pin d'Alep, la résine d'épicéa, j'ai pu montrer :

1° Que tous trois contiennent le même acide sapinique, que j'ai dénommé *acide dextrosapinique*.

Ce corps ($[\alpha_D] = + 41°$) est un isomère de l'acide abiétique, et répond par conséquent à la formule $C_{20}H_{30}O_2$. Je lui ai attribué la formule développée IV que je justifierai dans une prochaine communication;

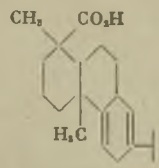
2° Que, pour ces trois produits, la partie sapinique est constituée exclusivement par cet acide dextrosapinique.

Il s'en suit que le nombre des acides résiniques qui constituent les produits résineux étudiés est égal à trois; nous sommes loin des quarante-cinq acides de Tschirch.

Je pense que la plupart des gemmes de pin sont également constituées par les trois mêmes acides primaires, l'acide lévopimarique, l'acide dextropimarique et l'acide dextrosapinique. Cette supposition est étayée par le fait que la plupart des galipots de pin ont des courbes d'isomérisation « en cloche » très semblables.

J'ai indiqué, pour l'acide dextrosapinique, qui se trouve ainsi préparé pour la première fois, un mode d'obtention très simple; pour l'avoir à l'état de grande pureté, il suffit de partir du galipot d'Alep qui a l'avantage d'être exempt d'acide dextropimarique.

Les événements ne m'ont malheureusement pas permis de me procurer une gamme étendue de produits résineux, mais je me propose, dès que les circonstances me le permettront, de vérifier la séduisante hypothèse que j'ai été amené à formuler sur le nombre très restreint d'acides primaires bien définis qui constituent les gemmes de pin.



IV. Acide dextrosapinique.

(1) *Produits d'oxydation des acides résiniques.* DUPONT et DUBOURG, *Bull. Inst. Pin.*, 1938, p. 205. — (2) *Structure de l'acide dextropimarique.* RUZICKA et COLLABORATEURS, *Helv.*, 1940, **23**, 124. — (3) *Structure de l'acide lévopimarique.* ARBUSOV, *Zentralblatt*, 1942, **2**, 892 et 893. — (4) *Structure de l'acide abiétique.* FIESER et CAMPBELL, *Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 163. — (5) *Structure de l'acide abiétique.* RUZICKA et COLLABORATEURS, *Helv.* 1940, **23**, 341 et 355; *Helv.*, 1941, **24**, 492. — (6) *Constituants de l'acide pimarique.* DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1921, **29**, 726. — (7) *Dosage des acides pimariques.* DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1924, **35**, 895. — (8) *L'acide alépique.* DUPONT et DESALBRES, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1924, **35**, 890. — (9) *L'acide pimarabiétique et l'acide alépabiétique.* DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1921, **29**, 727; *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1924. **35**, 884. — (10) *Obtention d'un acide sapinique.* KRAFT, *Ann.*, 1935, **520**, 133; *Ann.*, 1936, **524**, 1. — (11) *Combinaisons maléiques des acides résiniques.* RUZICKA et COLLABORATEURS, *Helv.*, 1937, **20**, 1546. — (12) *Dosage de l'acide dextropimari ue.* SANDERMANN, *Ber.*, 1942, **75**, 174. — (13) *Acide dextroalépique.* LOMBARD, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 1944, **11**, 201. — (14) *Préparation de l'acide lévopimarique.* VESTERBERG, *Ber.*, 1887, **20**, 3248; DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1921, **29**, 723; RUZICKA et COLLABORATEURS, *Helv.*, 1937, **20**, 1547; KRAFT, *Ann.*, 1935, **520**, 136. — (15) *Etude de la résine d'épicéa.* KLASON et KOHLER, *J. Prakt. Chem.*, [2], 1906, **73**, 337; KOHLER, *J. Prakt. Chem.*, [2], 1912, **85**, 523 et suivantes, et notamment 544. — (16) *Isomérisation de l'acide lévopimarique en acide abiétique.* DUPONT, [4], 1924, **35**, 1229.

NOTA. — Les principaux travaux de Dupont auxquels j'ai fait allusion sont résumés dans une conférence qu'il a faite devant la Société chimique de France. DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1924, **35**, 1209 à 1270.

N° 61. — Dissociation du bicarbonate de sodium en présence de sodium; par Lucienne LAGARDE (4.9.44.)

Pour démontrer la dissociation du bicarbonate de sodium, dès la température ordinaire, on élimine l'un des produits de la réaction, l'eau, par le sodium qui remplace sa vapeur par de l'hydrogène. La *dissociation* devient alors une *décomposition*.

On constate ainsi que la décomposition de ce sel, et par suite sa dissociation, se produit dès 18°; les deux gaz dégagés, hydrogène et gaz carbonique, sont absorbés lentement par le sodium et son oxyde et la pression gazeuse dans le tube laboratoire passe par un maximum.

La stabilité du bicarbonate de sodium dès la température ordinaire est une question controversée, et n'a pas été mise en évidence par les différents auteurs qui l'ont étudiée. La plupart pensent que le sel est parfaitement stable à froid [Lescœur (1), Dyer (2), North et Blakey (3), Dubovitz (4).

Gautier (5) et Caven et Sand (6)] croient que la dissociation doit se produire dès la température ordinaire, mais ils n'ont apporté aucune preuve de cette affirmation.

Pour démontrer l'altération de ce sel à 18°, si vraiment ce phénomène existe, il y a intérêt à éviter sa réversibilité, c'est-à-dire à déterminer une *décomposition* au lieu d'une *dissociation*. On peut arriver à ce résultat en produisant la transformation du bicarbonate de sodium en sel neutre en présence de corps absorbant l'un des produits formés au cours de la dissociation, soit l'eau, soit le gaz carbonique.

Le premier de ces produits est facilement absorbé par un desséchant énergique. C'est la méthode que j'ai déjà employée (7). Mais on peut encore utiliser le sodium qui absorbe l'eau et remplace sa vapeur par de l'hydrogène : ce sont les expériences ainsi réalisées qui font l'objet du présent mémoire.

On suit aisément la décomposition en mesurant la pression du composé gazeux qui n'est pas éliminé.

Avant de réaliser les expériences, on vérifie avec le plus grand soin la pureté des sels employés, et un essai témoin permet de constater que, dans le vide, le sodium seul ne donne pratiquement pas de dégagement gazeux.

En opérant à une température de 18°, et en faisant au préalable un vide poussé dans un tube contenant deux nacelles, l'une de CO_3NaH, l'autre de sodium, on

constate après quelques jours une augmentation de pression appréciable et décelable avec un manomètre à mercure ordinaire mis en communication avec le tube. Le débit gazeux assez rapide les premiers jours diminue ensuite, l'ascension du mercure dans le manomètre étant plus lente.

Les tableaux I et II donnent, à titre d'exemple, parmi de nombreuses mesures, celles qui ont été faites, l'une avec CO_3NaH R. P. Poulenc, l'autre avec ce même sel calciné et reprécipité par CO_2.

TABLEAU I.

0 g 2040 de CO_3NaH R. P. Poulenc.

Température	Nombre de jours	Pression en mm de mercure	Variation de pression en 24 heures
15°,4	0	0	
	0,083	0,40	
	0,33	2,90	
	1	5,70	5,70
	3	6,20	0,50
	7	14,50	2,1
	11	22,90	2,1
15°,5	14	27,30	1,5
	18	30,15	0,71
15°,5	22	32,30	0,54
15°,7	27	33,60	0,26
15°,5	32	34,55	0,19
	39	34,85	0,04
	41	34,95	0,05
	43	35,10	0,07

TABLEAU II.

0 g 3012 CO_3NaH reprécipité.

Température	Nombre de jours	Pression en mm de mercure	Variation de pression en 24 heures
18°,1	0	0	
	1	0,80	0,80
	2	1,15	0,35
	4	1,95	0,40
	5	4,10	2,15
	6	6,85	2,75
17°,9	7	11,00	4,15
	8	14,95	3,35
18°,1	9	17,80	3,45
	11	22,90	2,55
18°,2	13	26,80	1,95
17°,9	15	28,40	0,85
17°,7	18	31,15	0,91
17°,5	20	32,20	0,53
17°,3	26	33,80	0,27
17°,2	35	34,50	0.08
17°	43	35,00	0,06
16°	84	35,25	0,02
16°	128	35,30	0,00

On voit ainsi qu'en 10 jours la pression dépasse 20 mm de mercure et continue à croître; après 45 jours elle est voisine de 35 mm.

Mais en poursuivant longtemps ces expériences on décèle un phénomène inattendu : la pression croît de plus en plus lentement, passe par un maximum, puis décroît. Comment expliquer cette diminution de pression?

L'oxyde de sodium formé par action de l'eau :

$$2\ Na + H_2O = Na_2O + H_2$$

absorbe le gaz carbonique dégagé pour former du carbonate neutre de sodium (8); la pression doit donc diminuer. De ce fait, au début l'absorption du gaz ne peut être que très lente car il y a peu d'oxyde de sodium. La diminution de pression s'expliquerait donc ainsi.

Mais l'absorption du gaz carbonique ne rend pas compte de tout. En effet la pression gazeuse semble tendre vers zéro (elle est seulement de 2 à 3 mm de mercure après deux ans environ).

Il faut donc admettre que non seulement le gaz carbonique est fixé par le contenu de la nacelle (Na_2O et peut-être Na) mais que l'hydrogène lui-même est absorbé. On sait déjà que ce métal chauffé vers 200° s'unit à l'hydrogène. Peut-être la réaction est-elle susceptible de se réaliser à froid? Ce fait était à vérifier.

Dans ce but j'ai d'abord essayé de la provoquer à la température de 50°. Dans un tube à réaction contenant du sodium et de l'hydrogène sous une pression de 20 mm de mercure, l'absorption du gaz est lente mais très nette (la pression décroît de 5 mm en 25 jours). J'ai alors recherché si dès la température ordinaire ce même phénomène était observable. L'absorption s'est en effet manifestée, mais elle est encore plus lente et il faut prolonger très longtemps l'expérience pour la rendre perceptible (en 25 jours la pression diminue seulement de 0,25 mm).

S'agit-il d'une absorption par le sodium (formation de HNa) ou d'une action sur l'oxyde de sodium (production de HONa + HNa)? Ce sujet, qui paraît complexe et d'une expérimentation difficile, fera l'objet d'une étude ultérieure, mais on peut remarquer que l'existence d'un maximum de la pression semble favorable à la deuxième hypothèse.

Lorsque la pression gazeuse se fixe ainsi à une petite valeur, la décomposition semble très faible. Elle doit cependant se poursuivre. On peut même s'attendre à ce qu'elle soit relativement rapide puisque, la pression restant minime, la diffusion de la vapeur d'eau n'est presque plus gênée par les autres gaz, ce qui facilite l'action du sodium et éventuellement de son oxyde pour provoquer la décomposition du bicarbonate.

Ainsi la décomposition qui, en apparence, semble s'arrêter (à ne considérer que les indications fournies par le manomètre), doit au contraire être plus active. Cette conclusion ressort des constatations suivantes:

Un tube laboratoire d'une capacité de 27 cm^3 contenait 300,3 mg de bicarbonate de sodium, qui, transformé intégralement en carbonate neutre pourrait perdre en poids 111,0 mg. La pression maximum, mesurée dans l'appareil et atteinte en 40 jours, était de 60,8 mm de mercure. Ces données (volume, pression, température) permettent de déterminer la quantité de sel décomposé à ce moment: on trouve ainsi 7,9 mg ou encore 2,7 0/0 du produit total (on suppose que CO_2 et H_2 sont en quantités équimoléculaires). Mais après 365 jours, la pression n'était plus que de 40 mm, et au bout de 2 ans, de 3 mm de mercure. Après 3 ans, la pression conservait cette dernière valeur. Le tube est alors cassé, on pèse la nacelle qui accuse une perte de poids de 16,3 mg, ce qui équivaut à 14,7 0/0 de sel décomposé, soit plus de cinq fois la quantité correspondant au volume des gaz dégagés au moment du maximum, gaz réabsorbés en presque totalité ensuite. En se plaçant dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire en supposant que la pression maximum atteinte est due uniquement à de l'hydrogène, le gaz carbonique étant entièrement absorbé, il y aurait alors, au moment où le maximum de pression est atteint, 5,4 0/0 de sel décomposé, soit seulement le tiers de ce que l'on trouve en fin d'expérience. Je suppose ici que la quantité d'hydrogène absorbée par le sodium en 40 jours est négligeable, cette absorption étant un phénomène extrêmement lent comme on l'a vu plus haut. Ces conclusions ont été confirmées par une autre expérience en tous points semblable à la précédente. On peut conclure que, malgré les apparences, la décomposition se poursuit toujours, la vitesse de réabsorption des gaz étant égale, au moment où le manomètre ne varie plus, à celle de leur décomposition.

Ainsi, en présence de sodium, la décomposition du bicarbonate de sodium se produit dès 18°, et du même coup, ce fait démontre la dissociation de ce sel à la même température. Les phénomènes constatés en présence du métal alcalin présentent les caractères particuliers suivants, qui ne se produisaient pas avec l'anhydride phosphorique:

Absorption des deux gaz dégagés;

Obtention d'un maximum dans la pression gazeuse;

Existence d'un état d'équilibre entre l'émission des gaz et leur élimination, ce qui donne l'apparence trompeuse d'un arrêt de la décomposition pendant la période finale, où la pression tombe à une valeur fixe, d'ailleurs très faible.

(1) Lescœur, *Annales de Chimie Physique*, 1892, **25**, 423. — (2) Dyer, *Pharmaceutical Journal and Pharmacist*, 1899, **63**, 96. — (3) North et Blakey, *Journal of the Chemical Industry*, 1905, **24**, 396. — (4) Dubovitz, *Seife*, 1921, **7**, 351. — (5) Gautier, *C. R.*, 1870, **83**, 276. — (6) Caven et Sand, *Journal Chemical Society*, 1911, **99**, 1353 et 1914, **105**, 2753. — (7) Corriéras, Lagarde et Tian, *C. R. des travaux de la Faculté des Sciences de Marseille*, [1], t. **1**, fascicule 1. — (8) Pascal, *Traité de chimie minérale*, 1934, **6**, [1], 399.

N° 62. — Obtention de quelques sels cuivriques (*suite*) ; par Raymond LAUTIÉ (15.9.44.)

Préparation de sulfate cuivrique à partir du cuivre massif et du gaz sulfureux, en utilisant une oxydation électrochimique intermédiaire. Préparation d'hydrates cuivriques colloïdaux.

Le soufre existe à l'état natif, plus ou moins mélangé intimement à des gypses et des sables, provenant de l'activité ancienne ou actuelle des volcans. Mais on le trouve surtout à l'état de combinaisons dont les principales sont : les sulfures souvent complexes, les sulfates et les dérivés organosulfurés. Tous ces composés peuvent servir de point de départ à la fabrication du sulfate de cuivre et du soufre.

Le grillage à l'air des sulfures fournit du gaz sulfureux, mélangé à de l'azote, du gaz carbonique, de la vapeur d'eau et autres impuretés plus ou moins importantes. Le gaz sulfureux peut être retenu par des lessives alcalines, le lait de chaux (sulfites) ou par une solution de chlorure cuivrique, de préférence tiède. Il y a alors réduction du sel cuivrique en chlorure cuivreux, avec formation d'acides chlorhydrique et sulfurique. L'anhydride sulfureux n'est vraiment bien retenu que par un barbotage lent de fines bulles gazeuses à travers une solution à plus de 80 g de chlorure cuivrique au litre et portée à plus de 50°. La présence d'azote et parfois d'autres gaz peu solubles, fait que, malgré le réglage soigné du débit gazeux, une quantité importante d'acide chlorhydrique hydraté est entraînée. On empêche ou du moins, on freine ce départ, par addition convenable de cuivre et d'air qui permet la régénération du chlorure cuivrique dont le rôle est alors celui d'un catalyseur en phase homogène (1, 2, 3, 4). Dans les deux cas, on fabrique en définitive de l'acide sulfurique et, si on ajoute du cuivre (1,2) du sulfate cuivrique. Si l'on ne recherche que cette dernière production fort utile pour l'agriculture, on peut mettre dans l'absorbeur, non pas une liqueur de chlorure cuivrique, mais plus simplement de l'eau et de l'hydrate cuivreux ou cuivrique provenant d'électrolyses appropriées (1,3). Ces électrolyses sont conduites avec des anodes en cuivre (la catode pouvant être quelconque) et des bains sensiblement neutres de sels alcalins ou alcalinoterreux (chlorures, bromures, sulfates, nitrates, nitrites, acétates, fluosilicates). Au point de vue du rendement pratique, de l'économie de l'énergie électrique et de la durée de conservation des bains, le choix se porte immédiatement sur le chlorure de sodium, de potassium ou de calcium (1). On arrive alors à un précipité jaune brun d'hydrate cuivreux colloïdal. Dans le cas des sulfates, nitrates, nitrites, acétates et fluorosilicates, on atteint l'hydrate cuivrique colloïdal (1). Avec les nitrates, nitrites et acétates, le bain ne se conserve pas (1). Nitrites et nitrates tendent à se réduire en ammoniaque plus ou moins rapidement suivant la nature physique et chimique de la catode. Cette destruction a été mise en lumière par les recherches de Luckow et celles de Vortmann. Elles ont conduit ce dernier savant à une méthode d'électroanalyse quantitative des nitrates, sous certaines conditions. Dans quelques cas, on passe par le composé intermédiaire qu'est l'azotite et qu'on peut isoler en quantité plus ou moins importante (Tommasi, 1898). Quoi qu'il en soit du mécanisme complexe de ces réductions, l'utilisation des nitrites et des nitrates n'est pas recommandable à cause du voltage nécessaire et de la destruction de l'électrolyte. On tend vers une solution ammoniacale qui ne permet pas de recueillir l'hydrate cuivrique puisqu'il est solubilisé ou réduit à la catode. Les acétates conviennent encore moins parce qu'ils se détruisent plus rapidement en aldéhyde et alcool éthylique, qu'ils sont d'un prix élevé et qu'ils consomment beaucoup plus d'énergie électrique.

Dans toutes les électrolyses précitées, les hydrates cuivreux ou cuivriques sont colloïdaux et envahissants (1). Ils sont difficiles à laver et retiennent des quantités variables d'eau et même d'électrolytes, formant alors des complexes très mal définis. Par vieillissement ou injection d'anhydride carbonique, ils se tassent et perdent peu à peu le pouvoir de se maintenir un temps appréciable en suspension. Ils s'épurent par filtration d'autant plus vite qu'ils sont plus vieux. A la suite de nombreux lavages, surtout à chaud, on arrive à éliminer en grosse partie l'électrolyte du bain mais pas totalement, ce qui prouve l'existence de complexes assez solides. Par compression puissante, dépassant 100 kg par cm², on détruit le colloïde qui tend vers le cristalloïde incapable de former une suspension d'une certaine durée.

Les bouillies cupriques utilisées en viticulture sont en fait, un hydrate cuivrique complexe colloïdal qui reste en suspension pendant un temps suffisant pour permettre le travail de sulfatage. Ceci conduit à envisager l'utilisation directe des hydrates de cuivre obtenus par d'autres voies, dans le but de se passer de l'acide sulfurique, réalisant ainsi un avantage économique d'un haut intérêt. Les hydrates cuivreux et cuivriques précédents, mis en suspension, sans corps auxiliaire, dans de l'eau ordinaire, y demeurent plus ou moins longtemps. Dans les cas favorables d'une durée pratique, leur activité toxique vis-à-vis du mildiou s'avère inconstante, souvent insuffisante. La bouillie classique leur est toujours supérieure. Il semble

que les hydrates cuivreux et cuivriques sont d'autant moins immédiatement actifs qu'ils sont plus vieux. *Le colloïde naissant, au début de son évolution dans la liqueur qui l'a produit*, a donc des propriétés différentes du suspensoïde ultérieur par lequel on essaie de le remplacer. A noter que les deux oxydes de cuivre chauffés au-dessus de 100°, n'ont aucun effet notable immédiat sur le mildiou. Comme les hydrates, on peut cependant les activer considérablement et surtout les rendre plus réguliers dans leurs effets, en leur ajoutant diverses impuretés qui accroissent, entre autre, la durée de suspension en solution et le pouvoir adhésif. Ces résultats font l'objet d'un autre mémoire.

Dans le bac absorbeur, contenant l'eau et les hydrates cuivreux ou cuivriques électrolytiques, maintenu de préférence, au-dessus de 50°, on fait barboter lentement un mélange d'air et de gaz sulfureux, à raison d'un volume de ce dernier pour au moins cinq volumes du premier. Le brassage étant assuré par le courant gazeux, la solution se sature en sulfate cuivrique, qu'elle abandonne en beaux cristaux par refroidissement. Cette méthode de préparation présente divers avantages sur la méthode classique. En effet, elle évite la transformation du cuivre brut en grenailles spongieuses par jet du métal fondu dans l'eau et supprime ainsi les fours à charbon ou à mazout. Elle remplace les grandes tours d'oxydation du cuivre (nécessairement en plomb parce qu'il y circule des solutions acides chaudes) par un bac d'électrolyse en bois ou en ciment, d'un long usage et de bas prix. Elle fait appel à l'énergie électrique, plus pratique et moins coûteuse que l'énergie calorifique. Elle utilise directement le gaz sulfureux et ainsi évite la fabrication et la manipulation délicate de l'acide sulfurique. Elle rend donc la fabrication du sulfate de cuivre moins onéreuse, plus simple, plus commode et mieux adaptée aux richesses du pays. A noter que dans le bac, on peut ajouter au préalable des corps auxiliaires, tels que les sels ammoniacaux, pour obtenir directement des dérivés cupriques complexes d'une plus grande nocivité.

Cas de l'acide sulfhydrique. — L'hydrogène sulfuré est souvent le résidu gazeux gênant d'opérations industrielles importantes. En particulier, la distillation des lignites français en dégage des quantités notables. Après retenue des goudrons, huiles et essences, le gaz est riche en acide sulfhydrique absorbable par divers produits (amines, phénolates alcalins, sels alcalins d'aminoacides, phosphates alcalins, etc.). Le sulfate cuivrique capte aussi ce gaz en précipitant sous forme de sulfure cuivrique et en libérant de l'acide sulfurique qui ne réagit pas sur le précipité. Ce dernier, après filtration, lavages et chauffage dans un courant d'air, régénère totalement le sulfate cuivrique. En définitive, cette méthode permet d'obtenir avec simplicité de l'acide sulfurique à partir de l'air et de l'hydrogène sulfuré. Le sulfate cuivrique joue en somme un rôle de catalyseur de seconde espèce. Au contraire, en chauffant le sulfure cuivrique, à l'abri de l'air, on le dissocie en sulfure cuivreux et soufre qui distille. Le sulfure cuivreux réduit une solution chaude de chlorure cuivrique en soufre colloïdal et chlorure cuivreux qu'il est plus prudent de solubiliser par addition préalable de chlorures alcalins. Par injection d'air, on régénère totalement et au fur et à mesure, le chlorure cuivrique qui se comporte alors comme un catalyseur de première espèce. L'oxychlorure de cuivre hydraté précipité est éliminé par addition de l'acide sulfurique de la première opération. Tout compte fait, on a un précipité de soufre qui s'est lentement rassemblé et par conséquent, par l'intermédiaire des sels de cuivre, on a extrait le soufre, de l'hydrogène sulfuré. Il ne paraît pas intéressant de remplacer la solution absorbante de sulfate cuivrique par celle de chlorure cuivrique parce que l'acide chlorhydrique libéré est entraîné mécaniquement par le courant gazeux et risque d'être perdu. On peut encore retenir le gaz sulfhydrique plus simplement en le mettant en présence d'eau et d'hydrate cuivreux ou cuivrique électrolytiques. Les sulfures de cuivre formés seront oxydés par chauffage à l'air et ainsi transformés en sulfate de cuivre ou bien traités suivant la technique précédente pour isoler le soufre.

Comme les oxydes de cuivre naturels ou synthétiques, les sulfures cuivreux et cuivriques naturels, même très finement réduits en poudre impalpable et maintenus artificiellement en suspension dans l'eau, sont nettement moins toxiques pour le mildew que les sulfures de cuivre utilisés à l'état naissant dans leur solution mère. Sur cette remarque, Hugonnenq et Laurens ont fondé une excellente bouillie à double effet. Ils ajoutent à la solution de sulfate cuivrique une quantité déterminée de polysulfures alcalins. Dans ces conditions d'acidité, il se forme du sulfure cuivrique colloïdal naissant et du soufre colloïdal naissant, si ténu qu'il passe à travers le papier filtre. Le premier corps s'avère efficace contre le mildiou et le second contre l'oïdium. D'un même coup, on effectue en réalité deux opérations et dans les meilleures conditions. Les deux produits ainsi engendrés sont considérablement plus actifs que les produits naturels. En partant d'une solution à 3 kg de sulfate de cuivre pentahydraté pour 100 litres d'eau, qu'on précipite exactement par des polysulfures alcalins ou alcalinoterreux, on obtient une solution colloïdale qu'on pulvérise immédiatement sur des feuilles de vigne. Après évaporation à la tempé-

rature ordinaire, on trouve sur celles ci des taches pulvérulentes de soufre et de sulfure de cuivre qui bleuissent vite à l'air par oxydation en sulfate cuivrique à l'état naissant qui est l'état du maximum de réactivité. Cette bouillie peut encore être renforcée (Lautié) par addition de chaux (ou de carbonate de sodium) et de sulfate d'ammonium. Pour un traitement moyen de la vigne, pour 100 litres deau, on emploie 2,500 kg de sulfate de cuivre pentahydraté, 1 kg de polysulfure alcalin, 0,900 kg de chaux (ou 0,7 kg de carbonate de sodium) et 0,200 kg de sulfate d'ammonium. Pour un traitement d'entretien, on descend à 1,500 kg, 0,600 kg, 0,300 kg, 0,200 kg, 0,500 kg. De telles bouillies s'avèrent plus actives et plus adhésives. On observe une plus grande vigueur du feuillage et un poids plus élevé de fruits.

Nitrate de cuivre. — L'ammoniac brûle avec explosion dans l'oxygène pour donner de l'eau et de l'azote. Dans l'air, la combustion devient plus difficile à cause de la masse d'azote à chauffer. Il faut même préalablement élever sa température. Cependant, un mélange gazeux à 10 0/0 d'ammoniac passant sur du platine porté au rouge s'oxyde moins énergiquement en bioxyde d'azote et eau (Kuhlmann, 1838; Oswald, 1907). Cette réaction fondamentale pour la fabrication de l'acide nitrique est assez délicate. La dilution par l'air, nécessaire pour éviter les explosions, rend pénible la transformation intégrale en acide nitrique à cause du rendement d'oxydation trop faible, de l'encombrement des appareils et de la trop grande dilution de l'acide engendré. Ne pouvant employer l'oxygène pur, on peut penser à le diluer non plus dans l'azote inerte, mais dans un gaz actif, par exemple un oxyde d'azote facile à produire et à régénérer. Parmi ceux-ci, le peroxyde d'azote paraît le plus pratique. On l'obtient par destruction à chaud d'acide nitrique en peroxyde d'azote, oxygène et eau, en présence d'oxyde ferrique sous sa forme « fer oligiste » qui est un catalyseur remarquablement stable. Après condensation de l'excès d'acide, le mélange gazeux porté à 600°, donne intégralement un mélange incolore de bioxyde et d'oxygène, le premier gaz diluant le second au cours de l'oxydation de l'ammoniac introduit en quantité théorique (avant le passage sur le catalyseur au platine) et qui le transforme en eau et bioxyde d'azote. Dans de telles conditions, la réaction ménagée est complète et sans danger. Le mélange obtenu, après oxydation par addition d'oxygène qui conduit au peroxyde d'azote, sert à fabriquer directement l'acide nitrique. Il est donc facile de réaliser par oxydation de l'ammoniac un cycle fermé de production d'acide de premier jet plus concentré que l'acide quadrihydraté de la méthode classique et ce avec un encombrement réduit des appareils. Si pendant la seconde oxydation, on ajoute du cuivre, il se trouve intégralement transformé en nitrate cuivrique; les sulfures donnent alors le sulfate cuivrique.

Conclusions. — *a*) On peut obtenir directement du sulfate de cuivre à partir du gaz sulfureux et du cuivre massif brut par une oxydation électrochimique du métal suivie d'une fixation de l'anhydride sulfureux sur l'oxyde cuivreux en milieu oxydant (air);

b) On peut extraire le soufre de l'hydrogène sulfuré par catalyse aux sels de cuivre;

c) Les bouillies cupriques contre le mildiou sont d'autant plus efficaces qu'elles contiennent des hydrates de cuivre colloïdaux plus proches de l'état naissant ou qui ont moins vieilli et évolué vers les suspensions microcristallines. Ceci explique en partie les insuccès parfois rencontrés avec les diverses pâtes d'hydrates de cuivre (3). La différence est surtout grande lorsqu'il faut enrayer rapidement une invasion de mildiou. En effet, ces dernières ne manifestent que trop lentement leur toxicité et ne se fixent pas assez fortement sur les feuilles. L'expérience montre qu'à poids égal de cuivre, les bouillies au sulfate cuivrique, au chlorure cuivrique et à l'acétate cuivrique sont équivalentes au point de vue de l'efficacité. Celles au formiate cuivrique semblent un peu plus toxiques comme si la présence du radical formique renforçait celle du complexe cuivrique. Pour qu'elles deviennent vraiment intéressantes, il faudrait réussir une fabrication à bon marché de l'acide formique, par exemple à partir des lignites.

(1) Raymond Lautié, *B. S. C.*, 1939, 6, 1243. — (2) R. et S. Lautié, *B. S. C.*, 1940, 7, 717. — (3) Raymond Lautié, *B. S. C.*, 1944. — (4) Raymond Lautié, *B. S. C.*, 1938, 5, 1550.

N° 63. — Relation critique et association moléculaire (*suite*) ; par Raymond LAUTIÉ (20.9.44.)

Ni le quotient de la température critique absolue par la pression critique, ni le volume moléculaire critique ne sont rigoureusement additifs. Mais le coefficient critique de Guye est fonction linéaire de ce volume, ce qui permet soit de calculer une des trois variables, soit de déceler la polymérisation.

Je conserve les notations et la numérotation des formules du mémoire antérieur (1)...

...On peut chercher à simplifier la relation [3] reliant $R_c = \frac{P_c . V_c}{T_c}$ à la température critique absolue T_c. J'ai montré (2) que, dans une série de corps carbonés directement homologues et normaux, on a :

$$[7] \qquad T_c^3 = 20500.n + b$$

Seule, la constante (b) caractérise la série. Donc, dans tous ces cas, la constante critique R_c est une fonction du nombre (n) d'atomes de carbone :

$$[8] \qquad R_c = \frac{an + b}{cn + d}$$

où les coefficients (a) et (c) ne dépendent pas du corps organique normal et où les constantes (b) et (d) tiennent compte des particularités chimiques, des liaisons, des isoméries, etc.

Mais il est beaucoup plus intéressant d'obtenir une relation plus générale que cette dernière et plus commode que [3]. Pour réaliser ce but, je porte en ordonnées les coefficients critiques de Guye T_c/P_c, et en abscisses, les volumes moléculaires critiques $V_c = M/D_c$ de liquides normaux. Je constate que les points représentatifs se groupent sensiblement sur une droite. Contrairement aux équations d'état des gaz, telles que celles de Van der Waals, de Clausius, de Diéterici, de Wohl, etc., cette droite ne passe pas par l'origine. Ce résultat est en accord avec la relation [3]. L'ensemble des faits est assez bien représenté actuellement par la formule suivante, avec P_c en atmosphères :

$$[9] \qquad \frac{T_c}{P_c} = 0{,}04851 . V_c - 0{,}63$$

Je l'ai soumise à de nombreuses vérifications. Le coefficient critique de Guye a varié de 2 à 25 ; la température absolue de 5° à 700° ; la pression de 0 à 220 atmosphères ; le volume critique moléculaire de 2 à près de 500. J'ai pris les liquides normaux les plus différents : gaz nobles monoatomiques, corps minéraux, carbures d'hydrogène, etc. Les faibles écarts observés tiennent surtout aux imprécisions qui règnent encore surtout sur la pression critique et sur la densité critique. Le tableau qui suit montre la valeur de [9] :

Tc/Pc	He	NO	H_2	O_2	A	N_2	CO	CO_2
Calc ...	2,25	2,50	2,60	3,10	3,11	3,73	3,81	4,16
Expé ..	2,30	2,75	2,59	3,10	3,14	3,76	3,83	4,16
Tc/Pc .	CH_4	N_2O	Kr	C_2H_6	PH_3	Xe	C_2H_4	SO_2
Calc ...	4,21	4,25	4,72	4,95	4,95	4,95	5,27	5,47
Expé ..	4,16	4,31	4,89	4,97	5,06	4,97	5,55	5,53
Tc/Pc .	Cl_2	C_2H_4	CH_3SH	C_2H_5Cl	C_6H_6	C_6H_5F	$(C_2H_5)_2O$	isoC_5H_{12}
Calc ...	5,48	6,28	6,60	8,85	11,81	12,54	13,11	14,28
Expé ..	5,47	6,25	6,58	8,85	11,77	12,54	13,15	14,04
Tc/Pc .	nC_5H_{12}	C_6H_5Br	C_6H_5I	$SnCl_4$	C_8H_{18}	C_7H_{16}	C_9H_{20}	
Calc ...	14,33	15,02	16,31	16,31	17,21	20,06	23,07	
Expé ..	14,25	15,02	16,16	16,10	17,21	20,14	23,13	

Je ne doute pas que ces valeurs se modifient un peu et même que les deux constantes de [9] changent légèrement quand les données critiques seront mieux connues. Ces améliorations ne transformeront pas les conclusions générales de ce travail.

Les corps associés (eau, alcool éthylique, acide acétique) se placent nettement au-dessus de la droite précédente. Par contre, les corps dissociés (chlorure de phosphonium) se situent au-dessous.

Tc/Pc	H_2O	NH_3	CH_3CH_2OH	CH_3CO_2H	CH_3COCH_3
Calc	1,6	2,9	7,6	7,8	9,9
Expé	2,9	3,6	8,2	10,4	10,8

Ces différences proviennent de ce que je calcule le volume critique moléculaire à partir de la masse moléculaire théorique M et non pas de la masse moléculaire vraie. Le rapport entre $\left(\frac{T_c}{P_c}\right)$ expérimental et $\left(\frac{T_c}{P_c}\right)$ théorique fournit un nombre ou très voisin de l'unité (liquide normal) ou plus grand (liquide associé) ou plus

petit (liquide dissocié). Ce rapport représente l'ordre de grandeur de l'association moléculaire. Par exemple, pour l'eau, je trouve : 2,9/1,6 = 1,8. Donc l'eau, au point critique, est formée d'un mélange contenant approximativement un quart de molécules simples (H_2O) et trois quarts de molécules doubles $(H_2O)_2$. Ce résultat est bien conforme avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

La formule [9] se transforme facilement en :

$$R_c = 20,61 + 13 \cdot \frac{P_c}{T_c} \qquad [10]$$

Comme l'inverse du rapport de Guye est toujours positif et exceptionnellement nul, la valeur minima de R_c est (20,61). Dans les cas les plus fréquents, il sera supérieur à ce nombre qui s'avère voisin du minimum (21,10) de la relation [3]. On peut dire que les deux formules [3] et [10] conduisent sensiblement au même minimum, situé vers (20,85). Le maximum de [10] ne paraît pas devoir dépasser (26,3 ± 0,2), fort éloigné de la valeur classique (30,77) donnée par Van der Waals. En conséquence, j'admets la double inégalité :

$$0,44 > \frac{P_c}{T_c} > 0$$

La formule [9] permet un calcul approché d'une des trois variables (P_c, T_c, D_c) du liquide normal quand on connaît les deux autres. Elle en fixe plutôt l'ordre de grandeur. L'utilité d'une telle remarque est manifeste pour la pression critique et pour la densité critique souvent difficiles à déterminer. Plus généralement, la formule [9] sert à donner une idée de l'association moléculaire du liquide pur. C'est même sa meilleure application.

Le volume moléculaire critique étant à peu près additif, il en est de même du coefficient critique (règle de Guye), avec une même approximation. En fait, cette additivité n'est pas vérifiée aux basses températures, c'est-à-dire pour les premiers termes de certaines séries homologues (carbures paraffiniques).

Enfin, on remarquera que [9] revient à diminuer tous les volumes de 13 unités :

$$\frac{T_c}{P_c} = 0,04851 \cdot (V_c - 13) \qquad [11]$$

Sous cette nouvelle forme, [9] semble plus proche de la relation classique. Il n'existe pas de volumes critiques moléculaires plus petits que 13 cm³. Cet effet se fait beaucoup sentir dans le cas des petits volumes (hydrogène, hélium); par contre, il influence peu les grands (décane).

Conclusions. — Le coefficient de Guye est en réalité fonction linéaire croissante du volume moléculaire vrai. Ce résultat général permet ou bien de calculer la pression critique souvent difficile à mesurer, si l'on connaît la température critique et la densité critique d'un liquide pur normal; ou bien de fixer l'ordre de grandeur de l'association moléculaire d'un corps pur quelconque.

(1) R. Lautié, *B. S. C.*, 1936, **3**, 1136. — (2) R. Lautié, *B. S. C.*, 1940, **7**, 685.

N° 64. — Phosphates obtenus par combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique; par M. P. BRASSEUR (15.10.44.)

La combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique donne par simple chauffage et sans atteindre la fusion, les composés ferriques suivants : un métaphosphate, un orthophosphate, un pyrophosphate, un phosphate basiques. Ces composés ont été mis en évidence par l'effet thermique de leur formation, leur cliché de rayons X, leur susceptibilité magnétique et leur spectre de reflexion ultra-violet.

Le mécanisme des réactions est le suivant : l'oxyde ferrique amorphe se combine à l'anhydride phosphorique à 300° pour former le métaphosphate; ce métaphosphate réagit ensuite sur sur l'excès d'oxyde ferrique pour produire de l'orthophosphate. Enfin, et suivant les proportions du mélange primitif, l'orthophosphate réagit à son tour soit sur le métaphosphate en excès pour donner à 830° du pyrophosphate, soit sur l'oxyde en excès pour former au-dessus de 900° le phosphate basique.

Les phosphates précipités, à l'exception du métaphosphate, sont amorphes; l'orthophosphate précipité donne naissance au-dessus de 485° à une forme cristalline instable qui se transforme progressivement en orthophosphate hexagonal. Si le précipité primitif est assez riche en anhydride phosphorique, cet orthophosphate réagit à 710° sur l'excès de produit resté amorphe pour former le pyrophosphate bien cristallisé.

Le procédé le plus simple de préparation des phosphates ferriques anhydres est apparemment de calciner un phosphate hydraté précipité. Mais l'orthophosphate et le pyrophosphate précipités sont des composés amorphes gélatineux et ma définis.

Les auteurs anciens opéraient par double décomposition et obtenaient des produits d'aspect et de composition très variables; c'est à une époque plus récente que l'on a appliqué la méthode des restes à l'étude du système Fe_2O_3, P_2O_5, H_2O.

F. Cameron et J.-M. Bell (1) puis Carter et Hartshorne (2) ont reconnu l'existence d'orthophosphate de composition mal définie, ils ont en outre observé des convergences pour les composés :

$$P_2O_5,\ Fe_2O_3,\ 5H_2O$$
$$2P_2O_5,\ Fe_2O_3,\ 8H_2O$$
$$3P_2O_5,\ Fe_2O_3,\ 10H_2O$$

Plus récemment, P. Jolibois et J. Cloutier (7) ont montré que si on opère par double décomposition entre une solution de chlorure ferrique et une solution de phosphate d'ammonium dont la composition varie entre celle des phosphates mono- et disodiques la composition du précipité obtenu s'écarte peu de celle d'un orthophosphate; ils ont montré en outre qu'il n'existe pas de phosphate basique.

Caglioti (4) a étudié aux rayons X l'orthophosphate précipité et calciné à 600° : il lui a trouvé une structure hexagonale analogue à celle du quartz.

H. Wentrup (5) a étudié par analyse thermique le système P_2O_5, Fe_2O_3 et a examiné les produits solidifiés par micrographie. Il a constaté un maximum de température très net pour la composition de l'orthophosphate; il a également signalé l'existence du pyrophosphate et d'un phosphate basique, $2\ Fe_2O_3$, P_2O_5; le phosphate basique se décomposant au-dessous de son point de fusion, aucun maximum de température n'indique son existence. L'étude du système au delà du pyrophosphate s'est révélé impossible par suite de la formation de verres et de l'extrême lenteur des dépôts cristallins. Dans les micrographies, H. Wentrup a reconnu divers aspects cristallins de ces composés et des eutectiques, aspects qui dépendent non seulement de la composition mais aussi de la température de recuit des échantillons.

En résumé, les produits préparés sont, d'une part, des phosphates anhydres obtenus par calcination de composés hydratés préparés par voie humide; ces produits ont une composition $\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5}$ qui est la même que celle des phosphates précipités leur ayant donné naissance, mais rien ne prouve qu'il s'agisse de composés définis. D'autre part, ces composés cristallins ont été obtenus par refroidissement de bains fondus contenant du P_2O_5 et du Fe_2O_3 en proportions variables; cette méthode de voie sèche a donné des métaphosphates isolés bien cristallisés et des amas cristallins jamais homogènes, contenant du pyrophosphate, de l'orthophosphate et un phosphate basique. L'emploi de cette dernière méthode se heurte à des difficultés dues à l'évaporation intense de l'anhydride phosphorique aux températures de fusion des mélanges, à la formation des verres assez stables et difficilement attaquables et à la lenteur de formation des composés cristallins dans un milieu généralement très visqueux.

Je me suis proposé d'étudier de plus près la déshydratation et la cristallisation des phosphates précités et de voir si, par combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde de fer, ou encore de composés susceptibles de leur donner naissance par chauffage, il ne serait pas possible d'obtenir des phosphates anhydres. Je me suis efforcé de réaliser ces réactions à des températures inférieures au point de fusion pour éviter les inconvénients signalés plus haut. La méthode utilisée pour suivre les réactions a été l'analyse thermique mais les quantités de chaleur mises en jeu étant nécessairement faibles, pour mettre en évidence les effets thermiques, l'emploi du couple différentiel s'est imposé.

Enfin, pour caractériser les produits, l'emploi de clichés de l'analyse cristalline par diffraction de rayons X par la méthode des poudres m'a semblé le procédé le plus efficace. Ses indications ont été complétées par l'observation microscopique, l'étude magnétique et l'examen des spectres de réflexion dans l'ultra-violet.

Analyse thermique différentielle.

Principe.

L'analyse thermique différentielle consiste à suivre la différence de température entre les deux soudures d'un couple thermoélectrique, l'une, placée dans la substance étudiée, l'autre, dans une substance inerte, les deux substances étant chauffées dans le même four et dans les mêmes conditions.

Avantages sur la méthode habituelle.

La méthode habituellement utilisée consiste à suivre en fonction du temps la déviation du galvanomètre d'un couple dont la soudure est placée dans la substance à étudier, tandis que l'autre est maintenue à température constante.

Avec cette méthode, la déviation totale du galvanomètre correspond forcément à la température maximum atteinte par la substance étudiée, au cours de l'expérience. Si cette température est de 1000°, et que l'échelle galvanométrique ait 25 cm de longueur, le millimètre correspond à 4°. Il ne sera pas possible, dans ces conditions, de mettre en évidence un effet thermique inférieur à 4°.

Avec la méthode différentielle, la déviation totale correspond à la différence de température maximum entre les deux soudures du couple, au cours de l'expérience. C'est donc cette différence ($t - t'$) qui limitera théoriquement la sensibilité de la méthode. Si cette différence est de 10° et que l'on utilise l'échelle de 25 cm de longueur, 1 mm représentera 1/25 de degré, c'est-à-dire que la méthode sera 100 fois plus sensible que dans le cas précédent. La sensibilité de la méthode différentielle est d'autant plus grande que la différence de température maximum ($t - t'$) entre les deux soudures est plus faible.

Il faut, en outre, que les écarts accidentels de température soient beaucoup plus petits que les effets thermiques que l'on veut mettre en évidence. L'expérience montre que cette condition est souvent plus difficile à réaliser que la précédente.

Conditions à réaliser.

1° *Réduction de la différence* t-t'.

Les écarts de température entre les deux extrémités du couple sont dus à deux causes, de nature différente :

a) Des effets thermiques, d'ailleurs passagers, se produisent au sein de la substance étudiée : ce sont précisément ceux que l'on veut mettre en évidence;

b) Les extrémités du couple s'échauffent inégalement par suite des défauts de symétrie thermique de l'appareil, et ceci régulièrement pendant toute la durée de l'expérience.

Cette dissymétrie provient :

1° De la dissymétrie géométrique de l'appareil, les deux soudures n'occupant pas des positions exactement semblables par rapport aux éléments chauffants, défaut que l'on peut d'ailleurs réduire dans de grandes proportions;

2° Des différences de propriété thermiques des substances qui entourent les deux soudures; cet inconvénient est inévitable, étant donné le but que l'on se propose d'atteindre.

Les propriétés thermiques qui interviennent ici sont la chaleur spécifique et surtout la conductibilité. Or, la conductibilité d'une substance pulvérulente dépend surtout de son état de division, ce qui rend difficile une exacte compensation entre les températures des deux extrémités du couple.

L'influence des dissymétries thermiques est d'autant plus grande que l'échauffement est plus rapide.

Ces écarts de température se retrouvent au cours des deux expériences identiques : ils sont donc systématiques;

2° *Causes des écarts accidentels.*

D'autres écarts de température varient au cours de deux expériences identiques : ils sont donc accidentels. Ceux-ci proviennent presque toujours de mauvais contacts thermiques entre la substance et les couples, et, plus rarement, des courants gazeux de convection.

Réalisation.

Je me suis efforcé de réduire le plus possible les facteurs nuisibles que je viens de signaler. J'ai dû, d'autre part, monter l'appareil de façon à pouvoir opérer dans une atmosphère choisie.

L'appareil comprend deux parties :

1° Le four;

2° La partie mobile supportant les creusets et les couples.

1° *Le four* (fig. 1).

Le four est constitué par un tube de silice, fermé au bas, de 75 mm de diamètre intérieur et de 40 cm de haut, une collerette de laiton C a été mastiquée à sa partie supérieure de manière à supporter le couvercle E qui appartient à la partie mobile. Trois vis permettent d'obtenir une fermeture hermétique par écrasement d'un joint de caoutchouc.

Pour éviter l'échauffement du joint, la moitié supérieure du tube de silice, maintenue en dehors du four, est entourée d'un tube de plomb R parcouru par un courant d'eau. Ce tube de plomb, préalablement aplati par étirage pour augmenter

la surface de refroidissement, est appliqué sur la silice par un manchon de cuivre rouge. Dans ces conditions, l'échauffement du joint par conductibilité est insignifiant.

La partie inférieure du tube de silice est chauffée au moyen d'un enroulement en alliage nickel-chrome, entouré de kieselguhr.

2° *La partie mobile.*

Cette partie est suspendue au couvercle E du four et porte les creusets et les couples.

Pour réaliser une construction symétrique, j'ai employé 3 creusets placés aux sommets d'un triangle équilatéral. Toute la partie chauffée du support est en nickel, métal peu oxydable.

Ce support comporte un manchon M qui sert à égaliser le chauffage. A l'intérieur du manchon, les creusets sont posés sur le fond et maintenus par la partie supérieure; ils sont placés dans une garniture thermiquement inerte, destinée à éviter les courants de convection. Les creusets, de forme cylindrique, sont en platine ou en silice vitreuse, exempte de quartz. Le manchon est suspendu au couvercle du four par 3 tiges de nickel T. Ces tiges portent 2 disques destinés, d'une part, à éviter l'échauffement du couvercle par rayonnement, et, d'autre part, à limiter les courants de convection. Le disque inférieur D_1, en nickel, est placé au niveau de la partie supérieure du four, l'autre disque D_2, en amiante, est à quelques centimètres au-dessus. Ces disques, ainsi que le couvercle, sont traversés par les 3 gaines des couples et servent à les guider.

La première gaine est placée dans la substance à étudier et contient l'une des soudures du couple différentiel, la deuxième est placée dans la substance témoin et contient l'autre soudure; la troisième contient le couple température destiné à mesurer la montée de température du four. La première gaine est coiffée d'une garniture de platine, destinée à éviter l'attaque par les substances étudiées; la deuxième est garnie de la même façon par raison de symétrie thermique.

Ces garnitures servent en outre, comme nous le verrons, à améliorer les échanges de chaleur entre les substances et les soudures.

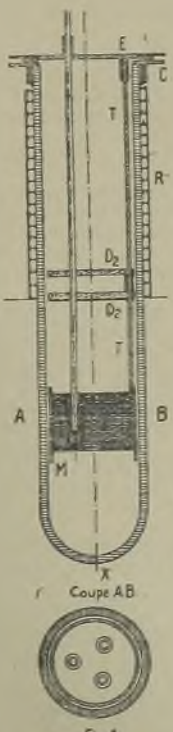


Fig 1

L'étanchéité du couvercle au passage des gaines est assurée par de bons joints de caoutchouc graissé. Le couvercle comporte, en outre, d'autres couvertures, permettant de faire circuler des gaz.

3° *Résistance automatique.*

Nous avons vu que, pour réduire les écarts de température entre les deux soudures du couple différentiel, écarts qui limitent la sensibilité de la méthode, il est nécessaire de réaliser un échauffement lent et aussi régulier que possible.

Pour cela, j'ai fait croître régulièrement l'intensité du courant de chauffage et, comme l'ensemble de la partie chauffée possédait un important volant thermique j'ai obtenu une élévation de température tout à fait progressive.

A cet effet, j'ai utilisé une résistance automatique. C'est un rhéostat à curseur de $30^{\Omega},5$ et capable de supporter 19 ampères. Il est commandé par manivelle et vis sans fin. J'ai calé sur l'axe de la manivelle une roue dentée; celle-ci est attaquée par une vis tangente montée sur un fléau basculant, ce qui permet un débrayage facile.

La vis tangente est actionnée par un petit moteur à cage d'écureuil, dont la vitesse est constante, puisque le couple qu'on lui demande reste modéré.

Remarque. — Des essais préalables m'avaient montré qu'il fallait réaliser une croissance presque linéaire de l'intensité en fonction du temps pour obtenir un échauffement également linéaire; mais cela aurait exigé une résistance à fil de diamètre variable d'une extrémité à l'autre. Un enroulement réalisé par « zones » qui semblerait préférable et assez afcile à construire ne donnerait en réalité qu'une variationde résistance procédant par bonds; la régularité d'ensemble ne serait alors obtenue qu'au détriment de la progressivité beaucoup plus importante ici.

L'examen de mes enregistrements a montré d'ailleurs que, tout en ayant utilisé un rhéostat à fil uniforme, j'ai cependant obtenu des élévations de température parfaitement progressives et presque rectilignes. J'attribue ce résultat à l'importance de la masse thermique de mon appareil et au fait que je n'ai jamais utilisé la totalité de la résistance.

Marche des opérations.

1° *Choix de la substance inerte.*

La substance inerte qui constitue la garniture doit être choisie avec soin, elle doit, en effet, répondre aux conditions suivantes :

a) Etre suffisamment conductrice de la chaleur pour ne pas exagérer les écarts de température entre les creusets;

b) Etre suffisamment isolante pour que les effets thermiques recherchés ne se dissipent pas trop rapidement;

c) N'être le siège d'aucun phénomène thermique;

d) Ne pas s'agglomérer et rester coulante à chaud.

La troisième condition s'explique aisément si l'on remarque que la masse de substance étant importante (230 g dans mes expériences), le moindre effet thermique donne lieu à des déviations parasites très gênantes.

Il y a lieu, en particulier, de se défier de l'eau d'absorption des oxydes métalliques insuffisamment stabilisés (alumine, oxyde de chrome, etc.). Cette eau s'élimine très irrégulièrement d'une expérience à l'autre, et à des températures largement variables; sa présence est à la fois gênante et difficile à reconnaître. Beaucoup de substances pulvérulentes s'agglomèrent à haute température, donnant ainsi lieu à des fissures et des décollements qui gênent considérablement la transmission de la chaleur. Ces décollements sont surtout nuisibles au voisinage des gaines du couple et sont responsables de la plupart des erreurs accidentelles (*).

Après de nombreux essais, mon choix s'est fixé sur le carborandum.

Le carborandum, en effet, est très stable, et ne subit aucune oxydation jusqu'à 1500°. Sa chaleur spécifique présente un maximum à 447° mais varie de façon très progressive. Sa conductibilité qui dépend qurtout de son état de division reste assez faible.

Lorsque les grains ne sont pas trop fins, la masse de carborandum reste « coulante » et n'a pas tendance à s'agglomérer, maintenant ainsi de bons contacts avec les creusets et les couples.

La présence des gaines de platine autour des tiges de couple améliore beaucoup la régularité de l'enregistrement en faisant disparaître de petites sinuosités dues à des accidents locaux dans les contacts thermiques;

2° *Précautions contre les courants de convection.*

(*) Les fissures, tassements et décollements sont souvent impossibles à éviter au sein de la substance étudiée, surtout au contact de la gaine du couple. Ils se traduisent par des anomalies parfois très importantes dans le tracé de la courbe analytique, anomalies dont l'interprétation constitue l'une des principales difficultés de l'analyse thermique.

Les courants gazeux de convection sont une autre cause d'irrégularité dans l'enregistrement. Ils provoquent en effet des refroidissements ou des échauffements dont l'allure peut varier beaucoup au cours d'une expérience. Leur influence se fait sentir soit sur les creusets, soit sur les couples tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre, amenant ainsi des variations de l'ordre du degré et même davantage. J'ai supprimé ces courants de convection, d'une part, en disposant convenablement les disques dont j'ai parlé et qui isolent la capacité chauffée de la partie supérieure du four, d'autre part, en prenant les précautions suivantes dans la disposition des creusets :

— le niveau de la masse inerte de remplissage doit s'élever *au ras* de la partie supérieure des creusets qui, de leur côté, doivent être garnis jusqu'au bord.

— de plus, les coiffes de platine qui recouvrent les extrémités du couple différentiel doivent s'enfoncer jusqu'au ras de la substance étudiée.

— on peut, en outre, recouvrir les creusets de petits couvercles *non conducteurs*, mais cela n'est pas indispensable.

Bien entendu, si la substance étudiée subit de fortes contractions au cours du chauffage, il se produira de ces irrégularités thermiques, signalées plus haut, à partir du moment où des tassements se seront manifestés. Il sera bon, alors, de fractionner les essais et de recommencer l'étude à partir du point de transformation incriminé; on devra alors préparer des quantités de substance suffisantes pour emplir à nouveau le creuset, ou bien remplacer ce dernier par un autre, de plus faible capacité (*).

Lorsque la courbe différentielle a mis en évidence un phénomène thermique on recommence l'expérience en l'arrêtant aussitôt après le point singulier; le creuset est retiré aussi rapidement que possible et refroidi brusquement pour « tremper » le composé formé.

Description de l'enregistreur bi-courbe.

Cet appareil a été construit au laboratoire, son principe est le suivant : deux galvanomètres donnent chacun un spot vertical sur une fente horizontale placée devant un cylindre photographique. L'intersection d'un spot vertical et de la fente horizontale forme un point qui se déplace sur le cylindre animé d'un mouvement régulier de rotation autour d'un axe horizontal.

Le cylindre est placé en avant de l'appareil dans un boîtier mobile qui est percé de la fente horizontale. L'appareil forme une boîte qui porte, en avant et au-dessus du boîtier, les deux fentes, les lentilles de projection et les lampes qui éclairent les galvanomètres.

Au-dessus, se trouve inclinée à 45° une fenêtre encadrant une échelle auxiliaire sur laquelle sont renvoyés partiellement les spots au moyen d'un miroir plan; on peut suivre sur cette échelle la marche de l'enregistrement.

Les galvanomètres sont suspendus à la partie postérieure de la boîte qui forme chambre noire. La mise au zéro des galvanomètres s'effectue de l'extérieur de la boîte en faisant pivoter au moyen de 2 tiges les cadrans qui suspendent les galvanomètres. Les réglages de ces derniers sont indépendants. Devant chacun des galvanomètres, se trouve un petit miroir sphérique fixe qui donne un spot, marquant sur le cylindre la position du zéro du galvanomètre correspondant. Une petite lampe, placée entre les deux galvanomètres, éclaire par instant la fente horizontale, traçant ainsi sur le cylindre des droites parallèles aux ordonnées.

Le mécanisme d'entraînement est fixé sur un côté de la boîte formant bâti; il est entraîné par un petit moteur synchrone et comprend, outre un jeu interchangeable d'engrenages, une vis tangente, supportée par un bras oscillant autour d'un axe indépendant du bâti. Cette vis tangente est appuyée par un ressort sur une roue dentée interchangeable, fixée sur l'axe du cylindre enregistreur.

Toutes les réactions du mécanisme tendent à appuyer les organes mobiles contre les parties fixes; des ressorts sont disposés pour agir dans le même sens; les jeux du mécanisme sont aussi constamment et automatiquement compensés.

Étude des combinaisons de P_2O_5 et de Fe_2O_3 par l'analyse thermochimique différentielle.

A. — *Combinaison P_2O_5-Fe_2O_3.*

L'oxyde ferrique possède une activité chimique très variable suivant les conditions de sa préparation; le fait qu'il soit amorphe ou cristallisé, ou qu'il ait été

(*) On peut encore améliorer les échanges thermiques avec les soudures des couples et, par conséquent, accroître la sensibilité de la méthode, en soudant directement les extrémités des couples sur les coiffes de platine. Cette disposition qui complique la réalisation de l'étanchéité n'a pas été nécessaire dans mes expériences.

calciné à des températures plus ou moins élevées exerce une grande influence sur son aptitude à réagir. Parallèlement, ses propriétés magnétiques varient considérablement.

L'oxyde précipité et lavé à froid est presque entièrement amorphe; il contient une petite quantité d'oxyde rhomboédrique à faible degré de cristallinité. (Le cliché de rayons X comporte des raies faibles et diffuses se détachant sur un important fond continu; ces raies sont les plus intenses du sesquioxyde rhomboédrique).

L'oxyde précipité et lavé à 100° est partiellement cristallisé; les raies du sesquioxyde rhomboédrique sont nettes mais la présence d'un important fond continu montre que la majeure partie de l'oxyde est amorphe.

Dans l'oxyde maintenu à l'ébullition dans l'eau pure pendant 10 heures, la partie cristallisée, encore visible, est très peu importante; presque tout le produit est amorphe.

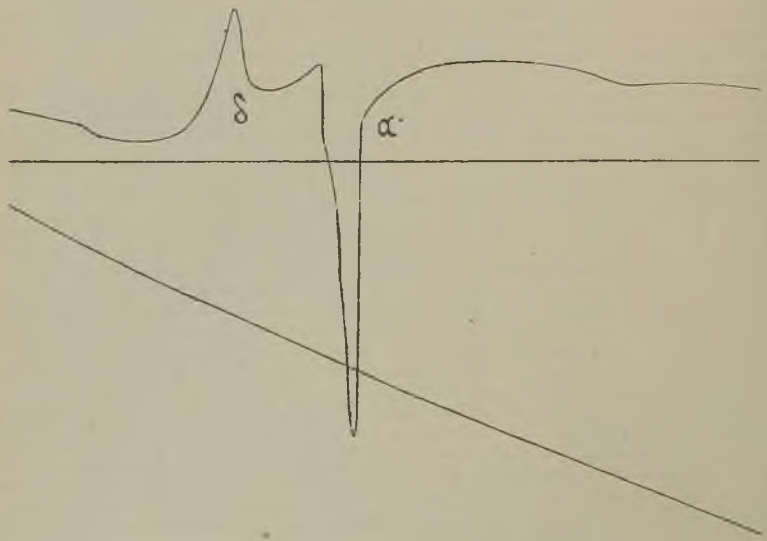
Tous les oxydes calcinés sont bien cristallisés dans le système rhomboédrique.

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

Par contre, les oxydes précipités se combinent avec P_2O_5, même s'ils ont été recuits à une température inférieure au point de cristallisation. L'examen du produit résultant montre que l'on a affaire à un mélange de métaphosphate ferrique cristallisé et d'oxyde ferrique. Si la masse n'a pas été chauffée à une température trop élevée, l'oxyde ferrique est soluble sans l'acide chlorhydrique bouillant et il reste le métaphosphate ferrique pur. Ce métaphosphate est cristallisé dans le système monoclinique (cliché n° II). (3) P. Brasseur.

L'étude de cette réaction montre que la température de cristallisation de l'oxyde amorphe est relevée et coïncide avec la température de combinaison. Dans l'établissement du diagramme n° 3 (fig. 2) (*), l'une des soudures du couple différentiel

Fig 2 _ Courbe 3.

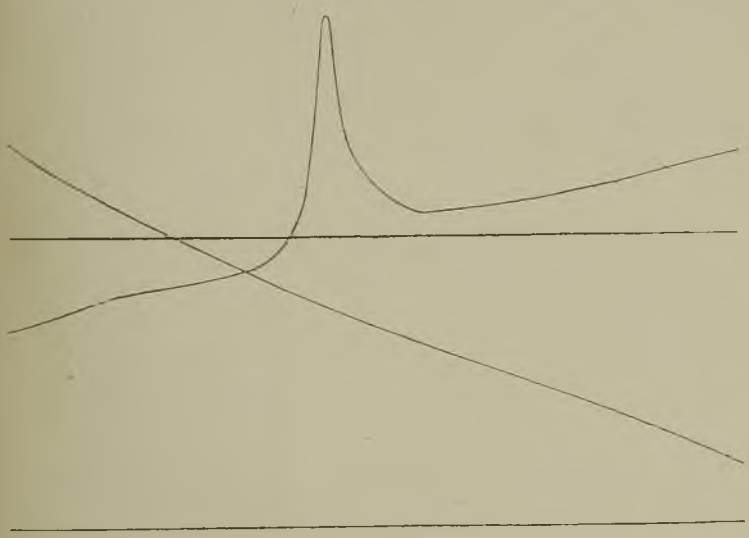


a été placée dans 3,3 g du mélange P_2O_5 + Fe_2O_3 (contenant un excès d'oxyde par rapport au métaphosphate). L'autre soudure a été placée dans 4,6 g d'oxyde.

(*) Dans cet enregistrement, comme dans ceux qui suivent, la droite horizontale inférieure représente le zéro du galvanomètre qui mesure la température; la courbe inclinée et ascendante de droite à gauche indique la température de l'échantillon en fonction du temps; les deux autres courbes sont relatives au couples différentiel dont le zéro est indiqué par la droite horizontale supérieure. Sur la courbe différentielle les dégagements de chaleur provoquent une déviation du spot vers le haut de l'enregistrement, les absorptions se traduisent par une déviation en sens inverse.

Les deux dégagements de chaleur produisent donc des déviations de sens opposés, la première déviation (α) correspond à la cristallisation de l'oxyde ferrique et se produit à 290°; la deuxième déviation (σ) correspond à la combinaison et se produit à 360°. Une expérience indépendante montre qu'aucun phénomène thermique se produit dans le mélange réactionnel avant la combinaison. La cristallisation ne se produit donc pas, dans ce mélange, à la température à laquelle elle aurait lieu si l'oxyde était seul. Elle coïncide avec la réaction chimique et c'est probablement cette cristallisation qui fait déclancher la réaction. L'écart de 70° que l'on constate ici entre la température de cristallisation de l'oxyde et la température de réaction se retrouve avec plus ou moins d'importance dans toutes les expériences, mais il est toujours sensiblement inférieur à 100°.

La proportion d'oxyde ferrique combinée dépend de la nature du sesquioxyde. Avec l'oxyde précipité, lavé à froid, et amorphe, comme le montre l'examen aux rayons X, la combinaison est preque totale (fig. 3). Le diagramme n° 4 correspond à la réaction entre cet oxyde amorphe et l'anhydride phosphorique en proportions correspondant au métaphosphate :



$$3\,P_2O_5 + Fe_2O_3 = 2\,(PO_3)_3Fe$$

La réaction commence à 325°.

Fig 3 _ *Courbe 4.*

En résumé, seul, l'oxyde ferrique amorphe réagit sur l'anhydride phosphorique pour donner du métaphosphate ferrique. La température de réaction est supérieure à la température de cristallisation de l'oxyde seul; cette cristallisation coïncide avec la combinaison de l'oxyde ferrique et de l'anhydride phosphorique.

Si le mélange résultant de cette réaction est porté progressivement à des températures croissantes, il se produit entre les constituants d'autres réactions et l'on est ramené à l'étude du système : oxyde ferrique-métaphosphate ferrique.

B. — *Étude de la combinaison* $(PO_4)_3Fe$-Fe_2O_3.

Les mélanges étudiés ici ont une composition stœchiométrique correspondant à la réaction :

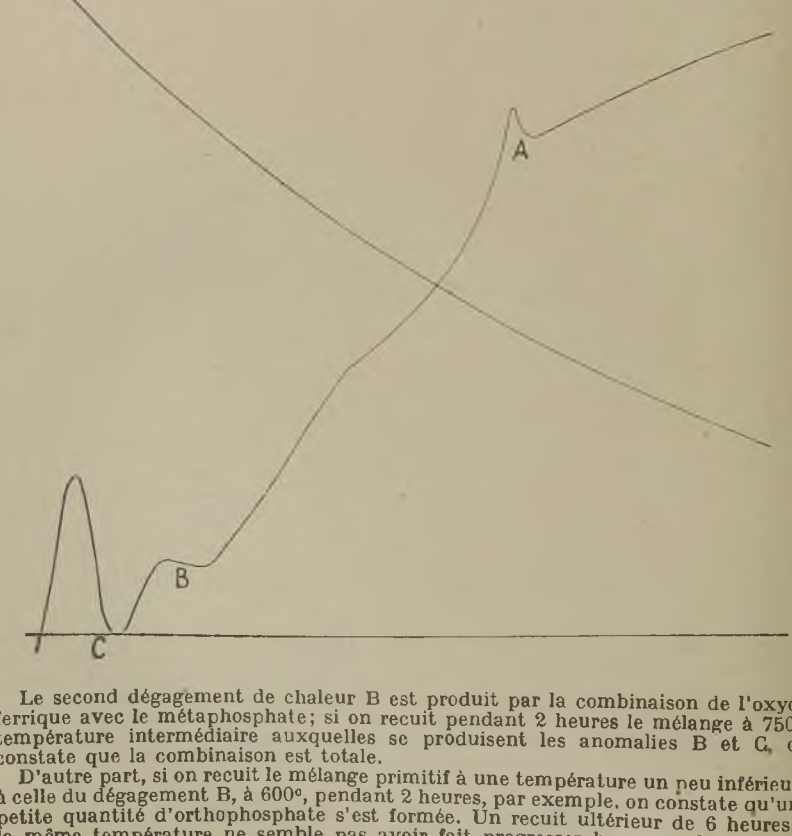
$$(PO_3)_3Fe + Fe_2O_3 = 3\,PO_4Fe$$

Ils sont réalisés de la façon suivante. Lorsque l'on chauffe progressivement le métaphosphate, on ne constate aucun phénomène thermique notable. Les consti-

tuants sont pesés avec précision et broyés soigneusement au mortier d'agate. Ils sont ensuite mêlés dans un flacon, animé d'un lent mouvement de rotation autour d'un axe perpendiculaire à sa hauteur, de façon à obtenir un mélange aussi homogène que possible.

Le diagramme n° 5 (fig. 4) est obtenu avec 4,6 g d'un mélange contenant l'oxyde ferrique n° 2, précipité, lavé à 100° et partiellement cristallisé. On remarque un premier dégagement de chaleur assez brusque A à 410°, puis un autre plus étalé B à 720° (déviation : 21 mm). et enfin un troisième plus important C à 860° (déviation : 85 mm). L'examen aux rayons X des produits obtenus après ces dégagements de chaleur successifs montre que le premier A est dû à la seule cristallisation de Fe_2O_3 (à 410°, au lieu de 310° lorsque l'oxyde est pur). Après le deuxième dégagement de chaleur B, le produit obtenu est de l'orthophosphate ferrique contenant un peu de sesquioxyde cristallisé. Après le troisième dégagement de chaleur C, on trouve de l'orthophosphate pur cristallisé (cliché n° IV).

Fig 4 _ Courbe 5.



Le second dégagement de chaleur B est produit par la combinaison de l'oxyde ferrique avec le métaphosphate; si on recuit pendant 2 heures le mélange à 750° température intermédiaire auxquelles se produisent les anomalies B et C, on constate que la combinaison est totale.

D'autre part, si on recuit le mélange primitif à une température un peu inférieure à celle du dégagement B, à 600°, pendant 2 heures, par exemple, on constate qu'une petite quantité d'orthophosphate s'est formée. Un recuit ultérieur de 6 heures à la même température ne semble pas avoir fait progresser beaucoup la réaction.

La combinaison commence donc avant le début du second dégagement de chaleur B mais reste très incomplète; sa vitesse s'accroît beaucoup vers 650°-700°. La réaction se ralentit bientôt et les dernières fractions restantes, d'ailleurs peu importantes, ne se combinent que lentement.

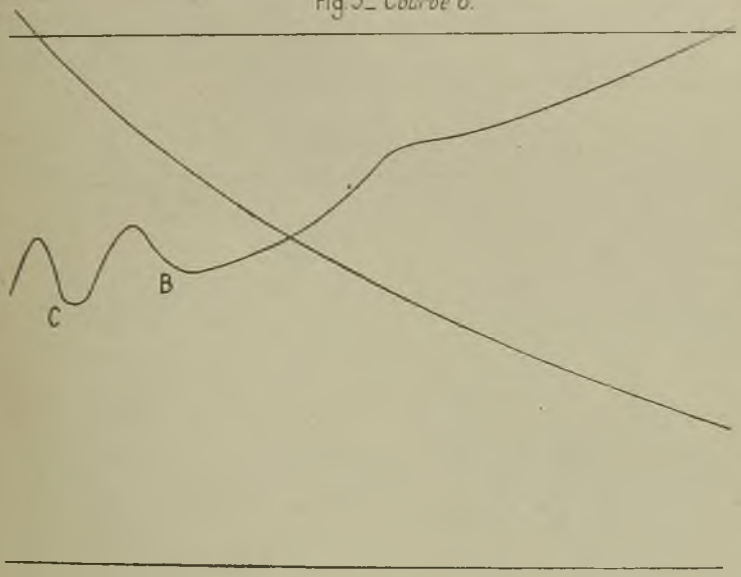
Le troisième dégagement de chaleur C se produisant lorsque la combinaison est quasi totale, c'est-à-dire au moment où le creuset ne contient plus guère que de

l'orthophosphate, ne peut être attribué qu'à celui-ci. Il correspond à une transformation irréversible; celle-ci ne se reproduit pas lors des échauffements ultérieurs. Cette dernière transformation est donc tout à fait comparable à celle que j'ai déjà constatée lors du chauffage d'un oxyde ferrique cristallisé avec incandescence, et non recuit; comme cette dernière, elle n'a aucune influence sur le cliché de rayons X qui est toujours le même avant et après cette transformation.

Les deux derniers dégagements de chaleur B et C se retrouvent constamment dans la combinaison de l'oxyde ferrique avec le métaphosphate, mais le rapport entre les deux dégagements de chaleur varie avec la façon dont a été préparé l'oxyde ferrique.

La courbe 6 (fig. 5) est obtenue avec un mélange de mêmes proportions mais réalisée avec l'oxyde n° 5 (provenant de la calcination de l'oxalate ferrique); les deux dégagements B et C se produisent respectivement à 650° et 810°; ils sont sensiblement d'égale importance.

Fig. 5. — *Courbe 6.*



Le microscope montre dans le mélange primitif de couleur rouge les cristaux brisés de métaphosphate enrobés dans les grains très fins d'oxyde ferrique. Après le dégagement B, les grains rouges ont presque complètement disparu et les cristaux, devenus translucides, apparaissent dégagés comme s'ils avaient absorbé l'oxyde ferrique. Après le dégagement C, on n'aperçoit plus qu'une masse de petits cristaux blancs de PO_4Fe, avec, çà et là, des noyaux isolés d'oxyde ferrique rouge foncé. Les cristaux de métaphosphate, transformés en orthophosphate après la réaction B, par absorption d'oxyde ferrique, ont conservé leur forme malgré le changement de structure révélé par les clichés de rayons X (pseudomorphose); l'anomalie C correspondrait à la pulvérisation spontanée de ces cristaux comme l'indiquent les examens microscopiques; de telles ruptures sont capables, en effet, de provoquer des dégagements de chaleur (6).

Interprétation.

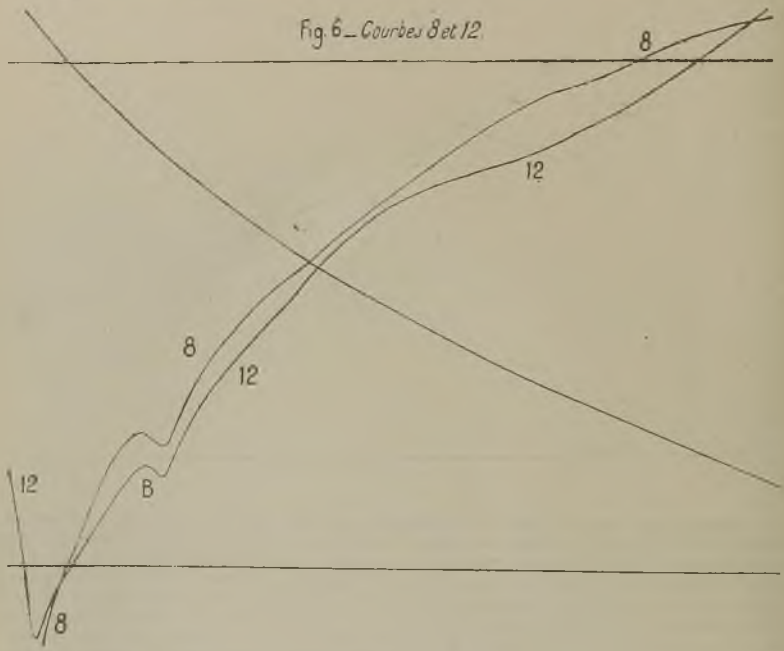
Le dégagement de chaleur B est produit par la réaction mais, en réalité, celle-ci commence avec lenteur à une température un peu inférieure. La réaction s'accélère vers 700° et la presque totalité de l'oxyde se forme alors; à ce moment, le microscope montre que la masse des cristaux d'orthophosphate contient des noyaux isolés d'oxyde ferrique : ce sont les plus gros grains d'oxyde qui n'ont pas encore réagi; un recuit assez prolongé est nécessaire pour achever la réaction.

Tous ces phénomènes dépendent des effets de diffusion et voici comment on peut les interpréter.

La réaction débute à la surface des grains car la diffusion est alors très lente puis, la température s'élevant, la vitesse de diffusion s'accroît d'autant plus que l'échauffement produit *localement* par la combinaison contribue à accélérer le phénomène; bientôt, seuls subsistent les plus gros grains d'oxyde ferrique. A ce moment, la quantité de substance réagissante ayant beaucoup diminué, la chaleur dégagée devient très faible et un recuit prolongé est nécessaire pour que la diffusion des dernières portions se produisent. Dans ces conditions, le *phénomène thermique global* doit affecter sensiblement l'allure d'une courbe en cloche; c'est ce que l'on constate sur les enregistrements.

Point de transformation réversible de l'orthophosphate.

L'orthophosphate ayant donné l'anomalie thermique irréversible C'est stabilisé; si on le soumet à l'analyse différentielle, on obtient la courbe 8 (fig. 6). Cette courbe est régulière, à l'exception d'une faible transformation exothermique à 700° (B); cette transformation est *réversible* et se retrouve par la suite toutes les fois que l'on répète cette expérience avec le même échantillon.



C. — *Étude de la combinaison $2(PO_3)_3Fe + Fe_2O_3$*

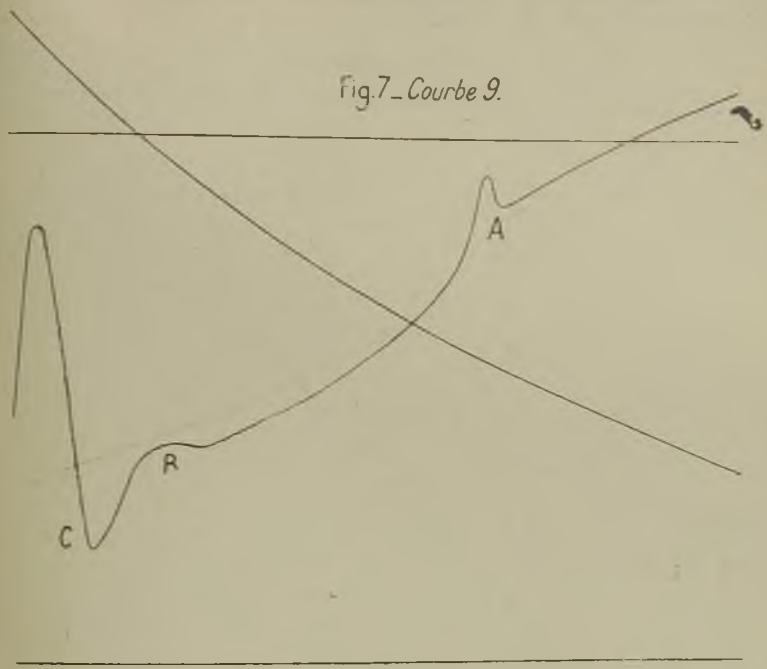
J'ai étudié les réactions qui prennent naissance dans des mélanges plus riches en P_2O_5; les mélanges étudiés ici ont une composition correspondant à la réaction :

$$2(PO_3)_3Fe + Fe_2O_3 = (P_2O_7)_3Fe_4$$

conduisant au pyrophosphate.

La courbe n° 9 (fig. 7) est relative à un mélange réalisé avec l'oxyde ferrique n° 2 (précipité et lavé à 100°). On remarque un premier dégagement de chaleur A donnant un maximum assez faible mais aigu à 430°, puis, à 730°, un second dégagement B figuré par une courbe arrondie, et enfin un troisième très important et dessinant une pointe accentuée, à 820° (C).

Si l'on examine aux rayons X les produits obtenus après chacun de ces dégagements, on constate que le premier correspond à la seule cristallisation de l'oxyde ferrique (la cristallisation de l'oxyde n° 2 pur, se produit à 310°); le second donne



un mélange contenant surtout de l'orthophosphate ferrique mêlé d'un peu de pyrophosphate, de métaphosphate et d'oxyde non combiné; enfin, le dernier et important dégagement correspond à la formation d'un produit grisâtre, très fritté, en partie vitreux, contenant du pyrophosphate ferrique, mélangé d'une certaine quantité d'orthophosphate. Ce produit a été chauffé à plus de 930°; c'est ce qui a produit sa dévitrification partielle car, si on le recuit 2 heures à 905°, la partie vitreuse disparaît ainsi que l'orthophosphate restant, et on obtient du pyrophosphate ferrique bien cristallisé. Ce pyrophosphate chauffé au-dessus de 910°, se vitrifie en grande partie et, à 935°, se ramollit au point d'être presque fondu.

Si l'on recommence cette expérience avec un autre oxyde de fer, par exemple l'oxyde n° 5 provenant de la calcination d'un oxalate, on retrouve les mêmes dégagements de chaleur à l'exclusion du premier, puisque cet oxyde est déjà cristallisé.

La réaction qui se produit vers 700° est la même que celle que nous avons rencontrée dans l'étude de la réaction $(PO_3)_3Fe + Fe_2O_3$.

Elle produit de l'orthophosphate qui réagit ensuite vers 820° sur le métaphosphate restant pour donner du pyrophosphate. Si ce processus est exact, l'orthophosphate doit réagir séparément sur le métaphosphate pour donner du pyrophosphate; la courbe n° 10 (fig. 8) est relative à la réaction :

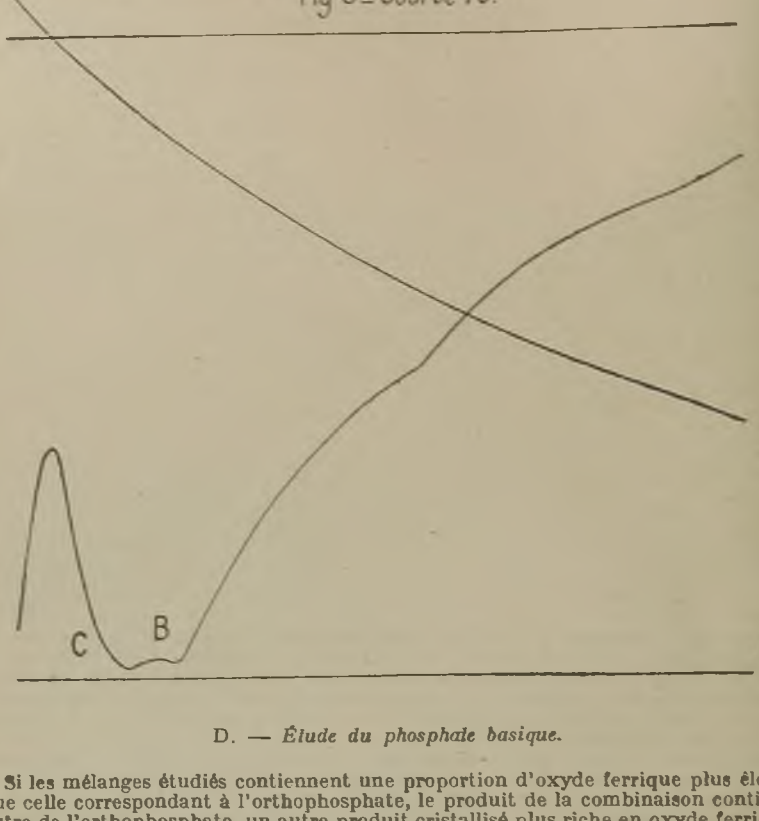
$$3\,PO_4Fe + (PO_3)Fe = (P_2O_7)_3Fe_4$$

L'orthophosphate employé ici est obtenu par la combinaison directe de l'oxyde ferrique avec le métaphosphate. Le mélange est réalisé avec les précautions habituelles.

La courbe montre un premier et léger dégagement de chaleur (B) accompagnant la transformation réversible de l'orthophosphate à 700°, puis, à 830°, un second dégagement (C) beaucoup plus important, dessinant une pointe accentuée et qui correspond à la réaction ci-dessus. Le résultat de la combinaison est identique à celui que nous avons obtenu par la réaction de l'oxyde de fer sur le métaphosphate (courbe n° 9).

En résumé, le métaphosphate ferrique se combine avec l'oxyde ferrique vers 700° pour donner de l'orthophosphate ferrique; cet orthophosphate réagit à son tour sur l'excès de métaphosphate vers 830° pour donner du pyrophosphate ferrique. Ce pyrophosphate est fritté et en partie vitreux; on améliore beaucoup son état cristallin par un recuit à 905°.

Fig 8 _ Courbe 10.



D. — *Étude du phosphate basique.*

Si les mélanges étudiés contiennent une proportion d'oxyde ferrique plus élevée que celle correspondant à l'orthophosphate, le produit de la combinaison contient, outre de l'orthophosphate, un autre produit cristallisé plus riche en oxyde ferrique.

J'ai étudié par analyse thermique différentielle un mélange d'orthophosphate ferrique et de sesquioxyde, correspondant à la réaction signalée par Wentrup.

$$2\,PO_4Fe + Fe_2O_3 = P_2O_{11}Fe_4 = P_2O_5,\ 2\,Fe_2O_3$$

La courbe obtenue présente un premier et léger dégagement de chaleur accompagnant la transformation réversible de l'orthophosphate à 700°; un prélèvement effectué après ce dégagement permet de constater qu'il n'y a pas eu de combinaison. A 900°, se produit un second dégagement plus important que le précédent. L'examen aux rayons X du produit résultant révèle l'existence d'un spectre nouveau (n° VI) superposé à celui de l'orthophosphate (n° IV); le phosphate basique est donc plus riche en oxyde ferrique que l'indique la formule P_2O_5, 2 Fe_2O_3.

Le chauffage, à 1030°, d'un mélange dont la composition correspond à la réaction :

$$PO_4Fe + Fe_2O_3 = PO_7Fe_3 = 1/2\,[P_2O_5,\ 3\,Fe_2O_3]$$

donne une masse frittée qui, broyée, présente l'aspect d'une poudre brun jaunâtre. Le diagramme aux rayons X montre, à côté des raies du phosphate basique, observées précédemment, un certain nombre de raies faibles qu'il est facile d'attribuer à Fe_2O_3.

Un chauffage ultérieur à 1060° donne un produit fondu que les rayons X montrent en grande partie vitrifié; il donne au surplus les raies de diffraction de l'oxyde

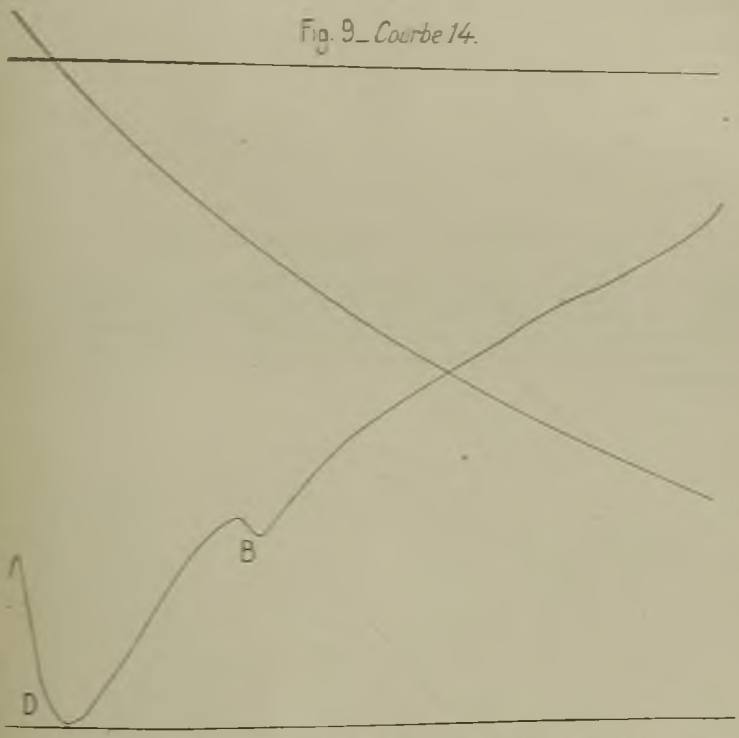
ferrique et celles du phosphate basique. La formule du phosphate basique est donc intermédiaire entre P_2O_5, 2 Fe_2O_3 et P_2O_5, 3 Fe_2O_3. L'étude de la susceptibilité magnétique m'a conduit à attribuer à ce phosphate la formule 3 P_2O_5, 7 Fe_2O_3 ou $P_2O_{15}Fe_7$.

La [illegible] fig. 9) est relative à cette dernière réaction :

$$8\,PO_4Fe + 2\,Fe_2O_3 = P_2O_{15}Fe_7$$

On y remarque la transformation réversible de PO_4Fe à 700° (B), puis la combinaison à partir de 900° (D).

Fig. 9 — Courbe 14.



L'examen du produit obtenu montre qu'il reste de petites quantités de PO_4Fe et d'oxyde ferrique non combinés : la combinaison est incomplète; cela est vraisemblablement dû à l'affaiblissement de l'activité chimique de l'oxyde ferrique calciné à température élevée. Si on poursuit le chauffage pour essayer d'achever la combinaison, le produit fond, se vitrifie et se décompose en majeure partie avec perte d'oxygène.

E. — *Etude de la déshydratation et de la cristallisation de l'orthophosphate précipité.*

Préparation de l'orthophosphate précipité. — Après divers essais, il m'a paru que le moyen le plus sûr pour précipiter l'orthophosphate hydraté était celui qu'ont indiqué L. Cloutier et P. Jolibois (7). Ces auteurs ont observé en effet que le rapport $\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5}$ dans le précipité reste voisin de 1, qu'il s'agisse au départ d'une solution de phosphate mono ou disodique.

Voici la méthode que j'ai déduite de leurs expériences : on prépare deux solutions, une d'acide phosphorique à 0, mol. 025 au litre et une de sel ferrique à 0, mol. 0165 au litre. La solution phosphorique contient 17,9 g de PO_4Na_2H, 12 OH_2 ou 7,8 g de PO_4NaH_2 ou un mélange des deux dans 1 litre d'eau. La solution fer-

rique contient 15,9 g au litre d'alun ferrique amoniacal. On verse simultanément 1 litre de chaque solution dans un ballon où un courant d'air maintient une vive agitation. Il faut quelques instants pour que la précipitation soit complète; on laisse en contact 1 heure en agitant. Après un repos de plusieurs heures, on décante, on essore, on lave modérément pour éviter l'hydrolyse et on sèche à 105°. On obtient une poudre blanche jaunâtre complètement amorphe aux rayons X.

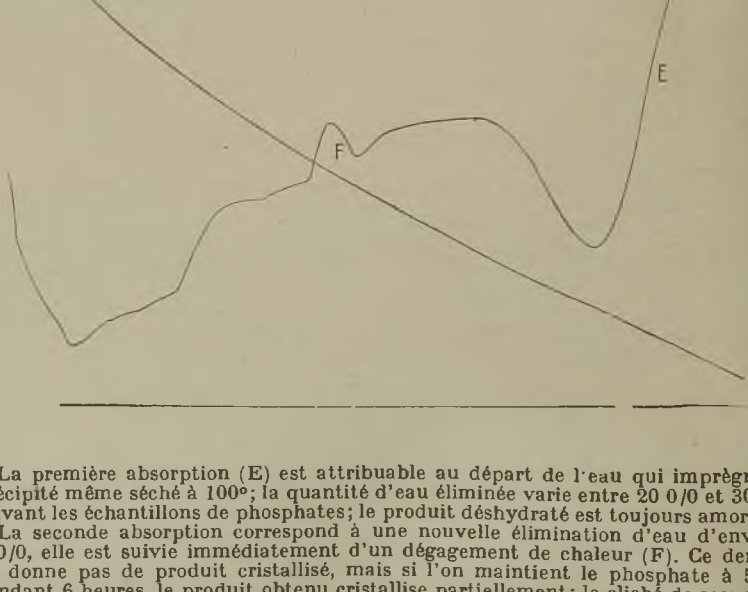
Analyse. — Le phosphate est dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant. L'anhydride phosphorique est dosé sur une portion par le réactif molybdique après élimination des ions chlore. Le fer est dosé sur une portion par la méthode Margueritte.

Résultats :

	1re préparation	2e préparation
P_2O_5	0,388	0,346
Fe_2O_3	0,428	0,387
H_2O	0,187	0,263
	1,003	0,996
Rapport $\frac{\text{Masse de } Fe_2O_3}{\text{Masse de } P_2O_5}$ =	1,10	1,12
Rapport théorique	1,12	

Déshydratation de l'orthophosphate précipité :

La courbe 11 (fig. 10) donnée par l'analyse thermochimique du produit précipité montre une importante absorption de chaleur (E) terminée vers 200°. A 485°, on note un dégagement modéré (F) précédé d'un léger refroidissement. Vers 650°, un refroidissement non suivi d'un réchauffement équivalent provoque un décalage de la courbe. Enfin, vers 900°, un autre décalage correspond à un important échauffement.



La première absorption (E) est attribuable au départ de l'eau qui imprègne le précipité même séché à 100°; la quantité d'eau éliminée varie entre 20 0/0 et 30 0/0 suivant les échantillons de phosphates; le produit déshydraté est toujours amorphe.

La seconde absorption correspond à une nouvelle élimination d'eau d'environ 2 0/0, elle est suivie immédiatement d'un dégagement de chaleur (F). Ce dernier ne donne pas de produit cristallisé, mais si l'on maintient le phosphate à 525°, pendant 6 heures, le produit obtenu cristallise partiellement; le cliché de rayons X observé alors (n° V) est totalement différent de celui de l'orthophosphate cristallisé (n° IV). Si l'on prolonge le recuit à 525°, ce spectre laisse progressivement la place au spectre habituel de l'orthophosphate hexagonal (n° IV). La première

forme cristalline est donc instable et, après 20 heures de chauffage, la cristallisation de la seconde forme est complète.

Les deux accidents signalés à 625° et 900° n'accompagnent aucune réaction chimique; le premier se produit au moment de la cristallisation rapide du phosphate hexagonal, cristallisation qui s'accompagne d'une augmentation importante de la densité apparente, qui est plus que triplée. Le refroidissement observé est attribuable à un mauvais contact de la substance avec le couple différentiel dû au tassement de la masse. Le deuxième accident marque le début du frittage qui provoque un nouveau tassement de la substance; le phosphate qui était blanc-crème devient noir et vitreux; sa cristallisation n'en est pas modifiée, même si le chauffage a dépassé 1000°.

Lorsque l'orthophosphate a été recuit suffisamment, par exemple par un chauffage de 3 heures à 750°, il est parfaitement cristallisé. Si on le soumet alors à l'analyse thermique différentielle, on obtient la courbe 12 de la figure 6. Cette courbe est identique à la courbe 8, à l'exception du frittage qui se produit ici à 920°.

On remarque que, lorsque l'orthophosphate a été préparé par voie sèche, le frittage se produit seulement à une température plus élevée. Il est vraisemblable que la présence d'impuretés favorise cette transformation, les phosphates précipités ne pouvant être complètement lavés, car ils s'hydrolysent très facilement. A cette réserve près, le phosphate obtenu par calcination de l'orthophosphate précipité est bien identique à celui résultant de la combinaison du métaphosphate avec l'oxyde ferrique.

En résumé : le chauffage de l'orthophosphate précipité, lequel est amorphe, provoque d'abord une déshydratation puis, à 485°, une transformation exothermique à la suite de laquelle le phosphate commence à cristalliser; il cristallise d'abord sous une première forme, qui, instable, se transforme rapidement en orthophosphate hexagonal. La vitesse de cristallisation, d'abord faible au voisinage du point de transformation, croît rapidement lorsque la température s'élève et devient importante vers 700°.

F. — *Déshydratation et cristallisation du pyrophosphate précipité.*

Préparation du pyrophosphate précipité. — Il n'existe pas dans la littérature de méthode de précipitation permettant d'obtenir à coup sûr du pyrophosphate, et cela se comprend si on observe avec S. R. Carter et H. H. Hartshorne (2) qu'à 70°, le système P_2O_5, Fe_2O_3, OH_2 ne dépose aucun corps ayant la composition du pyrophosphate.

La méthode de préparation que j'ai adoptée est analogue à celle décrite par Millot (8) (100 cm³ d'acide PO_4H_3 (D = 1,45) sont chauffés vers 100°, j'y ajoute peu à peu 12,5 g d'oxyde ferrique pur de « l'oxalate »; j'agite de temps en temps. Lorsque la dissolution est complète, je ramène au volume primitif en ajoutant de l'eau distillée; le liquide obtenu est rose. J'ajoute à ce liquide un litre d'eau bouillante et je laisse 10 minutes à l'ébullition. Le précipité décanté est filtré, lavé une fois à l'eau chaude, trois fois à eau froide et séché à 105°. La poudre blanche obtenue a une composition voisine de 3 P_2O_5, Fe_2O_3, O_2H_2; elle est parfaitement amorphe et d'aspect colloïdal.

Analyse. — Même méthode que pour l'analyse de l'orthophosphate.

Résultats :

	1re préparation	2e préparation
P_2O_5	0,471	0,455
Fe_2O_3	0,376	0,337
H_2O	0,157	0,197
	1,004	0,989
Rapport $\frac{\text{Masse de } Fe_2O_3}{\text{Masse de } P_2O_5}$ =	0,80	0,74
Rapport théorique	0,75	

Déshydratation du pyrophosphate précipité :

La courbe 13 (fig. 11), obtenue au cours du chauffage d'un pyrophosphate précipité, montre une absorption de chaleur (E) due à la déshydratation qui se termine vers 250°; un dégagement de chaleur (G) commence à 520°, il se prolonge en dessinant une sorte de trapèze, puis se termine à 710°, température où se produit un dégagement de chaleur important (H), représenté par une pointe accentuée. L'examen aux rayons X des échantillons prélevés après chacune de ces transformations montre :

1° Que le produit de déshydratation du pyrophosphate précipité est tout d'abord amorphe;

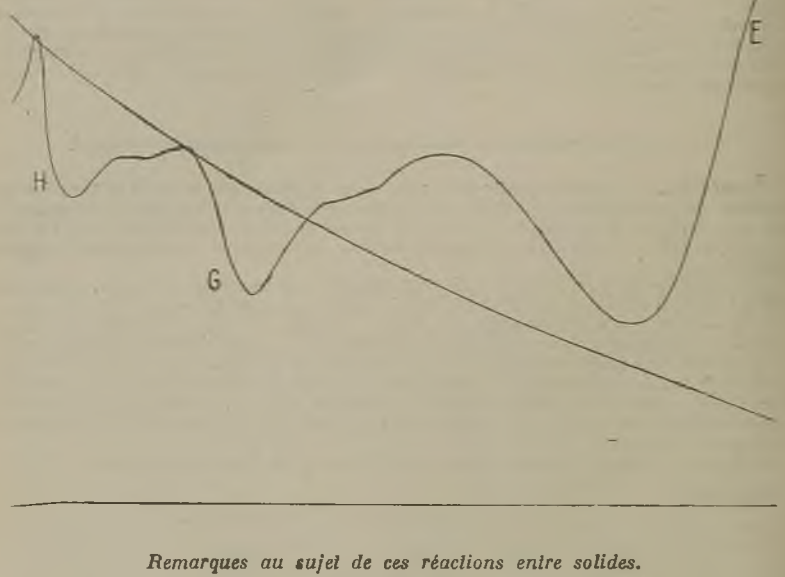
2° Qu'il se transforme ensuite, avec un premier dégagement de chaleur (G), en une substance renfermant surtout de l'orthophosphate hexagonal mêlé d'un peu de pyrophosphate cristallisé : il y a vraisemblablement du métaphosphate dissous dans l'un des constituants;

3° Que l'orthophosphate réagit sur le reste de la substance avec un dégagement de chaleur (H) pour donner un pyrophosphate bien cristallisé.

En résumé, le chauffage du pyrophosphate précipité, lequel est amorphe, provoque d'abord une déshydratation puis, à 520°, une transformation exothermique qui donne une substance contenant surtout de l'orthophosphate cristallisé; à 710°, cette substance se transforme en pyrophosphate cristallisé avec un nouveau dégagement de chaleur.

Il est à remarquer que, comme dans la combinaison $2(PO_4)_3Fe + Fe_2O_3$, il se forme d'abord de l'orthophosphate qui réagit ensuite pour donner du pyrophosphate à une température plus élevée.

Fig. 11 _ *Courbe 13*



Remarques au sujet de ces réactions entre solides.

Toutes les réactions étudiées plus haut appartiennent à la catégorie des « réactions entre solides », les substances traitées n'étant jamais véritablement fondues; dans le seul cas où la fusion du mélange a été obtenue, le produit s'est partiellement décomposé (phosphate basique). Dans une étude générale des réactions entre solides, R. Perrin (9) note les principaux facteurs qui agissent sur ces réactions :

L'*élévation de température* augmente naturellement beaucoup les vitesses de réaction; on le constate ici à propos de la cristallisation de l'orthophosphate; la croissance des cristaux, extrêmement lente au voisinage du point de transformation (600°), devient rapide vers la température de 700°.

La pression, si elle n'atteint pas une valeur élevée, ne semble pas avoir d'ordinaire une grosse influence. Comme je l'ai constaté également dans ce travail, la vitesse et le « fini » des réactions ne semblent pas sensiblement modifiés, que les mélanges réagissants soient légèrement tassés ou fortement comprimés à la main.

Le mode de préparation des *corps réagissants* a, en général, une grande importance. J. A. Hedwall (10) remarque que la réactivité d'une substance est d'autant

plus grande qu'elle a été préparée à plus basse température. Le fait se vérifie ici pour la formation du pyrophosphate; j'ai constaté en effet une différence de plus de 100° entre la température de formation du pyrophosphate, selon qu'on le prépare à partir de composés précipités ou de composés obtenus par voie sèche.

De même, la préparation de l'ortho et du pyrophosphate s'effectue à des températures inférieures à 800°, lorsque la combinaison se produit entre des constituants provenant de l'évaporation de solutions d'alun ferrique ammoniacal et de phosphate d'ammonium préalablement mélangées (chap. V); par contre, il faut atteindre 830° et 840°, lorsque ces constituants sont de l'oxyde ferrique et du métaphosphate, obtenus par voie sèche.

Nous avons vu de même que le sesquioxyde de fer précipité à froid se combine complètement à l'anhydride phosphorique; la combinaison est incomplète pour un oxyde précipité à chaud, elle est nulle pour un oxyde cristallisé par chauffage.

Par contre, la température de recuit du sesquioxyde ferrique ne semble pas avoir d'influence bien nette sur la température de combinaison de Fe_2O_3 avec le métaphosphate ferrique. Les écarts constatés pourraient plutôt provenir de la qualité du contact, c'est-à-dire de la perfection du mélange au cours du broyage entre des substances dont la dureté est très variable : les oxydes amorphes sont en effet plus durs que les oxydes cristallisés à basse température, lesquels sont d'autant plus durs et plus denses qu'ils sont calcinés à température plus élevée. On constate que les températures de réaction varient dans le même sens. Il est à noter également que les oxydes recuits à température élevée (supérieure à 800°) se combinent de moins en moins complètement en dépit de la prolongation du chauffage.

Forestier et R. Lille (11) ont souligné que la présence d'un point de transformation polymorphique ou d'un point de Curie favorise les réactions entre solides. Nous remarquons en effet que la réaction de formation de l'orthophosphate, entre 650° et 780°, est voisine du point de Curie de Fe_2O_3 (672°).

Au sujet du mécanisme de ces réactions, on peut faire les remarques suivantes :

Dans les réactions entre solides, toutes les possibilités de combinaisons dépendent de la qualité des contacts et trois facteurs peuvent intervenir pour rendre possibles et pour faciliter ces réactions : l'eau adsorbée, la tension de vapeur, la diffusion.

Pour les réactions se produisant à la température ordinaire ou bien à température peu élevée, la présence d'eau adsorbée ou d'une tension de vapeur est indispensable pour que la réaction se produise. Taradoire a étudié de très près (12) le rôle de l'eau dans un très grand nombre de réactions se produisant entre solides à la température ordinaire; ce rôle est surtout celui d'un facteur ionisant. Dans ce cas, les réactions sont identiques à celles qui se produisent en solution. D'après le même auteur, il est nécessaire que l'un des constituants possède une tension de vapeur pour que se produisent d'autres réactions où l'eau n'a pas d'influence. (Exemple : $Cl_2Hg + 2\ IK = I_2Hg + 2\ ClK$.)

Ces deux facteurs peuvent intervenir aussi dans des réactions se produisant à température plus élevée, par exemple lorsque le zinc agit à chaud sur le cuivre (action des vapeurs de zinc, J. Bernal) (13); dans ce cas, la réaction progresse évidemment avec l'élévation de température.

Aucun des corps dont je me suis occupé, P_2O_5 mis à part, n'a de tension de vapeur suffisante pour expliquer facilement les faits constatés; ceux-ci peuvent se ramener à deux cas :

1er cas : réaction brutale : P_2O_5 et Fe_2O_3.

2e cas : réactions progressives.

Dans tous les cas, l'élévation de température jouant un rôle important et la propagation de la chaleur dans des milieux pulvérulents étant assez lente, il faut tenir compte du fait que les phénomènes se produisent sans dispersion de chaleur.

1er cas : *Combinaison de Fe_2O_3 et de P_2O_5.*

La combinaison de Fe_2O_3 et de P_2O_5, qui se produit à température relativement basse, peut être influencée par les petites quantités d'eau qui subsistent dans l'oxyde ferrique, même desséché à poids constant. L'oxyde ferrique étant amorphe et colloïdal, sa dessication ne peut être parfaite : au contact de l'anhydride phosphorique, il doit se former une certaine quantité d'acide métaphosphorique qui interviendrait dans la réaction.

En outre, la dilution de l'oxyde ferrique dans une substance, même inerte, augmente la capacité calorifique de la masse. ce qui ralentit la propagation de la chaleur produite par la cristallisation. Les échauffements locaux étant moins importants, la vitesse de cristallisation est plus faible; on s'explique ainsi le retard toujours observé avec lequel cette cristallisation se produit lorsqu'on mélange l'oxyde ferrique avec une autre substance.

Au moment où l'oxyde cristallise, l'eau adsorbée est brusquement libérée; elle forme avec P_2O_5 de l'acide métaphosphorique qui réagit (au-dessus de 250°, on a vu que l'acide métaphosphorique se combine à l'oxyde ferrique pour donner du métaphosphate). Le métaphosphate formé étant anhydre et cristallisé, l'eau qui

est intervenue se trouve à nouveau libérée, et le même phénomène se reproduit jusqu'à ce que tout l'oxyde soit combiné.

Cette réaction est tout à fait comparable à celles qu'a étudiées Taradoire et présente les mêmes caractères : l'eau est indispensable (l'oxyde cristallisé qui ne contient pas d'eau adsorbée ne réagit pas), le produit de la réaction est identique à celui obtenu par voie humide dans les mêmes conditions de température.

2e cas : *Réactions progressives* :

(oxyde ferrique — métaphosphate.
métaphosphate — orthophosphate.
oxyde ferrique — orthophosphate).

Ces réactions se produisent à température plus élevée, la diffusion entre solides doit jouer le rôle principal.

Ces réactions ont des caractères communs : la combinaison est étalée le long de l'échelle des températures; elle commence avec lenteur, puis elle s'accélère vers une température déterminée et caractéristique; enfin, elle se ralentit et ne peut s'achever que grâce à un recuit prolongé, par exemple :

$$(PO_3)_3Fe + Fe_2O_3 = 3PO_4Fe \qquad (PO_3)_3Fe + 3PO_4Fe = (P_2O_7)_3Fe_4$$

J'ai exposé à propos de la formation de PO_4Fe comment on peut expliquer, au moyen des phénomènes de diffusion mutuels entre des grains de grosseurs variées, l'allure de courbe en cloche de la vitesse de réaction : la combinaison débute à la surface des grains mais elle est alors nécessairement très incomplète, puis, la température s'élevant, la vitesse de diffusion augmente; la chaleur dégagée localement par la réaction accélère encore le phénomène et, bientôt, presque tous les grains ont réagi. A ce moment, la réaction étant très faible et un recuit prolongé est nécessaire pour combiner les grains restants qui sont évidemment les plus gros.

(1) P. Cameron et J. M. Bell, *Chemistry*, 1907, **11**, 365. — (2) S. R. Carter et H. Hartshorne, *Chem. Soc.*, 1923, **123**, 2223. — (3) P. Brasseur, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 2. — (4) V. Caglioti, *Atti. Ac. Lincei*, 1935, **22**, 146. — (5) H. Wentrup, Thèse Berlin, novembre 1934. — (6) Tournay, Thèse Paris, 1939. Vromant et Cie, Bruxelles. — (7) L. Cloutier et P. Jolibois, *C. R.*, 1932, **195**, 1028; *Ann. de Chimie*, 1933, **19**, 55. — (8) Millot, *Bull. Soc.*, 1874, **22**, 243. — (9) Perrin, Conférence, centre de perfectionnement technique, fascicule 326, 1937. — (10) J. A. Hedwall, *Z. Angew. Chem. Neue Folge*, 1936, **49**, 875. — (11) H. Forestier et P. Lille, *C. R.*, 1928, **204**, 265; **205**, 848. — (12) Taradoire, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 866; 1940, **7**, 720. — (13) J. D. Bernal, *Trans. Faraday. Soc.*, 1938, **31**, 834.

N° 65. — Recherches chimiques dans la série des antivitamines K; par C. MENTZER P. MEUNIER, J. LECOCQ et Mlle D. BILLET. (26.10.44.)

Dans les précédentes communications, deux d'entre nous ont décrit la synthèse de plusieurs dérivés du noyau chromane préparés en vue d'établir les rapports entre leur structure chimique et leur activité antivitaminique K (1). Ces recherches sont encore en pleine évolution et ont suscité également un certain nombre de travaux dans plusieurs laboratoires étrangers. D'après Jansen et Jensen (2), il apparaît que la propriété antivitaminique K est liée spécifiquement à la molécule de méthylène-3.3'-*bis*-hydroxy-4.4'-coumarine (1). Les autres substances dérivées du noyau pyrone et ressemblant plus ou moins à I se sont révélées entièrement inactives (*).

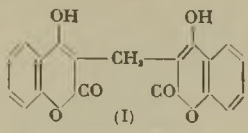
Entre temps, nous avons trouvé nous-mêmes quelques dérivés doués d'une notable activité antivitaminique K, ce qui prouve que la spécificité d'action invoquée en faveur de I est moins grande que ne le pensaient Jansen et Jensen.

Voici les faits qui nous ont guidés dans nos recherches : Stahmann, Huebner et Link (3) ont montré qu'en méthylant les deux OH énoliques de I l'activité disparaît. Nous avons donc maintenu les groupements oxhydriles, responsables des propriétés physiologiques, dans toutes les molécules nouvelles dont nous avons fait la synthèse. L'estérification partielle de ces groupements ne change pas l'action physiologique de I : ainsi le dérivé monoacétylé, monopropionylé et monobutyrilé de I ont été préparés. Les deux premiers sont aussi actifs que I, le troisième l'est un peu moins. Par contre, les dérivés diacétylés, dipropionylés et dibutyrilés sont tous les trois dépourvus de propriétés antivitaminiques K. Il faut donc qu'une fonction énolique au moins soit libre.

Un autre fait dont nous avons tenu compte est l'inactivité des dérivés de I amputés de deux noyaux benzéniques (2). Nous avons donc respecté la structure

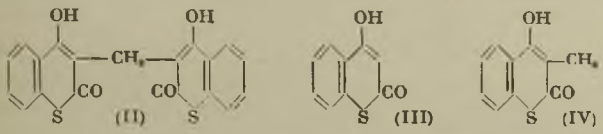
(*) Seule l'éthylidène 3.3'-bis-hydroxy-4.4'-coumarine est capable d'abaisser légèrement le taux de prothrombine sanguin.

tétracyclique telle qu'elle existe dans la molécule de méthylène-3.3'-*bis*-hydroxy-4.4'-coumarine (I) elle-même.



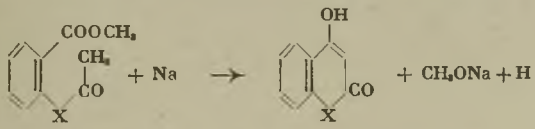
Voici maintenant la description du mode d'obtention des principales substances nouvelles dont la synthèse a été tentée à la suite des considérations précédentes.

A. — *Méthylène-3.3'-bis-dihydroxy-4.4'-thio-1-coumarine* (II).



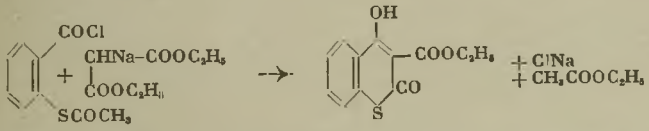
Comme le montre sa formule, ce corps résulte du remplacement des deux oxygènes pyroniques de I par deux atomes de soufre, et peut être considéré comme un isostère de I. Nous l'avons préparé par action du formol sur la thio-1-hydroxy-4-coumarine (III), substance jusqu'ici inconnue, dont la synthèse a été très laborieuse.

Nous voulions d'abord la réaliser par cyclisation au moyen de sodium métallique de l'acétyl-thio-salicylate de méthyle, conformément à l'équation générale suivante :



Malheureusement, cette réaction, qui par ailleurs donne d'excellents résultats quand X correspond à un groupement -NH (Camps) (4) ou à un atome d'oxygène (Pauly et Lockemann (5), Mentzer et Meunier (1), ne se laisse pas généraliser au cas où X est un atome de soufre. La méthyl-3, hydroxy-4-thio-1-coumarine (IV) a cependant pu être obtenue grâce à ce procédé, mais avec un rendement extrêmement faible.

Nous sommes enfin arrivés au but cherché en utilisant une technique dérivant de la synthèse de l'acide benzotétronique selon Anschutz (6). Elle consiste à condenser le chlorure de l'acide acétyl-thio-salicylique avec le malonate d'éthyle sodé conformément à la réaction :

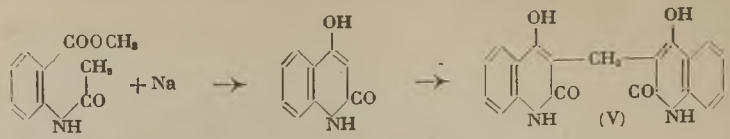


De cette façon, nous avons obtenu le thio-1-hydroxy-4-coumarine-carbonate d'éthyle-3 qui, sans purification préalable, a été décarboxylé en thio-1-hydroxy-4-coumarine. L'action du formol sur ce dernier dérivé se fait en solution aqueuse à 100°. Le corps II ainsi obtenu a été également transformé en son dérivé dipropionylé par action de l'anhydride propionique bouillant.

B. — *Méthylène-3.3'*-bis-*tétrahydroxy-2.2'-4.4'-quinoléine* (V).

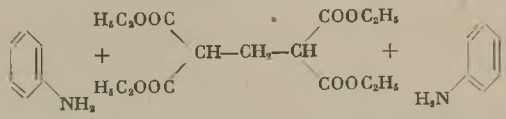
Semblable de par sa configuration spatiale à l'antivitamine K (I), cette substance n'est pourtant pas un dérivé coumarinique, mais doit être classée dans le groupe des oxy-quinoléines. La préparation, relativement facile, a été effectuée en partant de l'acétyl-anthranilate de méthyle, que nous avons cyclisé, au moyen de sodium, suivant une méthode connue (*).

(*) Camps (4) qui a été le premier à s'occuper de telles condensations opère en solution toluénique à l'ébullition ; nous avons trouvé qu'il est plus avantageux de travailler sans solvant, à la température de 170°-180°.

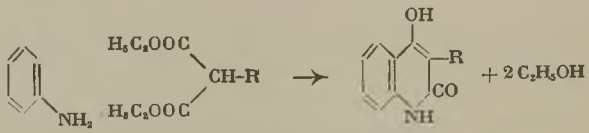


La dihydroxy-2.4-quinoléine réagit ensuite avec le formol, exactement comme l'acide benzotétronique.

Des essais de condensation de deux molécules d'aniline avec une molécule de méthylène-malonate d'éthyle n'ont pas abouti au corps cherché.

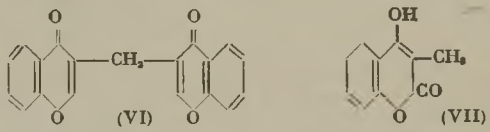


Ce fait démontre que la méthode de Baumgarten (7) qui permet de préparer les dihydroxyquinoléines 2.4 substituées en position 3, d'une façon très élégantes



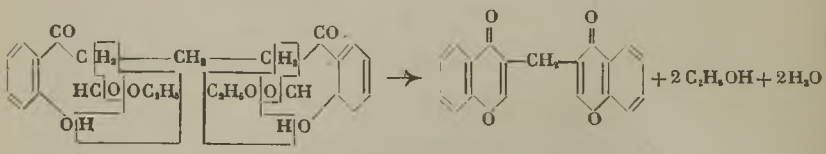
ne se laisse pas généraliser à la synthèse de molécules d'hydroxyquinoléines double, reliées par une chaîne aliphatique en position 3.3'.

C. — *Méthylène-3.3'-bis-chromone ou « di-chromone »* (VI).



La préparation de cette substance a été entreprise pour les raisons suivantes : la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine (VII), obtenue par scission de l'antivitamine K (I), non seulement ne possède plus de propriétés antivitaminiques, mais se comporte comme une véritable vitamine K. En considérant VII comme une coumarine simple et I comme une dicoumarine, on peut conclure que le « doublement » de la molécule a eu pour résultat un renversement d'action : disparition du pouvoir vitaminique et apparition du pouvoir antivitaminique. Une inversion analogue a lieu par doublement du phtiocol (8). Or, nous avons vu précédemment que la méthyl-3-chromone est également une vitamine K (9). Si le renversement d'action par « doublement » est un phénomène général, la « di-chromone » (VI) devrait donc être également douée de propriétés anti-coagulantes. Disons en passant que l'expérience a confirmé cette hypothèse.

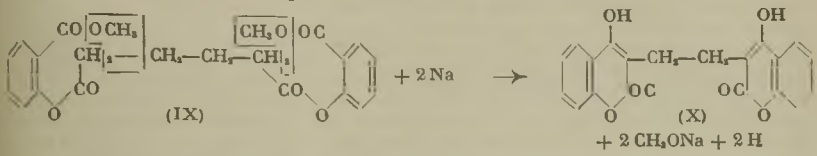
En ce qui concerne la synthèse de VI, nous l'avons réalisée en partant de I, par rupture des deux cycles pyroniques, transformation de la molécule en disalicoyl-propane (VIII) et recyclisation de ce dernier en « di-chromone » au moyen du formiate d'éthyle, suivant une méthode générale de synthèse des chromones décrite récemment par deux d'entre nous (10).



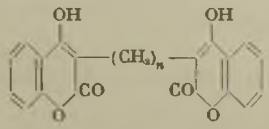
D. — *Éthylène-3.3'-bis-dihydroxy-4.4'-coumarine* (X).

Ce dérivé, isomère de l'éthylidène 3.3'-*bis*-dihydroxy-4.4'-coumarine de Jansen et Jensen, a été obtenu en partant de l'adipoyl-disalicylate de méthyle (IX) par

cyclisation au moyen de sodium métallique. L'ester IX lui-même a été synthétisé par action du dichlorure de l'acide adipique sur le salicylate de méthyle; les réactions suivantes rendent compte de ces faits :

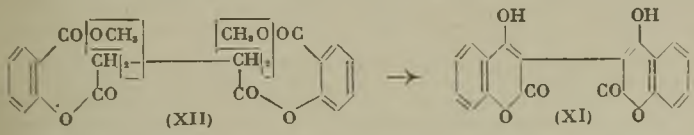


Cette méthode devrait pouvoir s'appliquer d'une façon générale à la synthèse de molécules doubles d'hydroxycoumarines de formule générale :

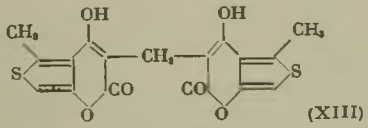


Il faut, cependant, noter à cette occasion que la préparation de la di-hydroxycoumarine (XI) ($n = o$), en partant du succinoyl-disalicylate de méthyle (XII) n'a jamais abouti à aucun résultat.

D'autre part, les rendements en éthylène 3.3'-*bis*-di-hydroxy-4.4'-coumarine sont eux-mêmes très faibles (de 2 à 5 0/0 de la théorie), si bien que nous avons renoncé à préparer les termes plus élevés de cette série.

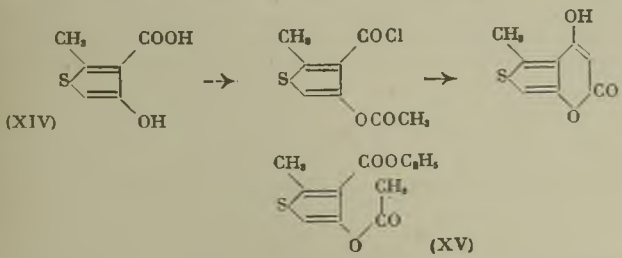


E. — *Essais de synthèse de la méthylène-3.3'-bis-dihydroxy-4.4'-thio-6-méthyl-5-coumarine* (XIII).
(avec la collaboration de Dat Xuong).



Ce dérivé, si nous avions pu l'obtenir, aurait été le premier représentant de la classe des thio-6-coumarines. Sa synthèse a été tentée de deux façons différentes :

Tout d'abord, nous voulions acétyler l'acide hydroxy-3-méthyl-5-thiophène-carbonique-4 (XIV), transformer le dérivé acétylé en chlorure d'acide et combiner ce dernier avec le malonate sodé par la méthode d'Anschutz.



Malheureusement, l'acide XIV, déjà très difficile à préparer à l'état pur étant donné sa fragilité (*), ne se laisse acétyler ni par l'anhydride acétique ni par le

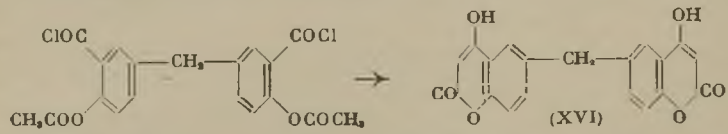
(*) La simple recristallisation dans l'eau chaude le décompose partiellement en produits empyreumatiques.

chlorure d'acétyle. Devant cet échec, nous avons essayé d'acétyler directement l'ester éthylique de l'acide XIV; là encore, nous avons tout d'abord rencontré quelques difficultés; en effet, un chauffage trop prolongé par l'anhydride acétique décompose le produit; nous avons donc déterminé les conditions à respecter pour réaliser l'acétylation totale en prélevant périodiquement au sein du mélange réactionnel une goutte de liquide et en déterminant le moment où du perchlorure de fer additionné à cette goutte, débarrassée de l'excès d'anhydride acétique par lavage à l'eau, ne donne plus la réaction colorée de l'ester non acétylé.

Nous avons ainsi trouvé que 25 minutes d'ébullition sont nécessaires et suffisantes pour une telle opération. L'ester acétylé (XV) peut être rectifié sans décomposition et cristallise très facilement à l'état pur.

Malheureusement, la cyclisation par le sodium suivant Pauly et Lockemann a complètement échoué. Fait curieux, nous avons pu récupérer, à la fin de tous ces essais de cyclisation, une partie de la matière première sous forme d'ester éthylique de l'acide XIV, ce qui prouve la grande stabilité de cet ester vis-à-vis du sodium métallique, même à la température de 180°.

F. — *Essais de synthèse de la méthylène 6.6'-bis-[dihydroxy-4.4'-coumarine]* (XVI).



Isomère de l'antivitamine K naturelle (I), ce corps devait pouvoir se préparer selon la méthode d'Anschutz par condensation d'une molécule de dichlorure de l'acide méthylène-*bis*-[acétylsalicylique] avec deux molécules de malonate d'éthyle sodé.

Par un tel procédé, nous avons effectivement obtenu une petite quantité d'une substance dont la teneur en carbone, déterminée par l'analyse, est conforme à la théorie. Par contre, le pourcentage de l'hydrogène s'écarte notablement du chiffre calculé, si bien que nous ne pouvons tirer, en attendant, aucune conclusion concernant la structure de ce dérivé. Aussi, nous nous proposons de reprendre son étude dès que les circonstances le permettront.

En résumé, les diverses substances qui font l'objet de la présente communication se ressemblent dans ce sens qu'elles possèdent toutes 4 cycles reliés deux à deux par une chaîne méthylénique ou éthylénique.

Comme nous l'avons déjà montré ailleurs, elles sont presque toutes capable d'abaisser dans une certaine mesure le taux de prothrombine sanguin *in vivo*. Elles agissent donc comme des antivitamines K, à la façon de la méthylène-3.3'-*bis* [dihydroxy-4.4'-coumarine].

Le dérivé soufré (II), la diquinoléine (V) et la dichromone (VI) sont particulièrement intéressants à ce point de vue. Ce fait prouve que la propriété anticoagulante n'est pas liée nécessairement à la présence d'un groupement oxylactone ou oxypyrone. Il faudra donc dorénavant envisager la spécificité d'action dans ce domaine dans un sens beaucoup plus large que les travaux de Jansen et Jensen nous incitaient à le faire.

En respectant un certain nombre de conditions (présence d'au moins un groupement énolique libre, analogie de forme avec la molécule I), il est possible de synthétiser toute une gamme d'antivitamines K. Il y a là, pour l'avenir, une voie de recherches particulièrement intéressantes, étant donné que, parmi les nombreuses substances chimiques susceptibles d'être préparées, il y en aura probablement quelques-unes qui pourront intéresser le médecin en quête de remèdes contre les thromboses.

Partie expérimentale.

Obtention des esters de l'antivitamine K naturelle (I).

Par suite de la présence de deux groupements énoliques dans la molécule, l'antivitamine (I) peut donner soit des mono, soit des di-esters. A cet effet il est possible de dissoudre la méthylène-3.3'-*bis*-dihydroxy-4.4'-coumarine dans la pyridine et d'ajouter à cette solution le chlorure de l'acide à estérifier. Mais en pratique il est plus simple de traiter I par 10 fois son poids d'un anhydride d'acide. En faisant bouillir la solution obtenue pendant 24 heures au reflux, la totalité de l'antivitamine se transforme en di-ester. Par contre une ébullition de très courte durée (de deux

à cinq minutes, par exemple) permet d'isoler jusqu'à 70 0/0 de mono-ester qui se forme toujours en même temps qu'une petite quantité de di-ester. La séparation des deux formes est très simple du fait que les monoesters sont en général bien plus solubles dans l'alcool que les di-esters; ainsi 20 g d'alcool à 95° peuvent dissoudre à chaud environ 0,40 g de dérivé monopropionylé, alors que dans les mêmes conditions le dipropionate est pratiquement insoluble.

Par ailleurs les diesters sont entièrement insolubles dans la soude à 4 0/0, même à chaud, alors que la présence d'un seul groupement énolique libre permet une certaine solubilité dans les alcalis caustiques. Enfin il existe une méthode de différenciation basée sur la coloration que donne l'oxhydrile énolique libre avec le perchlorure de fer. Cette réaction étant très difficile à mettre en évidence, voici la technique qui nous a donné les meilleurs résultats : dans un tube à essai introduire une vingtaine de mg de substance; ajouter 5 gouttes de HONa à 4 0/0 puis 10 cm³ d'eau distillée et enfin 5 gouttes de perchlorure de fer officinal dilué au 1/3. Agiter, le liquide trouble revêt aussitôt une coloration violette intense si la réaction est positive; dans le cas contraire il se forme simplement un précipité jaune brique. Cette réaction est positive avec l'antivitamine K et ses monoesters, négative par contre avec les di-esters.

En tenant compte des considérations précédentes, les dérivés suivants ont été isolés :

Dérivé monoacétylé $C_{21}H_{14}O_7$. — Aiguilles blanches soyeuses, légèrement solubles dans l'alcool bouillant, solubles dans le dioxane et la pyridine. F. 225°.

Trouvé C 66,21 H 3,52 Calculé C 66,66 H 3,70

Dérivé diacétylé $C_{23}H_{16}O_8$. — Aiguilles blanches, insolubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans le dioxane et la pyridine. F. 288°-289°.

Trouvé C 64,95 H 3,69 Calculé C 65,71 H 3,83

Dérivé monopropionylé $C_{22}H_{16}O_7$. — Fines aiguilles, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool bouillant, solubles dans la pyridine et le dioxan. F. 192°.

Trouvé C 67,46 H 4,26 Calculé C 67,34 H 4,08

Dérivé dipropionylé $C_{25}H_{20}O_8$. — Aiguilles insolubles dans l'eau et dans l'alcool solubles dans la pyridine et le dioxan. F. 290°.

Trouvé C 66,68 H 4,32 Calculé C 66,96 H 4,46

Dérivé monobutyrilé $C_{25}H_{18}O_7$. — Aiguilles insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant. F. 232°.

Trouvé C 67,45 H 4,95 Calculé C 67,97 H 4,43

Thio-1-hydroxy-4-coumarine (ou acide thio-1-benzotétronique) $C_9H_6O_2S$. — 5 g d'acide acétylthiosalicylique préparé d'après Hinsberg (11) sont traités par 5,75 g de pentachlorure de phosphore en présence de 12 cm³ d'éther de pétrole anhydre. La réaction a lieu à froid. Quand elle est terminée, on chasse l'oxychlorure de phosphore formé au bain-marie bouillant sous vide, puis on reprend immédiatement le chlorure d'acide obtenu par de l'éther et on ajoute la solution éthérée à du malonate d'éthyle sodé préparé en partant de 1,65 g de sodium en poudre, avec 20 cm³ d'éther et 11,5 g de malonate d'éthyle. Le mélange est chauffé au reflux au bain-marie pendant 12 heures. L'hydroxy-4-thio-1-coumarine-carbonate d'éthyle-3 précipite sous forme de sel de sodium. Après essorage il est dissout dans le minimum de solution d'acide sulfurique à 5 0/0 nécessaire pour transformer la totalité du sodium en SO_4Na_2. L'ester libéré est épuisé à l'éther et transformé sans purification préalable en acide thio-1-benzotétronique. A cet effet la solution éthérée séchée sur SO_4Na_2 est évaporée et le résidu est repris par 4,50 g de HOK en solution aqueuse à 5 0/0. Chauffer doucement au bain d'air pendant 8 heures, puis acidifier par un léger excès d'acide chlorhydrique; le gaz carbonique se dégage abondamment et le corps cherché précipite aussitôt. On le recristallise dans l'eau bouillante; après dessication il fond à 209°. Rendement : 1 g.

Trouvé S 17,82 Calculé S 17,97

Méthylène-3.3'-bis-[hydroxy-3.3'-thio-1.1-coumarine] $C_{19}H_{12}O_4S_2$. — Dissoudre 1 g du corps précédent dans 70 cm³ d'eau bouillante; ajouter à la solution limpide 1 cm³ de formol à 40 0/0; faire bouillir pendant deux minutes en agitant énergiquement. De gros flocons se séparent, essorer, sécher, recristalliser dans le dioxane; magnifiques aiguilles blanches. F. 322°.

Trouvé S 17,21 Calculé S 17,3

Dérivé di-propionylé $C_{28}H_{20}O_6S_2$. — Par action de l'anhydride propionique bouillant sur le corps précédent. F. 252° (après recristallisation dans l'anhydride propionique).

Trouvé S 13,4 Calculé S 13,33

Dihydroxy-2.4-quinoléine $C_9H_7O_2N$. — Ce corps a été déjà préparé par plusieurs procédés plus ou moins compliqués. Nous l'avons obtenu très aisément par la technique suivante, qui est une variante de la méthode de Camps (4), et qui ressemble également à la synthèse de l'acide benzotétronique selon Pauly et Lockemann :

Une molécule de N-acétylanthranilate de méthyle est porté à 170°-175°; on y introduit 0,75 atomes de sodium par petits fragments en agitant énergiquement jusqu'à ce qu'une masse homogène presque solide se soit formée. Laisser refroidir. Détruire l'excès de sodium par addition d'un peu d'alcool et reprendre la masse foncée par de l'eau en quantité nécessaire pour tout dissoudre. Epuiser à l'éther pour enlever les impuretés; filtrer la solution aqueuse et la neutraliser avec de l'acide chlorhydrique; le corps cherché précipite. Il est identique à celui qu'on obtient par la méthode de Camps.

Méthylène-3.3'-bis-[tétraoxy-2.2'-4.4'-quinoléine] $C_{19}H_{14}O_4N_2$.—S'obtient par action du formol sur une solution aqueuse saturée bouillante du corps précédent. Substance insoluble dans les solvants usuels, mais soluble dans la soude et la potasse diluées. F. au-dessus de 380°.

Trouvé N 8,73 Calculé N 8,38

Méthylène-3.3'-bis-chromone $C_{19}H_{12}O_4$. — 2 g de disalicoyl-propane préparé selon Stahmann Huebner et Link (2 ou 3) sont dissouts dans 30 g de formiate d'éthyle et la solution est additionnée de 1,60 g de sodium métallique, par petits fragments, en refroidissant avec de la glace. Abandonner ensuite à la température ordinaire pendant 3 jours. Verser le produit jaune foncé semi-fluide sur de la glace additionnée d'éther. La couche surnageante est lavée, séchée et évaporée. Le résidu recristallisé dans l'alcool fond à 215°.

Trouvé C 74,83 H 4,06 Calculé C 75 H 3,94

Adipoyl-disalicylate de méthyle $C_{22}H_{22}O_8$. — 9 g de dichlorure de l'acide adipique sont chauffés en présence de 17 g de salicylate de méthyle au bain d'huile à 120° jusqu'à cessation du dégagement de l'acide chlorhydrique. Le résidu est traité par de la glace pilée et cristallise quand on l'additionne d'un peu d'éther dans le but de dissoudre les impuretés.

Recristallisé dans l'alcool il fond à 109°-110°. Rendement : 9 g.

Ethylène-3.3'-bis-[dihydroxy-4.4'-coumarine] $C_{20}H_{14}O_6$. — En partant de 5 g du composé précédent et de 0,6 g de sodium à 170°-175° conformément à la technique de Pauly et Lockemann (5). Quand la masse a atteint une consistance pâteuse, on la reprend par très peu d'alcool pour éliminer le sodium en excès; puis on ajoute de l'eau jusqu'à dissolution complète. La solution aqueuse, purifiée par épuisement à l'éther et filtration, est acidifiée par ClH. Il se sépare une huile qui se solidifie à la glacière; après recristallisation dans l'alcool, on obtient 0,30 g de cristaux blancs ne fondant pas encore à 300°.

Trouvé C 68,26 H 3,89 Calculé C 68,56 H 4

F. du dérivé diacétylé = 270°

Méthyl-2, carbéthoxy-3, acétoxy-4-thiophène $C_{10}H_{12}O_4S$. — 8,5 g de méthyl-2 carbéthoxy-3 hydroxy-4-thiophène (préparé par la méthode décrite dans la précédente communication), sont chauffés à 101° au bain métallique au reflux, en présence de 30 g d'anhydride acétique jusqu'à ce que la réaction colorée au perchlorure de fer, caractéristique du groupement phénolique libre, soit devenue négative. La réaction dure 35 minutes; le liquide est ensuite versé dans un excès d'eau glacée, la couche huileuse est décantée, dissoute dans l'éther et lavée à l'eau puis au bicarbonate de sodium à 5 0/0. La solution éthérée séchée sur SO_4Na_2 est évaporée, et le résidu rectifié sous vide. Eb_{50} : 200°.

Le distillat ne tarde pas à cristalliser. Rendement : 8 g.

F. (après une recristallisation dans l'alcool) = 27°-28°.

La préparation de l'acide méthyl-5, thio-6-benzotétronique par action du sodium sur le dérivé précédent à 170°-175° a échoué.

Action du malonate d'éthyle sodé sur le dichlorure de l'acide méthylène bis-[acétyl salicylique].

L'acide méthylène-disalicylique a été préparé et acétylé conformément aux indications de Clemmensen et Hartmann (12). 7,8 g du dérivé diacétylé sont traités par 9,5 g de pentachlorure de phosphore dans l'éther de pétrole anhydre. La réaction se déclenche au bain-marie vers 50° et dure environ 1 heure. On filtre, évapore l'éther de pétrole le plus rapidement possible en évitant de trop chauffer. Le résidu est dissout dans l'éther et ajouté à du malonate d'éthyle sodé, préparé en partant de 20 g de malonate d'éthyle et 2,7 g de sodium en poudre dans l'éther; on chauffe pendant 12 heures et on essore après refroidissement. Le précipité est dissout dans de l'eau; la solution aqueuse épuisée à l'éther et filtrée, est acidifiée par ClH. Il se sépare une huile qui ne tarde pas à cristalliser. 6 g du corps brut obtenu sont chauffés doucement au bain-marie pendant 8 heures en présence de 4,4 g de HOK dans 27 cm³ d'eau. Après refroidissement on acidifie par ClH. Le gaz carbonique se dégage et le précipité obtenu est recristallisé dans l'alcool. Cristaux blancs. F. 145°.

Trouvé C 68,4 Trouvé H 5,57

La structure de cette substance reste à élucider.

(1) C. Mentzer et P. Meunier, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, **10**, 356. — (2) K. F. Jansen et K. A. Jensen, *Zeitschrift Physiol. Chem.*, 1942, **277**, 66. — (3) Stahmann, Huebner et Link, *J. of biol. Chem.*, 1941, **138**, 513. — (4) Camps, *Arch. f. Pharm.*, 0000, **237**, 690. — Voir aussi : *Chem. Zentralblatt*, 1899, **II**, 462. — (5) Pauly et Lockemann, *Berichte*, 1915, **48**, 31. — (6) Anschutz, *Berichte*, 1903, **36**, 465. — (7) Baumgarten et Riedel, *Berichte*, 1942, **75**, 984-986. — (8) Meunier, Mentzer, Buu-Hoï et Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, **25**, 384-392. — (9) Meunier et Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, **25**, 80. — (10) Mentzer et Meunier, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 1943, **10**, 356. — (11) Hinsberg, *Berichte*, 0000, **43**, 654. — (12) Clemmensen et Hartmann, *Am. Soc.*, 1911, **33**, 737.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences [Professeur M. Javillier]. Laboratoire de recherches des Établissements Roussel.)

N° 66. — Dosage colorimétrique du cuivre dans les aciers; par M. JEAN (28.11.44.)

Sont décrites ci-dessous deux méthodes de dosage colorimétrique direct du cuivre dans les aciers, basées l'une sur la réaction du diéthyldithiocarbamate de cuivre, l'autre sur la formation du thiocyanate double de cuivre et de pyridine, ces complexes colorés étant extraits directement au moyen de solvants. L'une et l'autre méthode n'exigent qu'un temps très court et sont d'une exécution aisée.

I. — *Méthode au diéthyldithiocarbamate.*

Le diéthyldithiocarbamate de sodium est étudié tout d'abord dans un travail concernant les dithiocarbamates en général, de Delepine (1), qui indique en outre son emploi en vue de la recherche des traces de cuivre et de fer (2). Ce réactif est utilisé par T. Callen et J. A. R. Henderson (3) pour le dosage colorimétrique de traces de cuivre.

La sensibilité de la réaction est telle qu'elle permet de déceler un millième de mg de cuivre dans 100 cm³ d'eau; la coloration se manifeste en ajoutant à la solution cuivrique, rendue faiblement alcaline par l'ammoniaque, la solution aqueuse de diéthyldithiocarbamate de sodium. Le composé cuivrique dont la coloration va, selon les doses de cuivre en œuvre, du jaune d'or au brun plus ou moins accusé, est extractible par les solvants organiques : les alcools amylique (Mc Farlane 4), ou isoamylique (Thatcher 5), le chloroforme (Williams 6), le tétrachlorure de carbone (Grendel 7), (Haddock et Evers 8).

La coloration obtenue ne varie pas, et reste de même intensité, pour une même quantité de cuivre, que le milieu soit neutre, ou légèrement acide ou alcalin; il est préférable d'opérer en réaction légèrement ammoniacale (Callan et Henderson 3).

J'ai vérifié cette assertion par des essais faits en milieux de *p*H différents, obtenus à l'aide du tampon de Britton et Robinson (9.) Dans chaque essai 40 cm³ de la liqueur tampon sont additionnés du volume de liqueur N/5 d'hydroxyde de sodium nécessaire pour obtenir le *p*H cherché. puis d'eau de manière à compléter le volume total à 100 cm³. A ce liquide de *p*H connu, on ajoute 10 cm³ de solution cuivrique (1 cm³ = 0,025 mg Cu) et 5 cm³ de réactif au diéthyldithiocarbamate de sodium;

la coloration est extraite par le tétrachlorure de carbone. Les dosages colorimétriques ainsi faits montrent que l'intensité de la teinte est constante d'un essai à l'autre; mais qu'il est préférable, pour obtenir une bonne séparation des liquides, que le *p*H ne soit pas supérieur à 9 environ; les meilleurs résultats sont obtenus pour une légère alcalinité du liquide.

Différents ions métalliques (Ag, Pb, Hg, Ba, Ca, Cd, Sb, Sn, Al, Zn, As, Cr-III, Bi, Fe, Mn, V, Ni et Co) perturbent la réaction de coloration, à des degrés différents, par formation de précipités ou colorations diverses (Callan et Henderson 3).

Les cyanures, en réduisant le cuivre à l'état monovalent et formant les cyanures doubles, inhibent la réaction. Enfin, les nitrates, et surtout les nitrites gênent le développement de la coloration (Hoare 10).

La réaction du diéthyldithiocarbamate avec le cuivre est appliquée, lorsque existent les précédents métaux, en présence de différentes substances tendant à les dissimuler et à en annihiler les effets. Le fer, le manganèse, etc., en petites quantités *sont complexes* par l'acide citrique (Haddock et Evers 8, Fowler 11). L'acide pyrophosphorique est également employé afin d'atténuer la coloration brune du fer en solution aqueuse (Mc Farlane 4, Warburg 12, Drabkin et Waggoner 13). Les produits nitriques et nitreux sont réduits et éliminés par l'urée (Hoare 10).

Les exemples d'application de la méthode au diéthyldithiocarbamate que présente la littérature sont très abondants, et intéressent les milieux les plus divers (15).

La méthode de dosage colorimétrique du cuivre en présence de grandes quantités de fer est appliquée au « fer réduit » par Kasten (14) qui opère une extraction préalable du fer à l'éther, et surtout par Hoare (10) à l'analyse des aciers. La technique de cet auteur comporte la séparation du cuivre par réduction; c'est en milieu très appauvri en fer qu'est faite la réaction colorée.

Cette technique nécessite la séparation du cuivre à l'état métallique, qui la rend longue et circonstanciée.

Un mode opératoire supprimant cette séparation (*) consiste à attaquer l'échantillon par les acides chlorhydriques et nitriques, à évaporer en milieu chlorhydrique de manière à chasser entièrement l'acide nitrique; puis la coloration du complexe cuivrique est obtenue en milieu citrique par action du réactif du diéthyldithiocarbamate, et extraite au moyen du tétrachlorure.

L'obligation d'éliminer l'acide nitrique impose l'évaporation en milieu chlorhydrique, qui augmente le temps d'exécution de la technique.

J'ai mis au point le mode opératoire suivant, qui évite les inconvénients des techniques précédemment évoquées.

Réactifs particuliers. — Réactif d'attaque sulfo-phosphorique : (60 cm³ environ par g de métal).

Acide sulfurique ($d = 1,83$)	160 cm³
Acide phosphorique ($d = 1,71$)	80 cm³
Eau	760 cm³

Réactif au diéthyldithiocarbamate de sodium : solution aqueuse à 2 g/l, obtenue à froid.

Mode opératoire. — Prise d'essai : 0,100 g de l'échantillon.

1° *Attaque* par 15 cm³ du réactif sulfo-phosphorique (1) (dans un petit bécher ou erlenmeyer). L'attaque terminée, ajouter 5 à 7 cm³ d'acide perchlorique $d = 1,61$), chauffer jusqu'à obtention des vapeurs de cet acide. Reprendre par 50 cm³ d'eau.

2° Ajouter 5 cm³ de solution d'acide tartrique à 500 g/l (**). Alcaliniser par la soude (400 g/l), ajoutée goutte à goutte, jusqu'à disparition du trouble transitoirement apparu. Ajouter 5 cm³ de réactif au diéthyldithiocarbamate de sodium (2).

3° Transvaser dans une ampoule à décantation de 250 cm³, et extraire par 20 cm³ de tétrachlorure de carbone et 5 à 10 cm³ d'éther. Après agitation, décanter le tétrachlorure en le recevant dans un ballon jaugé de 50 cm³. Faire une seconde extraction avec 20 cm³, puis une troisième avec 10 cm³ de tétrachlorure. Compléter le ballon jaugé à 50 cm³ au moyen du solvant (***).

Cas des aciers difficilement attaquables par les acides, ou riches en carbure. prise d'essai : 0,250 g de l'échantillon.

1° *Attaque* par 30 cm³ du réactif sulfophosphorique (1). L'attaque terminée, ajouter 12 cm³ d'acide perchlorique ($d = 1,61$), chauffer jusqu'à émission des fumées blanches. Reprendre par l'eau. Compléter à 50 cm³ dans un ballon jaugé à ce volume. Laisser déposer. Prélever (au moyen d'une pipette) 20 cm³ du liquide clair.Continuer selon n° 2 ci-dessus. Les particules non métalliques inattaquées se déposent ainsi au fond du ballon, et se trouvent de cette façon éliminées.

(*) Technique employée aux Établissements J. J. Carnaud et Forges de Basse-Indre pour l'analyse des fers blancs et obligeamment communiquée par M. Rocquet, ingénieur.

(**) Ou 10 cm³ d'une solution de tartrate de sodium à 250 g/l.

(***) La récupération du tétrachlorure est aisée par simple distillation.

Comparaison colorimétrique. — Elle se fait, soit au moyen d'une gamme de types soit à l'aide du photomètre préalablement étalonné par rapport à la gamme de types.

Il est fait usage d'un acier ordinaire à 0,08 0/0 Cu, et d'une solution à 0 098 g/l de sulfate de cuivre SO_4 Cu, 5 H_2O, dont 1 cm³ contient 0,025 mg Cu. Chacun des essais est fait selon la technique proposée; les quatre premiers portent respectivement sur 25, 50, 75 et 100 mg de l'acier, soit sur 0,02; 0,04; 0,06 et 0,08 mg de cuivre; les essais suivants portent sur 100 mg de l'acier, et, à chacun d'eux, ont été ajoutés : 1,2, ... 12 cm³ de la solution cuivrique à 0,025 mg Cu par cm³. D'autre part, la technique est appliquée à quatre essais ne comportant pas de fer, et portant sur 4, 8, 12 et 16 cm³ de la solution cuivrique, c'est-à-dire sur 0.1, 0,2, 0,3 et 0,4 mg Cu.

Le tableau I indique les résultats obtenus. La colonne 3 porte les indications du galvanomètre (*) .La courbe de l'intensité de la coloration en fonction des quantités de cuivre mises en œuvre est une droite,conformément à la loi de Lambert-Beer, et les chiffres obtenus en l'absence de fer s'alignent très exactement avec ceux qui sont observés en présence du fer. Par suite, la gamme colorée peut être faite, directement, à partir de la solution de cuivre, sans introduction de fer. Les colorations obtenues mesurent donc bien la *totalité* du cuivre de l'acier, indépendamment de la quantité de fer présente.

TABLEAU I.

1		2	3	1		2	3
Fer + Sol. Cu		Cu	Dév.	Fer + Sol. Cu		Cu	Dév.
mg	cm³	mg	Galva	mg	cm³	mg	Galva
25		0,02	90	100	5	0,205	72
50		0,04	88	100	6	0,23	70
75		0,06	86	100	7	0,255	68
100		0,08	84	100	8	0,28	66
	4	0,10	82		12	0,30	65
100	1	0,105	81	100	9	0,305	64
100	2	0,13	79	100	10	0,33	62
100	3	0,155	78	100	11	0,355	60,5
100	4	0,18	75	100	12	0,38	59
	8	0,20	74		16	0,40	57

Les particularités de la technique proposée doivent être discutées. Le mélange des acides sulfurique, phosphorique et perchlorique attaque pratiquement tous les aciers; en particulier, les aciers au tungstène sont entièrement attaqués sans résidu par formation du complexe phosphotungstique. Les carbures des aciers fortement alliés sont en règle générale désagrégés, et l'on n'aura que rarement à employer la variante décrite ci-dessus applicable aux aciers laissant un résidu d'attaque. L'acide nitrique est proscrit, par principe.

Il est fait appel, en vue de complexer le fer, à l'acide tartrique, plus courant et moins cher que l'acide citrique. L'alcalinisation est faite au moyen de la soude, et non de l'ammoniaque qui formerait éventuellement du perchlorate d'ammonium assez peu soluble. Il se produit, lorsque l'on verse la soude dans le mélange acide, un louche dû à l'apparition de tartrates acides : le milieu est encore acide; ce trouble disparaît grâce à l'addition ultérieure de soude, et le milieu est alors alcalin; la disparition du louche constitue un véritable indicateur qui dispose de l'emploi de la phénolphaléine, et le léger excès de soude ainsi versé est convenable à la bonne obtention ultérieure de la réaction colorée.

Cet excès de soude doit cependant être limité, ainsi que le prouve l'essai suivant.

Des prises d'essai de 0,1 g du fer à 0,08 0/0 sont additionnées de 5 cm³ de solution cuivrique (à 0,025 mg Cu/cm³). On applique la technique proposée, en ajoutant dans chacun des essais les excès de soude portés par le tableau ci-dessous, qui comporte les indications des dosages :

TABLEAU II.

Excès de soude (400 g/l) cm]	Déviation Galva
0	72
2	73
5	75
10	77

(*) L'appareil employé est le photomètre à cellules Jouan; il est fait usage dans ce dosage de la lumière bleue, l'écran de comparaison étant l'écran brun; la cuve a 5 mm d'épaisseur; en l'absence de la cuve, l'écran étant interposé devant l'une des cellules, le galvanomètre indique la division 100.

La coloration diminue donc si le milieu est fortement alcalinisé.

Les essais suivants comportent l'emploi de substances tampon, destinées à fixer le *p*H du liquide, où sera faite la réaction colorée, à une valeur voisine de la neutralité.

A une solution de sulfate ferrique (pur exempt de cuivre) contenant environ 0,5 g de fer (soit 50 cm³ d'une solution de sulfate ferrique à 30 g/l), ajouter 5 cm³ de liqueur cuivrique (1 cm³ = 0,025 mg Cu), 5 cm³ d'acide tartrique (à 500 g/l) et deux gouttes de phénolphtaléine; alcaliniser par la soude jusqu'à coloration ros puis revenir à réaction très légèrement acide au moyen d'acide sulfurique (au demi). Ajouter alors, dans des essais différents, 5 g de phosphate disodique, ou de borate de sodium, ou de carbonate de sodium. La phénolphtanéine vire au rose et le milieu est tamponné à un *p*H légèrement alcalin. Les extractions par le tétrachlorure de carbone se font bien dans chacun de ces essais.

L'utilisation du pyrophosphate de sodium, mentionné par de nombreux auteurs (Hoare 10) pour complexer le fer, a été tentée : si à une solution de sulfate ferrique (contenant 0,5 g de fer) l'on ajoute du pyrophosphate, puis de la soude, le précipité d'hydrate ferrique se produit, et pour maintenir le fer en solution, l'addition de l'acide tartrique est nécessaire.

L'acide phosphorique exerce donc une multiple action dans le milieu réalisé par la technique opératoire : il contribue à l'attaque et solubilise le tungstène éventuellement présent; il exerce, lors de l'alcalinisation par la soude, un rôle de tampon fixant le *p*H à une valeur convenable; enfin, il atténue la teinte brune des sels de fer. A ce dernier point de vue, l'emploi des fluorures n'a apporté aucune amélioration notable.

Dans l'extraction au tétrachlorure, on ajoute de l'éther qui, se dissolvant dans le milieu aqueux du sel ferrique, facilite la séparation du tétrachlorure.

Cas des aciers alliés. — Parmi les éléments d'alliage, les plus courants dans les aciers, le manganèse, le chrome, le molybdène, le tungstène, le vanadium, le titane, l'aluminium n'exercent aucune influence gênante dans le dosage du cuivre par la technique proposée. Il en est différemment du nickel et du cobalt; ce dernier manifeste sa présence en donnant une coloration verte qui rend le dosage impossible.

Le nickel donne, avec le diéthyldithiocarbamate, une coloration brune ou, s'il est en quantité notable, un précipité brun qui avertit ainsi de la perturbation. La coloration et le précipité sont extractibles par le tétrachlorure qu'ils colorent en brun, renforçant ainsi la coloration propre du cuivre.

A des prises d'essai de 0,1 g de l'acier à 0,08 0/0 Cu sont ajoutés des volumes variables d'une solution de sulfate de nickel (à 4,8 g/l), dont 1 cm³ = 1 mg Ni correspondant à 1 0/0 Ni du fer introduit. D'autre part, à des prises d'essai de 0,1 g de cet acier, on ajoute des volumes variables de la solution de nickel précédente diluée au cinquième, dont 1 cm³ contient 0,2 mg de nickel correspondant à 0,2 0/0 de nickel du fer introduit.

La technique de dosage du cuivre étant appliquée (emploi de 5 cm³ de réactif) à ces prises d'essai de fer additionnées de nickel en quantités variables, le tableau III résume les résultats obtenus.

Le précipité brun dû au nickel apparaît en milieu aqueux, à partir de 1 0/0 de nickel.

TABLEAU III.

Sol. Ni 0,2 mg/cm³ cm³	Ni 0/0	Déviation Galva	Sol. Ni 0,2 mg/cm³ cm³	Ni 0/0	Déviation Galva
1	0,2	81	15	3	72
2	0,4	78	17,5	3,5	71
3	0,6	76	20	4	71
4	0,8	73	22,5	4,5	71
5	1	72	25	5	72
7,5	1,5	71	Sol. Ni 1 mg/cm³		
			10	10	72
10	2	71	20	20	73
12,5	2,5	72	30	30	74

Lorsque les quantités *de nickel* mises en œuvre sont petites (jusqu'à 1 0/0) les colorations sont proportionnelles aux quantités de ce métal, mais si les pourcentages augmentent, la coloration varie peu et se fixe à une valeur qui reste pratiquement constante dans une très large limite.

La teinte maximum due au nickel est atteinte pour des taux de 5 à 10 0/0; en ajoutant suffisamment de nickel dans le milieu où le cuivre est à doser, afin d'obtenir ce palier, l'on peut espérer que les variations de coloration deviendraient proportionnelles à la seule quantité de cuivre à mesurer. C'est bien ce qu'indiquent

les trois premières colonnes du tableau IV, ces chiffres étant obtenus au moyen de 5 cm³ du réactif au diéthyldithiocarbamate dans chaque essai.

Mais si les essais sont répétés en employant 10 cm³ de ce même réactif, on obtient les chiffres que comporte la colonne 4; la coloration varie bien encore en fonction de la quantité de cuivre à mesurer, mais elle dépend de celle du réactif employé, et les chiffres de la colonne 4 cessent d'être comparables à ceux de la colonne 3 : la perturbation due au nickel dépend donc de la quantité employée de réactif et elle est évidemment d'autant plus forte que la quantité de réactif introduit est plus forte.

Cette constatation condamne le procédé lorsque existent des doses notables de nickel (> 0,5 0/0).

Pour 5 cm³ de réactif, et en présence de nickel, la déviation du galvanomètre se trouve diminuée de 10 divisions en moyenne; autrement dit, les résultats sont erronés de 0,1 0/0 de cuivre par excès.

TABLEAU IV.

Gammes de types à 10 0/0 Ni

5 cm³ réactif Diéthyldithiocarbamate			10 cm³ réactif
1		2	3	4
Fer + Sol. Cu		Cu	Déviation	Déviation
mg	cm³	mg	galva	galva
25		0,020	77	68
50		0,04	75	67
75		0,6	73	65
100		0,08	71	63
100	1	0,105	70	61
»	2	0,13	69	60
»	3	0,155	67	57
»	4	0,18	65,5	58
»	5	0,205	64	57
»	6	0,23	63	56
»	7	0,255	62	55
»	8	0,28	61	54
»	9	0,305	60	53
»	10	0,33	59	52
»	11	0,355	58	51
»	12	0,38	57	50

Technique applicable aux aciers au nickel et au cobalt. — Le cuivre est séparé au moyen de la salicylaldoxime (16). Après redissolution du précipité, la précédente technique colorimétrique est appliquée.

Prise d'essai 0,5 g de l'acier. Attaquer au moyen de 20 cm³ d'acide perchlorique; ajouter au besoin quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Après attaque, chauffer pour amener rapidement aux vapeurs d'acide perchlorique. Reprendre par 50 cm³ environ d'eau après refroidissement.

Ajouter 20 cm³ de solution de tartrate de sodium au quart. Verser par petites quantités de la lessive de soude ($d = 1,33$) jusqu'à neutralisation ou très légère alcalinité.

Acidifier par 10 cm³ d'acide acétique; verser dans le mélange froid 25 cm³ de réactif salicylaldoxime. Laisser reposer au moins 2 heures. Filtrer sur papier, laver à l'eau froide.

Redissoudre le précipité sur filtre au moyen d'une dilution d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) au tiers, en recevant les liquides de dissolution et de lavage dans un ballon jaugé de 100 cm³. Compléter à la marque. Prélever 20 cm³ du liquide (correspondant à une prise d'essai de 0,1 g). Pratiquer le dosage colorimétrique comme d'habitude (n° 2 du mode opératoire).

La gamme de comparaison est évidemment celle qui sert dans le cas général et qui est décrite tableau I.

Cette technique a l'inconvénient de nécessiter la séparation préalable de cuivre; celle-ci est toutefois assez rapide grâce à l'emploi du réactif à la salicylaldoxime.

II. — *Méthode au thiocyanate de pyridine et de cuivre.*

Les sels cuivriques donnent, en présence de pyridine et de thiocyanate alcalin, un précipité vert de thiocyanate de cuivre et de pyridine $(S.C.N)_2Cu(C_5H_5N)_2$.

Pour effectuer la réaction, dont la limite de sensibilité est de l'ordre de 0,01 à 0,05 mg de cuivre, le sel cuivrique est d'abord additionné de pyridine : il se forme

un précipité d'hydroxyde cuivrique que dissout un excès de réactif par formation d'ions cupripyridinés $Cu(C_5H_5N)_n^{++}$. Le complexe cuivrique est précipité par addition de solution de thiocyanate alcalin, dont un excès est nécessaire afin que la totalité du sel cuivrique soit ainsi séparée.

Spacu (17) a fondé sur cette base une méthode pour le dosage du cuivre, dans laquelle le précipité peut être pesé, soit directement, soit après transformation en oxyde de cuivre. Un mode de dosage volumétrique très sensible associant ce mode de séparation du cuivre à un dosage ultérieur du thiocyanate combiné est indiqué par J. Goise (18).

Très soluble dans le chloroforme, qu'il colore en vert, le précipité peut, d'autre part, être extrait facilement au moyen de ce solvant.

Le dosage colorimétrique du cuivre, utilisant l'évaluation de l'intensité de coloration du chloroforme, est employé par Biazzo (19) selon la technique de Spacu (*).

Le complexe est faiblement soluble dans l'eau et sa solubilité s'élève en présence de pyridine; en outre, celle-ci décomposant partiellement le thiocyanate alcalin, en déplace l'hydroxyde; or, le complexe est décomposé par les alcalis; cet ensemble de faits contribue à maintenir en solution aqueuse une minime quantité de cuivre, qui échappe ainsi au dosage. Il est donc souhaitable que la rédaction soit faite en milieu acide faible, peu dissocié; la plupart des techniques opèrent en présence d'acide acétique (Elvehjem et Lindow (22), Gebhardt et Sommer (23).

La solution neutralisée par la soude en présence de phénolphtaléine, est acidifiée au moyen d'un centimètre cube d'acide acétique glacial, puis additionnée de 1 cm³ de solution de thiocyanate de potassium à 100 g/l et de 10 gouttes de pyridine; on extrait avec 5 cm³ de chloroforme.

En présence des sels de fer, ceux-ci doivent être maintenus en solution grâce à l'emploi d'un milieu tartrique (Chalk 24). Les sels ferreux, cependant, forment le thiocyanate de fer-II-Pyridine qui se dissout dans le chloroforme en le colorant en vert; cette cause d'erreur nécessite l'oxydation préalable du fer; les sels ferriques, en milieu tartrique, donnent une légère coloration brune au chloroforme. Il est donc nécessaire de les dissimuler à l'action du thiocyanate. Dans le cas où existent des proportions limitées de fer (0,5 mg Fe pour 0,25 mg Cu), l'on y parvient par l'introduction dans le milieu de pyrophosphate de sodium qui « complexe » parfaitement le fer (Drabkin et Waggoner 13, Elvehjem et Hart (25). A la solution, on ajoute 1 cm³ de solution de pyrophosphate de sodium à 4 0/0, on neutralise par l'ammoniaque, acidifie par l'acide acétique et fait apparaître la coloration à l'aide du thiocyanate alcalin et de la pyridine.

Dans l'analyse des aciers, qui ne contiennent que des traces de cuivre vis-à-vis du fer, il convient d'utiliser un milieu tel que la coloration rouge du thiocyanate ferrique ne se produise pas ou soit très atténuée, afin qu'elle ne passe pas dans le chloroforme.

L'emploi des pyrophosphates, des milieux phosphoriques, de même que des fluorures, qui donnent lieu à des précipitations de phosphates de fer ou à des réactions colorées avec le thiocyanate, ne conduit à aucun résultat satisfaisant.

La difficulté est résolue au moyen du milieu *tartrique acétique* que comporte la technique opératoire décrite ci-dessous. La quantité massive d'acétate empêche la coloration du thiocyanate ferrique de se développer; l'acidité acétique mise en œuvre est nécessaire afin que la teinte verte soit stable et maximum; elle détruit en outre, les émulsions entre les phases aqueuse et chloroformique.

Les essais suivants établissent le mode opératoire ci-dessous :

A des prises d'essai de 5 g de fer renfermant 0,08 0/0 de cuivre, et attaquées comme indiqué dans la technique ci-dessous, on ajoute dans différents essais :

a) 100 cm³ de solution de tartrate de sodium (250 g/l); on neutralise par la soude et on acidifie par l'acide acétique, dont on ajoute 1/2 cm³ en excès. On ajoute 25 cm³ de solution d'acétate d'ammonium (à 400 g/l) et on procède à l'extraction par le chloroforme.

La solution aqueuse est trouble, et les résultats exprimés en cuivre sont trop faibles.

b) 100 cm³ de solution de tartrate de sodium; on neutralise par la soude, on acidifie par l'acide sulfurique et on ajoute l'acétate d'ammonium. A l'extraction chloroformique qui demande à être faite très lentement (1/2 h.), la solution aqueuse se trouble.

c) 50 cm³ de solution d'acide tartrique (500 g/l); neutraliser par l'ammoniaque, acidifier par l'acide acétique, dont on ajoute 1/2 cm³ en excès. On ajoute 25 cm³ de la solution d'acétate d'ammonium (à 400 g/l) et on procède à l'extraction chloroformique en ajoutant 10 cm³ d'acide acétique. La solution aqueuse est claire, l'extraction bonne et les résultats colorimétriques exacts.

(*) L'application de cette réaction aux milieux biologiques est également faite par Schonheimer et Oshima (20) et p[illegible]

d) 50 cm³ de solution d'acide tartrique; neutraliser par l'ammoniaque. Acidifier par l'acide sulfurique, et continuer comme ci-dessus.

La solution est un peu trouble, les résultats inférieurs à ceux obtenus en *c*).

En conclusion, il est préférable d'opérer en milieu renfermant une forte quantité d'acétate d'ammonium et acidifié par l'acide acétique.

Mode opératoire.

Prises d'essai. — 5 g pour les aciers pauvres en cuivre (Cu $<$ 0,25 0/0); 2,5 g pour les aciers plus riches en cuivre (0,4 0/0 $>$ Cu $>$ 0,25).

1° *Attaques.* — Par 15 cm³ SO_4H_2 d = 1,84 et 150 cm³ d'eau dans le cas des prises d'essai de 5 g.

Par 7 à 8 cm³ SO_4H_2 et 100 cm³ d'eau dans les cas de p. e de 2,50 g.

Après attaque, oxyder en ajoutant avec précaution de l'acide nitrique (d = 1,33) (6 à 7 cm³).

2° Ajouter : *50 cm³* de solution d'acide tartrique (à 500 g/l) pour la p. e. de 5 g. *25 cm³* de solution d'acide tartrique (à 500 g/l) pour la prise d'essai de 2,5 g.

Neutraliser par l'ammoniaque (d = 0,925) (en présence de papier et tournesol : la quantité nécessaire est de 70 cm³ environ pour la p. e. de 5 g et de 50 cm³ pour la p. e. de 2,5 g). Ajouter quelques gouttes d'ammoniaque en excès. Acidifier par l'acide *acétique*, dont on emploie quelques gouttes ou tout au plus quelques centimètres cubes (papier tournesol).

3° Cas de la p. e. de 5 g : ajouter 25 cm³ de solution d'acétate d'ammonium (à 400 g/l), 5 cm³ de pyridine et 50 cm³ de solution de thiocyanate d'ammonium (ou de potassium) à 100 g/l.

Faire passer dans une ampoule à décantation. Ajouter 15 cm³ de chloroforme. Agiter. Ajouter 5 cm³ d'*acide acétique*. Agiter. Après séparation presque complète du chloroforme, ajouter à nouveau 5 cm³ *d'acide acétique*, agiter de nouveau. Laisser déposer et décanter le chloroforme que l'on reçoit dans un ballon jaugé de 50 cm³. Ajouter de nouveau 15 cm³ de chloroforme et quelques cm³ d'acide acétique.

Décanter le chloroforme. Faire une troisième extraction à l'aide de 15 cm³ de chloroforme.

Compléter *à 50 cm³* le ballon jaugé au moyen de chloroforme (*).

4° Cas de la prise d'essai de 2,5 g. Ajouter successivement 15 cm³ de solution d'acétate d'ammonium à 400 g/l, 4 cm³ de pyridine et 25 cm³ de la solution de thiocyanate à 100 g/l.

Transvaser dans l'ampoule à décantation.

Verser 10 cm³ de chloroforme et 5 cm³ d'acide acétique. Agiter. Ajouter après repos 5 cm³ d'acide acétique. Agiter, décanter en recevant dans un tube calibré et jaugé à 25 cm³.

Extraire à nouveau par 10 cm³ de chloroforme et 5 cm³ d'acide acétique. Agiter et décanter. Faire une nouvelle extraction avec 5 cm³ de chloroforme. Compléter au trait, à l'aide du chloroforme, le contenu du tube gradué.

5° L'on compare les teintes obtenues à l'aide d'une gamme visuelle, ou au colorimètre, comme il sera indiqué ci-dessous.

Remarques.

1° Dans le cas d'aciers laissant, après attaque sulfurique nitrique, un résidu (carbures, silice, tungstène), opérer sur prises d'essai de 6,25 g ou 5,5 g, d'une part, ou de 3,125 ou 2,75 g d'autre part. Compléter le liquide d'attaque à 125 cm³ ou 110 cm³; filtrer et recueillir 100 cm³ de filtrat qui correspondent alors respectivement à des p. e. de 5 g et 2,5 g de l'échantillon;

2° Il est bon, afin d'éviter l'entraînement, de gouttes de liquide aqueux, de recevoir, pendant les extractions, le chloroforme dans un petit filtre de papier, disposé dans un entonnoir, sur le ballon jaugé; il n'y a ainsi pas de perte de coloration, et les entraînements possibles de liquide aqueux sont absorbés par le papier filtre.

Confection des gammes. — Les gammes sont préparées au moyen d'une liqueur de sulfate de cuivre à 1,975 g/l dont 1 cm³ contient 0,0005 g Cu; on s'est également servi d'un fer ordinaire contenant 0,08 0/0 de cuivre.

Les essais sont faits à partir d'attaques de prises d'essi de 5 g et de 2,5 g de fer, auxquelles sont ajoutés des volumes variables de la solution cuivrique. La technique indiquée ci-dessus est ensuite appliquée. On complète les liqueurs chloroformiques à 50 cm³ (cas de la prise d'essai de 5 g) ou à 25 cm³ (cas de la prise d'essai de 2,5 g).

(*) Il est aisé de récupérer le chloroforme et la pyridine par distillation, en employant une colonne à rectifier permettant de séparer la pyridine, qui passe entre 110° et 120°.

D'autre part, une gamme est également préparée, sans introduction de fer, de la manière suivante : à 10 cm³ de la solution d'acide tartrique (à 500 g/l), sont ajoutés des volumes variables de la liqueur cuivrique; l'on neutralise comme indiqué dans la technique, acidifie par l'acide acétique; on ajoute 5 cm³ d'acétate de Na, 5 cm³ de pyridine et 25 cm³ de solution de thiocyanate à (100 g/l). Les volumes des solutions chloroformiques sont complétés à 50 cm³.

Le tableau V ci-après indique les déviations du galvanomètre du photomètre à cellules (*). Ces résultats montrent que les déviations du galvanomètre, c'est-à-dire les colorations, sont fonction uniquement de la dose de cuivre : ils sont les mêmes pour une même quantité de cuivre mise en œuvre, que l'on soit ou non en présence de fer. Par suite, la gamme étalon peut être préparée au moyen de la liqueur cuivrique, sans introduction de fer.

Cas des aciers alliés. — Parmi les éléments d'alliage des aciers, le nickel et le cobalt donnent des colorations parasites, rendant le dosage du cuivre difficile ou impossible.

Le cobalt donne une coloration brun-marron, due à la formation d'un thiocyanate de cobalt et de pyridine $(SCN)_2Co(C_5H_5N)_4$, et le procédé proposé ne peut pas servir au dosage du cuivre des aciers au cobalt.

TABLEAU V.

Quantité de fer en œuvre.

5 g			2,5 g			Néant		
Solution cuivrique cm³	Cu mg	Déviation galva	Solution cuivrique cm³	Cu mg	Déviation galva	Solution cuivrique cm³	Cu mg	Déviation galva
0	4	62	0	2	74	5	2,5	71
2	5	57	1	2,5	72	7	3,5	65
4	6	52	2	3	68	9	4,5	60
6	7	46	3	3,5	64	11	5,5	55
8	8	42	4	4	62	13	6,5	50
10	9	39	5	4,5	60	15	7,5	45
12	10	34	6	5	57	17	8,5	41
14	11	31	7	5,5	55	19	9,5	37
16	12	28	8	6	52	21	10,5	33
18	13	25	9	6,5	50	23	11,5	30
20	14	23	10	7	46	25	12,5	27
						27	13,5	24
						30	15	22

Le nickel donne de même le thiocyanate double $(SCN)_2Ni(C_5H_5N)_4$ colorant le chloroforme en bleu; de petites quantités de nickel, inférieures à 25 mg, donnent une coloration verte identique à celle du cuivre.

Les essais suivants montrent l'influence du nickel : A des prises d'essai de 2,5 g de l'acier ordinaire à 0,08 0/0 Cu, attaquées suivant le mode opératoire proposé, sont ajoutés des volumes variables de la solution de sulfate de nickel à 4,8 g/l, dont 1 m³ contient 1 mg Ni. La technique de dosage du cuivre est appliquée, et l'on observe les résultats que comporte le tableau VI ci-après. La coloration bleue due au nickel est nette à partir de 50 mg de ce métal, c'est-à-dire, pour l'acier, à

TABLEAU VI.

Solution Ni 1 mg/cm³ cm³	Ni 0/0	Déviation galva
0	0	74
5	0,2	72
10	0,4	69
15	0,6	66
20	0,8	63
25	1	59
50	2	45
75	3	34
100	4	25
125	5	17
250	10	7

(*) Appareil Jouan, lumière rose, écran de référence vert, cuve de 2 cm d'épaisseur; l'appareil est réglé sur la déviation 100 lorsque l'écran vert est interposé devant l'une des cellules.

partir d'une teneur en nickel de 2 0/0. Les intensités de colorations croissent très rapidement à mesure que le pourcentage de nickel augmente.

Par suite, le procédé exige, pour pouvoir s'appliquer, que l'acier ne contienne pas, ou contienne peu, de nickel (moins de 0,2 à 0,4 0/0); pour 0,5 0/0 de nickel et sur une prise d'essai de 5 g, l'erreur par excès entachant le chiffre de cuivre est de 0,06 0/0.

(1) M. Delepine, *Cr. Ac. Sc.*, 1908, **146**, 981. — (2) M. Delepine, *Bull. Soc. Chim. France*, 1908, **3**, 652. — (3) T. Callan et J. A. R. Henderson, *Analyst*, 1929, **54**, 650. — (4) W. D. Mc Farlane, *Biochem. J.*, 1932, **26**, 1022. — (5) R. W. Thatcher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4524. — (6) W. Williams, *J. Dairy Research*, 1931, **3**, 93. — (7) F. Grendel, *Pharm. Weekblad*, 1930, **67**, 913, 1050, 1345. — (8) L. A. Haddock et Nevers, *Analyst*, 1932, **57**, 495. — (9) Britton et Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1931, 1456. — (10) T. P. Hoare, *Analyst*, 1937, **62**, 657-788. — (11) D. E. Fowler, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed*), 1937, **9**, 63. — (12) O. Warburg, *Biochem. Zig*, 1927, **187**, 255. — (13) D. L. Drabkin, et C. S. Waggoner, *J. Biol. Chem.*, 1930, **89**, 51. — (14) P. Kastens, *Pharm. Weekblad*, 1933, **70**, 914. — (15) S. Ansbacher, Remington et F. B. Culp, *Ing. Eng. Chem.* (*Anal. Edit.*), 1931, **3**, 314; W. R. G. Atkins, *J. Marine Biol. Assoc.*, 1932, **18**, 193; 1933, **19**, 63; 1936, **20**, 625; L. W. Conn, A. H. Johnson, H. A. Trebler et W. Karpenko, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*), 1935, **7**, 15; A. W. Growes, *Min. Mag*, 1935, **24**, 35 (*Brith. chem. Abst. A.*, 1935, p. 597); N. D. Sylvester et L. H. Lampitt, *Analyst*, 1935, **60**, 377; E. Laget, *Ann. Chim. Analyt.*, 1935, **17**, 145. — E. Lasausse et L. Frocain, *Journ. Pharm. Chim.*, 1936, **23**, 77; W. Hiltner, *Zeit. Anal. Chem.*, 1937, **110**, 241; T. Cockburn et M. Herd, *Analyst.*, 1938, **63**, 482; C. E. Sage et S. G. E. Stevens, *Analyst*, 1938, **63**, 719; D. E. A. Frear, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed*), 1939, **11**, 494; F. N. Y. Dahl, *Z. Anal. Chem.*, 1939, **116**, 315; G. F. Palfrey, R. H. Robert, A. F. Benning, I. W. Dobratz, *Ind. Eng. Chem.* (*An. Ed.*), 1940, **12**, 94. — (16) M. Jean, *Bull. Soc. Chim. France*, 1943, **10**, 201. — (17) G. Spacu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1922, **1**, 284, 296, 352; *Zeit. anal. chim.*, 1925, **67**, 27; G. Spacu et Dick, *Zeit. Anal. Chem.*, 1927, **71**, 185; 1929, **78**, 241. — (18) J. Golse, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, **49**, 84. — (19) R. Biazzo, *Ann. Chim. applicata*, 1926, **16**, 2-96. — (20) R. Schonheimer et F. Oshima-Hoppe, *Seyler's Z.*, 1929, **180**, 249. — (21) C. Benoit, *Ann. Chim. Anal.*, 1930, **12**, 65. — (22) C. A. Elvehjem et C. W. Lindow, *J. Biol. Chem.*, 1929, **81**, 435. — (23) H. T. Gebhardt et H. H. Sommer, *Ind. Eng. Chem.* (*An. Ed*), 1931, **3**, 24. — (24) Chalk, *Analyst*, 1930, **55**, 187. — (25) Elverjem et Hart, *J. Biol. Chem.*, 1931, **91**, 37.

N° 67. — Réduction des bromates par le soufre, le sélénium et le tellure; par F. TARADOIRE (1.12.44.)

Les mélanges renfermant du soufre, du sélénium ou du tellure et un bromate solide (de K, Ba ou Ag) sont instables à la température ordinaire.

En présence de l'eau, sous une forme quelconque et en quantité minime, la réduction du bromate s'amorce et entraîne une série de réactions, pouvant dans le cas du soufre, se terminer par l'inflammation.

La réduction de l'ion BrO^{3-} se trouve facilitée par l'état de division du métalloïde et les transformations étudiées doivent se classer parmi les réactions intervenant entre solides à basse température.

La présence de l'eau est indispensable; ce corps se trouvant décomposé par le métalloïde qui s'empare de son oxygène, tandis que l'hydrogène ramène l'oxydant à l'état de bromure.

Pour la rapidité de la réduction le sélénium se place avant le soufre et ce dernier avant le tellure.

Le danger dû à la présence de bromates dans les compositions pyrotechniques renfermant du chlorate a été signalé par divers auteurs. Vérola (1) indique par exemple que « la présence de plus de 0,15 0/0 de bromate de potassium, dans le chlorate de potassium augmente considérablement le danger d'inflammation spontanée des composés chlorates ».

Les chlorates étant obtenus industriellement par électrolyse des solutions de chlorures, lorsque celles ci contiennent des bromures l'ion Br^- se transforme en BrO_3^- et le chlorate se trouve souillé de bromate, dont la séparation nécessite un traitement chimique spécial (2). En pratique, on ne tolère dans les chlorates que de faibles quantités de bromates variant de 0,05 à 0,15 0/0.

Le dosage des bromates dans les chlorates s'effectue par la méthode de Junck (3) basée sur la différence des vitesses d'oxydation de l'acide iodhydrique par les acides chlorique et bromique. Fichter et Tschudin (2) ont reconnu qu'elle convenait surtout pour la détermination de faibles quantités de bromate et ayant repris l'étude de ce procédé de dosage, nous avons déterminé la teneur en bromate, de divers échantillons de chlorates de K, Na, Ba et Sr (4).

Il n'existe à notre connaissance, aucune étude concernant la réduction des bromates par le soufre et le tellure et seule, la réduction du bromate de potassium par le sélénium a été signalée (5).

L'examen de l'action exercée par le soufre, le sélénium et le tellure sur les bromates, fait suite à celle du soufre sur les chlorates. Mais, contrairement à ce

qui a lieu avec ces derniers sels, les mélanges contenant un bromate et un métalloïde de la famille du soufre sont instables, à la température ordinaire. Cette instabilité aboutissant à une décomposition ou à une inflammation spontanée, il y avait intérêt à connaitre le mécanisme de la réduction de l'ion BrO_3^- et à préciser les conditions dans lesquelles elle peut s'effectuer.

Utilisé les produits suivants :

Soufre ordinaire, en canon, ou purifié par distillation dans un courant d'azote, broyé, puis tamisé.

Sélénium vitreux, pulvérisé, tamisé, lavé à l'eau, puis séché à basse température.

Sélénium gris, obtenu en précipitant à l'ébullition par l'anhydride sulfureux, une solution chlorhydrique d'acide sélénieux (purifié par sublimation); produit essoré, lavé et séché à 100°.

Sélénium rouge amorphe, obtenu comme le sélénium gris, mais en opérant à 20°; produit essoré, lavé, puis séché à basse température.

Tellure pulvérisé et neutre. Dans quelques essais le produit a été porphyrisé, pour augmenter son état de division et le rendre ainsi plus actif.

Bromates de potassium, de baryum et d'argent purifiés par recristallisation; sels en petits cristaux non broyés.

Dans tous les mélanges utilisés, les proportions ont été choisies de telle façon qu'en fin de transformation, le métalloïde se trouve en léger excès. Tous les mélanges ayant servi aux essais ont été obtenus par brassage, en vase clos des matières pesées; mélanges sans trituration.

Soufre et bromates.

Soufre et bromate de potassium. — Mélanges renfermant 21,8 0/0 de soufre. La plupart des réductions ont été observées après avoir disposé 0,5 à 13 g de mélange dans des vases à peser, munis d'un bouchon en verre rodé, mais n'assurant pas une fermeture hermétique. Cependant les mêmes phénomènes ayant été observés en tubes scellés, on ne saurait mettre en cause, les vapeurs contenues dans l'atmosphère du laboratoire.

A l'air humide, les corps en présence pris séparément, peuvent être considérés comme stables. Bien que Moissan (6) ait montré l'oxydation du soufre à l'air, cette transformation est trop lente pour permettre d'expliquer la réduction du bromate quelques heures après sa mise en contact avec le soufre. De plus, des mélanges étant demeurés stables pendant plus de six ans, en présence d'oxygène et de vapeur d'eau, c'est-à-dire avec les produits pouvant résulter de l'oxydation du soufre, on voit que celle-ci n'intervient pas dans la réaction. Enfin, le bromate de potassium n'est pas un sel hygroscopique, car à 20° son Hc. max. se trouve compris entre 98,6 et 100 (7).

Lorsque les conditions nécessaires se trouvent réunies, le mélange de $S + BrO_3K$ entre en réaction dès la température ordinaire, à la lumière ou dans l'obscurité, après une durée de contact ayant varié de 15 heures à 85 jours. Il y a d'abord émission de produits volatils acides, puis la masse primitivement jaune clair passe au jaune orangé et à l'orangé, en dégageant des vapeurs de brome et de bromure de soufre. A cet état, les mélanges conservés en vases clos cessent d'évoluer, mais exposés à l'air humide ils absorbent la vapeur d'eau et peuvent alors s'enflammer spontanément; l'addition d'une goutte d'eau provoquant le même résultat. Parmi les facteurs agissant sur la réduction de l'ion BrO_3^- dans ces conditions, il faut citer, la température, la vapeur d'eau et l'état de division du métalloïde.

Au-dessous de 20° aucune transformation n'a pu être observée et l'intervalle de temps séparant le mélange des matières, du moment où la réduction devient sensible, diminue rapidement à mesure que la température s'élève.

La présence de la vapeur d'eau est indispensable pour que la réaction s'amorce; celle-ci n'intervenant pas en milieu sec. Nous avons pu conserver pendant dix ans, en tubes scellés et sans altération sensible, des mélanges dans l'air sec en présence d'anhydride phosphorique. Cependant, au bout de ce temps, ils ont réagi au contact de l'air humide. De même, nous avons pu observer une réaction en enfermant le mélange dans des tubes, après avoir fait le vide complet, à l'aide d'une trompe à mercure et introduit ensuite une petite quantité de vapeur d'eau (12,5 à 16,5 mm de mercure) par chauffage dans le vide de cristaux de gypse, avant le scellement des tubes. Les essais en milieu sec montrent le rôle primordial de la vapeur d'eau, mais ceux effectués dans le vide prouvent que la transformation s'effectue en l'absence totale d'oxygène. Par suite, elle débute par une action du soufre sur le sel et non par celle de traces d'anhydride sulfureux sur ce dernier.

Pour que la réduction se produise, il est nécessaire que le soufre soit assez divisé. Pour le démontrer, du soufre pulvérisé a été tamisé, de façon à ne conserver que les fractions extrêmes, puis la partie contenant les plus grosses particules (dimensions comprises entre 0,17 et 0,61 mm) a été lavée à l'eau pour éliminer toutes

les poussières adhérentes. La partie la plus fine, ayant traversé un tamis de 1.300 mailles au cm². a été soumise à l'action d'un courant d'air ascendant pour en extraire les particules les plus ténues, qui ont été retenues par un disque de papier filtre. Cette fraction était formée de parcelles ayant des dimensions comprises entre 0,003 et 0,060 mm. Des mélanges préparés de la même façon avec ces deux échantillons de soufre, puis conservés dans les mêmes conditions, ont fourni des résultats bien différents. Ceux renfermant le soufre à grains fins ayant réagi après 5 à 6 jours, tandis que ceux à base de soufre à gros grains n'ayant subi aucune altération après six ans de contact.

En fait, lorsque l'on prépare un mélange avec du soufre fraîchement broyé, il renferme toujours assez de fines particules, pour que la réduction puisse se produire rapidement. Par contre, au bout de quelque temps, les plus fines particules ayant disparu par sublimation lente, au profit des plus grosses, la réduction devient impossible et comme on a pu le constater le mélange demeure stable.

En enfermant du mélange de S + BrO_3K, en tubes scellés, il a été possible vers 20°, de suivre les transformations et de rechercher la nature des produits formés. Dans ces conditions, la quantité d'eau présente dans chaque tube (eau adsorbée par le verre ou par les constituants du mélange) étant minime et limitée, la réaction s'est arrêtée avant d'atteindre l'inflammation. Après avoir retenu le bromure de soufre formé, par une colonne de limaille d'argent, suivant la technique déjà indiquée (8) on a pu caractériser l'anhydride sulfureux. Le bromure de soufre étant peu volatil et imprégnant la masse résiduelle, après épuisement de celle-ci, à l'abri de l'air humide, par le tétrachlorure de carbone sec, pour éliminer Br_2S_2, il est resté un produit très acide dans lequel l'analyse a montré la présence des ions H^+, SO_4^-, BrO_3^-, Br^- et K^+. Dans quelques essais, l'acidité libre exprimée en SO_4H_2 pour 100 g de mélange, a été trouvée comprise entre 1.788 g et 4.692 g et la teneur en SO_4 total comprise entre 3.980 g et 12.092 g. Pour rechercher le bromure formé, il a été nécessaire de reprendre le résidu par une solution de bicarbonate de sodium, de manière à éviter la destruction des ions Br^- en milieu acide par l'excès de bromate.

En résumé, dans la réduction en présence de traces d'eau, il se forme en plus de SO_2 + Br_2S_2, du bromure et un mélange de SO_4K_2 + SO_3.

Grâce à la faible quantité d'eau mise en œuvre dans ces essais, la réaction s'était arrêtée, mais en suspendant dans d'autres tubes scellés, une bandelette de papier filtre humide il y a eu, soit dégagement de brome, soit explosion des tubes par suite d'une autoinflammation du mélange en vase clos.

Le sélénium réduisant le bromate de potassium en solution aqueuse, nous avons recherché s'il n'en serait pas de même, pour le soufre. En maintenant en contact du soufre divisé avec une solution saturée de bromate de potassium, contenant un excès notable de sel solide et dans des conditions telles que toute évaporation soit impossible, nous avons pu observer une réduction. Après un contact prolongé à la température ordinaire (3 à 8 mois) il y a eu en effet, réaction accompagnée d'une libération de brome avec formation de SO_4K_2 + SO_4H_2.

Tout ce qui précède, montre le danger résultant de l'instabilité du mélange de soufre et de bromate de potassium pour les compositions pyrotechniques en renfermant. La température relativement basse à laquelle la réaction débute et la minime quantité d'eau nécessaire, justifient le soin apporté industriellement à l'élimination du bromate contenu dans le chlorate de potassium.

Soufre et bromate de baryum. — Mélanges renfermant 18,7 0/0 de soufre. Comme le précédent le système S + $(BrO_3)_2Ba.OH_2$ est instable et conservé en vase clos entre 22° et 25° il prend feu spontanément après quelques jours de contact (2 à 11 jours). La présence d'eau de cristallisation dans la molécule du sel, facilite la réduction et entraîne l'inflammation, ce qui rend ce mélange plus dangereux que celui renfermant le sel de potassium, car il ne nécessite pas un apport d'eau extérieur, pour pouvoir atteindre ce stade extrême de la décomposition.

Comme avec le système S + BrO_3K, la réduction débute par une émission de produits volatils à caractère acide et par la coloration orangée de la masse. L'inflammation se produit ensuite rapidement et ce fait a rendu difficile la caractérisation des produits de la réaction; cependant, on a pu constater la formation de bromure de soufre, d'anhydride sulfureux et de sulfate de baryum.

Soufre et bromate d'argent. — Les mélanges utilisés renfermaient 16,9 0/0 de soufre. Le système S + BrO_3Ag est instable; à la température ordinaire il donne lieu à une émission lente de produits acides, mais sans prendre feu spontanément comme avec le bromate de baryum.

Sélénium et bromates.

Sélénium et bromate de potassium. — Dans une étude sur l'action du sélénium sur quelques sels, Montignie (5) a signalé la facilité de la réduction du bromate

de potassium, en solution aqueuse avec libération de brome. La réaction entre le sélénium et le bromate, pris à l'état solide, étant rapide, nous avons examiné cette transformation en présence de l'air humide.

Les mélanges employés renfermaient 41,5 0/0 de sélénium, c'est-à-dire un léger excès de ce dernier. Quel que soit l'échantillon de métalloïde mis en œuvre (Se vitreux, gris ou rouge) les mélanges sont peu stables et dès la température de 20° à 25° ils se prennent en masse, quelques secondes après la mise en contact des matières. Leur couleur devient jaune ou orangée en surface et il se dégage une odeur nauséabonde. A cet état, traités par une goutte d'eau, ils donnent une réaction vive, avec émission brusque de fumées rouges, mais sans flammes ni incandescence. Avec le sélénium rouge, plus actif que les autres formes, cette réaction vive peut être obtenue par simple exposition du mélange dans une atmosphère humide saturée. En résumé, en présence d'eau sous un état quelconque, le système $Se + BrO_3K$ devient le siège d'une transformation rapide, pouvant aboutir à une réaction brusque, mais sans inflammation; le sélénium, même en présence d'un oxydant, ne donnant pas de flammes comme le soufre.

Parmi les produits formés à l'air humide, nous avons pu caractériser le brome, le protobromure de sélénium (Br_2Se_2 liquide rouge sang) et les acides bromhydrique, sélénieux et sélénique.

Pour préciser le rôle de l'eau dans les phénomènes observés, nous avons préparé des mélanges en tubes scellés et en milieu sec (P_2O_5). Le mode opératoire suivi, ainsi que le matériel utilisé, ayant été décrits antérieurement (9). Dans ces conditions et quel que soit l'état physique du sélénium, aucune transformation n'a été sensible pendant plus de trois ans. Mais, il y a eu réaction par contact ultérieur avec l'air humide et d'autant plus vite que cet air renfermait plus de vapeur d'eau.

Au cours de la transformation de ce mélan e nous avons signalé la formation superficielle de produits de couleur jaune ou rangée. Il est probable qu'ils sont constitués par de l'oxybromure de sélénium SeO_2Br_2 provenant de l'action du brome sur le sélénium en présence d'anhydride sélénieux.

La réduction de l'ion BrO_3^- par le sélénium signalée par Montignie (5) a été examinée en faisant agir les trois échantillons de métalloïde sur la solution saturée du sel. A la température ordinaire l'action est rapide et la mise en liberté du brome immédiate. Elle s'accompagne d'un échauffement sensible et le sélénium disparaît d'autant plus vite qu'il est plus divisé; le sélénium rouge se dissolvant par exemple en quelques minutes, par agitation. La nature des produits formés dépend des conditions opératoires. En présence d'un excès de sel, la solution s'acidifie et prend une teinte rouge due au brome; finalement, elle contient les ions H^+, Br^-, et SeO_4^-, sans SeO_3^-. S'il y a excès de sélénium, le brome visible au début disparaît par agitation et finalement la solution renferme les ions H^+, Br^-, SeO_3^- et SeO_4^-.

Enfin, en agitant un mélange de sél nium gris et de carbonate de calcium précipité, avec de la solution saturée de bromate, la réacti n devient plus lente et il se dégage du gaz carbonique sans mise en liberté de brome. Après séparation de l'insoluble contenant du sélénite de calcium mélangé : l'excès de carbonate, la solution neutre contient du bromure de calcium et es traces de SeO_3^-. Dans ce cas, il y a oxydation du sélénium et réduction du romate, sans intervention ultérieure des produits formés en première phase.

Sélénium et bromate de baryum. — Les mélanges utilisés renfermaient 36,7 0/0 de sélénium. Le système $Se + (BrO_3)_2Ba.OH$ est instable; à l'air humide, vers 24°, la réduction devient sensible après quelque minutes. Il se dégage des vapeurs de brome et d'acide bromhydrique et dans l masse des grains blancs et jau es deviennent visibles. Comme avec le bromate de potassium, il se forme les ions H^+, Br^-, SeO_3^- et SeO_4^-.

Le mélange fraîchement préparé et traité par une goutte d'eau donne une réaction vive, avec échauffement et production de fumées rouges. Malgré la vivacité de cette transformation il n'y a pas de flammes ou d'incandescence.

Sélénium et bromate d'argent. — Mélanges renfermant 33,3 0/0 de sélénium. Comme les précédents ils ne sont pas stables, car vers 20° et à l'air humide ils se colorent en jaune ou en rouge en émettant des vapeurs acides. De même, il se forme les ions H^+, SeO_3^-, SeO_4^- et Br^- (en BrAg). Enfin, traité par une goutte d'eau le mélange fuse d'un seul coup, en émettant des fumées blanches et avec incandescence du résidu, mais sans produire de flammes.

Tellure et bromates.

Tellure et bromate de potassium. — Le mélange des matières solides est instable et vers 25°, exposé à l'air humide il y a réduction du sel avec formation d'acide tellurique. La réaction est lente et ne s'accompagne pas de transformations visibles, comme avec le soufre ou le sélénium.

En solution aqueuse maintenue saturée par un excès de sel, le tellure réduit

lentement le bromate, dès la température ordinaire, avec formation d'acide tellurique. L'attaque étant d'autant plus rapide que le métalloïde est plus divisé, sa porphyrisation facilite la réduction.

Tellure et bromate de baryum. — A l'air humide, le mélange des produits solides est instable mais la transformation n'est décelable que par l'analyse du résidu.

Tellure et bromate d'argent. — Mélange instable dès la température ordinaire. La réduction a lieu lentement, avec émission de produits acides.

Mécanisme de la réduction.

L'étude de la réduction des bromates de potassium, de baryum et d'argent, par les métalloïdes de la famille du soufre, a mis en évidence les deux faits suivants :

1° Nécessité de la présence d'eau;

2° Rôle primordial de la division du métalloïde.

Dans une note relative à l'action des chlorates sur le soufre, le sélénium et le tellure, Amiel (10) avait signalé la présence nécessaire de l'eau pour assurer l'oxydation rapide du métalloïde. Comme nous avons pu le vérifier, l'eau sous forme liquide ou à l'état de vapeur, doit être présente pour que la réaction s'amorce, car l'oxydation du métalloïde et la réduction concomitante de l'ion BrO_3^-, n'interviennent que grâce aux éléments de ce corps. Toutefois, ceci n'est exact qu'à la température ordinaire (vers 20°) car à chaud, la transformation peut intervenir en milieu anhydre, mais le processus en est alors tout différent.

D'un mémoire de Compardou (11) il résulte que les métalloïdes sont susceptibles de décomposer l'eau en s'emparant de son oxygène, lorsqu'ils se trouvent en présence d'une matière pouvant fixer l'hydrogène devenu libre. Avec des composés tels que les bromates, aucun catalyseur n'est nécessaire pour provoquer cette réaction; le métalloïde devient l'accepteur d'oxygène et l'oxydant l'accepteur d'hydrogène.

D'ailleurs, le rôle de l'eau ne se limite pas au cas du soufre du sélénium et du tellure avec les bromates, mais comme nous aurons l'occasion de le voir il permet d'expliquer l'action de ces mêmes corps sur les autres sels oxyhalogénés chlorates et iodates.

Avec le système $S + BrO_3K$ on peut admettre en première phase :

$$S + 2OH_2 \longrightarrow SO_2 + 2H_2 \qquad (1)$$

$$3H_2 + BrO_3K \longrightarrow BrK + 3OH_2 \qquad (2)$$

Ainsi s'explique la présence de l'anhydride sulfureux et du bromure parmi les produits de la réaction en tube scellé et le fait que de minimes quantités de vapeur d'eau sont suffisantes pour entraîner une transformation profonde de la masse; l'eau mise en œuvre initialement se reformant lors de la réduction du bromate.

Mais, comme on a pu le vérifier, en présence de traces d'eau et de l'excès de bromate, l'anhydride sulfureux s'oxyde en donnant en deuxième phase, du bromure et de l'anhydride sulfurique :

$$3SO_2 + BrO_3K \longrightarrow 3SO_3 + BrK \qquad (3)$$

L'anhydride sulfurique possédant des propriétés oxydantes et formant avec les sels halogénés des composés d'addition instables (12) libère du brome, qui avec le soufre donne du bromure de soufre et de l'anhydride sulfureux qui rentre dans le cycle réactionnel :

$$2SO_3 + 2BrK \longrightarrow SO_4K_2 + Br_2 + SO_2 \qquad (4)$$

En présence de quantités d'eau plus importantes (tubes scellés renfermant une bandelette de papier filtre humide) la transformation devient plus profonde, SO_2 agissant à l'état d'acide sulfureux en donnant du brome et de l'acide sulfurique. Dans ces conditions et comme on a pu le constater, le dégagement de brome est si important qu'il devient visible ou le tube explose, par suite de l'inflammation de la masse en vase clos, sous l'effet d'un ensemble de réactions exothermiques, résultant de l'hydrolyse du bromure de soufre.

Ce qui précède s'applique également au système $S + (BrO_3)_2Ba.OH_2$ sur lequel on a pu déceler avant son inflammation, la formation de SO_2, Br_2S, et de SO_4Ba.

Il en est de même pour les mélanges $Se + BrO_3K$ et $Se + (BrO_3)_2Ba.OH_2$ dans lesquels il se forme de l'anhydride sélénieux au lieu d'anhydride sulfureux, suivant les réactions (1) et (2). Mais, dans ce cas, le brome formé se retrouve en partie à l'état libre et en partie à l'état de protobromure de sélénium. Enfin, le brome oxyde l'acide sélénieux en acide sélénique en donnant lieu à un équilibre :

$$Br_2 + SeO_3H_2 + OH_2 \rightleftharpoons SeO_4H_2 + 2BrH \qquad (5)$$

Nous avons montré le rôle joué par la pulvérisation du métalloïde, la réduction se trouvant facilitée par son état de division. Avec le soufre, on pouvait se demander si ce corps intervenait à l'état solide ou par l'intermédiaire de sa vapeur. La tension de cette vapeur étant à 20° extrêmement faible et de l'ordre de 0,0001 mm de mercure (13) ne suffit pas pour permettre d'expliquer la rapidité de l'action réductrice constatée. D'autre part, à la température ordinaire, le sélénium et le tellure, bien que ne possédant pas de tension de vapeur sensible, réduisent les bromates et le sélénium beaucoup plus facilement que le soufre. Par suite, il faut admettre que les trois métalloïdes, agissent uniquement à l'état solide, comme dans les réactions examinées antérieurement (9).

D'ailleurs, les divers systèmes étudiés présentent tous les caractères particuliers de ces réactions entre solides : nécessité d'au moins un corps soluble dans l'eau (bromate), présence indispensable de traces d'eau et transformation facilitée par l'état de division des constituants du mélange.

Nous avons indiqué que ces réactions entre solides, en présence de la vapeur d'eau pouvaient également se produire par action de la solution aqueuse saturée du corps soluble sur le corps insoluble et c'est ce qui a été vérifié avec les mélanges $S + BrO_3K$, $Se + BrO_3K$, $Se + (BrO_3)_2Ba.OH_2$ et $Te + BrO_3K$.

En résumé, la réduction des bromates par les métalloïdes de la famille du soufre, se classe dans la catégorie des réactions entre solides, mais où l'eau joue à la fois un rôle physique et un rôle chimique en prenant part à la transformation.

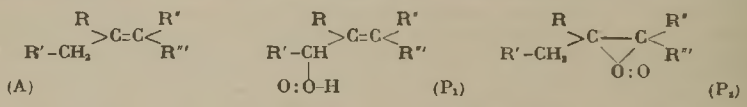
De tous les métalloïdes étudiés, c'est le sélénium qui a paru le plus actif, quelle que soit la variété utilisée, ensuite vient le soufre et enfin le tellure.

(1) P. Verola, *Chimie et fabrication des explosifs*, 1922, p. 139. — (2) Gartenmeister, *D. R. P.* 207.700; F. Fichter et Fr. Tschudin, *Helv. Chim. Acta*, 1927, **10**, 267. — F. Taradoire, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 1152. — (3) A. Junck, *Gesamte Schiess. u. Sprengstoffwesen*, 1913, **8**, 412. — (4) F. Taradoire, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 1759. — (5) E. Montignie, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 1392. — (6) H. Moissan, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 723. — (7) F. Taradoire, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, **7**, 722. — (8) F. Taradoire, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, **8**, 856. — (9) F. Taradoire, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 866. — (10) J. Amiel, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 465. — (11) J. Compardou, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 986. — (12) C. Schultz-Sellack, *Ber.*, 1871, **4**, 109. — (13) R. Dubrisay, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 1549.

N° 68. — Autoxydation de cétones saturées catalysée par la phtalocyanine de nickel;

par M. C. PAQUOT (27.12.44.)

Dans un travail précédent (1) j'ai montré que la double liaison C = C était le siège de phénomènes d'autoxydation, et que ceux-ci étaient notablement accrus par catalyse par les phtalocyanines, et en particulier par celle de nickel. Deux types de peroxydes P_1 et P_2, ayant la structure suivante pour un corps A, permettaient d'expliquer la formation de tous les produits identifiés dans ces réactions :



Il est intéressant de voir quels sont les produits obtenus dans l'autoxydation de corps contenant la double liaison C = O. Nous laisserons provisoirement de côté les acides gras et leurs dérivés, contenant ce groupement C = O, pour nous attacher à l'étude des cétones. Nous ne parlerons pas de l'autoxydation des aldéhydes, phénomène beaucoup mieux connu et étudié que celle des cétones.

D'après les exemples étudiés, l'autoxydation des cétones, de formule générale $R-CO-CH_2-R'$, porte sur le CH_2 voisin du groupe carbonyle pour donner d'abord un peroxyde type P_1 : $R-CO-\underset{\underset{O:O-H}{|}}{CH}-R'$. Ce peroxyde évolue de deux façons différentes : soit vers la formation d'α-dicétone $R-CO-CO-R'$, soit vers la coupure en aldéhydes $R-CHO + R'-CHO$, ceux-ci subissant le plus généralement une oxydation ultérieure en acides $R-CO_2H + R'-CO_2H$. La proportion d'α-dicétone est en général nettement inférieure à celle des acides.

Notons que Jenkins (2) propose dans le cas des cétones aromatiques $R'-CO-CH_2-C_6H_5$ un mécanisme différent faisant intervenir la forme énolique de la cétone, et écrit :

$$R_1\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 \longrightarrow R\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}CH\text{-}C_6H_4 \longrightarrow \left[R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{=}\overset{\overset{O}{|}}{CH}\text{-}C_6H_5 \right] \longrightarrow R\text{-}CO_2H + C_6H_5\text{-}CHO$$

Le passage par cette forme énolique n'est pas nécessaire pour expliquer l'autoxydation des cétones. Il suffit d'admettre que la fonction C = O agit sur le CH_2 en α et le rend susceptible d'être oxydé. Cette activation est analogue à celle que produit un groupement C_6H_5 sur le CH_2 voisin, ainsi que je l'ai déjà montré (1).

Résultats. — De façon générale, les cétones saturées exigent pour être oxydées une température plus élevée (120°-130°) que les carbures éthyléniques de structure comparable (60°-80°).

L'expérience montre qu'une méthylcétone CH_3–CO–CH_2–R (exemple : la méthylhéxylcétone) est autoxydée plus difficilement qu'une autre de formule R–CH_2–CO–CH_2–R (exemple : la butyrone), ce qui est normal puisque dans ce dernier cas, il y en a α du C = O deux groupements CH_2 susceptibles d'être oxydés, alors qu'il n'y en a qu'un dans le premier cas. Avec une cétone cyclique comme la cyclohéxanone, on obtient par coupure, non pas deux acides, mais un diacide, l'acide adipique.

Oxydation de la méthyléthylcétone (*butanone*-2). — Dans les conditions où l'on peut oxyder la méthyléthylcétone, c'est-à-dire à 60°, celle-ci ne s'oxyde pas du tout (1) la température n'étant pas assez élevée.

Oxydation de la méthylhexylcétone (*octanone*-2). — L'oxydation de la méthylhéxylcétone a duré 100 heures à 130° avec 8/1.000 de phtalocyanine de nickel comme catalyseur. Plusieurs tours de distillation ont permis de séparer diverses fractions. Les fractions acides ont été dosées par HONa N/10 et par la méthode de Duclaux, les constituants cétoniques et aldéhydiques par leurs dérivés cristallisés habituels (semicarbazone, 2.4-dinitrophénylhydrazone). Le bilan de l'oxydation peut se formuler ainsi :

CH_3-CO-CH_2-C_6H_{11} →	CH_3–CO–CH_2–C_6H_{11} non oxydé	55 0/0 (en poids)
	CH_3–CO–CO–C_6H_{11}	1
	C_6H_{11}–CHO	1
	C_6H_{11}–CO_2H	13
	CH_3–CO_2H	7
	Corps non identifié E = 260°-265°	7
	H_2O	3

Oxydation de la butyrone (*heptanone*-4). — L'oxydation a duré 75 heures à 120° avec 8/1.000 de phtalocyanique de nickel. Après oxydation le produit est fortement acide, aussi il est neutralisé par la soude. De la solution aqueuse de neutralisation on extrait à l'éther de l'α-dicétone, et par évaporation on obtient les sels de sodium des acides propionique et butyrique. La fraction organique contient la butyrone n'ayant pas réagi mélangée d'un peu de dicétone, et de l'aldéhyde butyrique. Le bilan est le suivant :

C_2H_5–CH_2–CO–CH_2–C_2H_5 →	C_2H_5–CH_2–CO–CH_2–C_2H_5 non oxydé	47 0/0
	C_2H_5–CO–CO–CH_2–C_2H_5	4
	C_2H_7–CHO	2
	C_2H_7–CO_2H	23
	C_2H_5–CO_2H	19

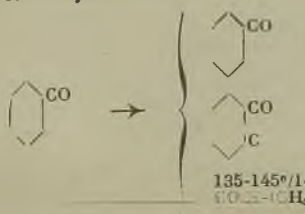
Oxydation de la cyclohexanone. — L'oxydation a duré 100 heures à 125° avec 8/1.000 de catalyseur. Par distillation du produit brut de l'oxydation on sépare :

1° Une fraction contenant la cyclohéxanone non touchée mélangée de cyclohexanedione. Les deux constituants en sont séparés selon la méthode de Riley (3) par extraction par la soude de la dicétone sous sa forme énolique;

2° Une fraction 135°-145°/14 mm colorée en rouge vif, de constitution non établie, déjà trouvée par Riley dans l'oxydation de la cyclohexanone par l'anhydride sélénieux;

3° De l'acide adipique.

Le bilan de cette oxydation est le suivant :



non oxydé	66 0/0
	4
135-145°/14 mm.	9
$(CO_2H)_2$-CO_2H	

Conclusion. — Les cétones saturées sont autoxydables en présence de phtalocyanine de nickel à des températures de l'ordre de 120°-130° et conduisent à des α-dicétones et, en proportions plus élevées, à des produits de coupure, aldéhydes et acides.

(1) PAQUOT, *Autoxydation et oxydation par l'oxygène catalysée par les phtalocyaniques des carbures éthyléniques et benzéniques.* Masson, Paris, 1943. — (2) JENKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2733. — (3) RILEY, *Chem. Soc.*, 1932-1879.

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

N° 69. — Note de laboratoire au sujet d'un mode de préparation des cymènes; par M. BRUN (28.2.44).

Dans un travail paru au Bulletin (1) G. Desseigne donne un procédé de préparation des cymènes. Ce mode opératoire consiste à faire réagir l'isopropanol sur le toluène en présence d'H_2SO_4 à 78 0/0, puis à désulfoner le mélange des cymènes formés par un courant de vapeur d'eau à 160°. Cette dernière modification apportée au mode opératoire de Hans Meyer et Konrad Bernhauer (2) a permis à l'auteur d'obtenir un rendement de 82 0/0 de la théorie par rapport à l'Isopropanol mis en œuvre (le rendement, sans la désulfonation, ne dépasserait pas 35 0/0).

En employant la méthode préconisée par Desseigne pour préparer de l'acide cymène sulfonique, nous avons constaté que, contrairement aux résultats obtenus par cet auteur, les cymènes formés sont presque entièrement à l'état libre, c'est-à-dire en solution dans l'excès de toluène. Il suffit, quand la réaction est terminée, de verser le produit dans une grande quantité d'eau glacée, de décanter la couche toluénique et laver avec une solution de CO_3Na_2 à 10 0/0. La rectificatoin avec une colonne Robert, permet de séparer les cymènes du toluène en excès et des diisopropyltoluènes.

On obtient de cette façon et directement un rendement de 80 à 82 0/0 de la théorie par rapport à l'isopropanol mis en œuvre.

La désulfonation par un courant de vapeur à 160° n'est donc pas utile.

D'autre part, nous avons pu constater, après différents essais, que l'on peut réduire sensiblement la quantité d'H_2SO_4 à 78 0/0 sans que le rendement soit amoindri.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous employons comme appareillage un ballon de 5 litres à 3 tubulures avec agitateur mécanique, réfrigérant à reflux, ampoule à robinet et thermomètre plongeant dans la masse. Dans le ballon on introduit :

Toluène	1.600 g
H_2SO_4 à 78 0 0	2.600 g

On met l'agitateur en marche, chauffe à 70° et ajoute, par l'ampoule, en 1 heure :

Isopropanol	460 g

Après introduction, on agite encore pendant 3 heures à 70°, puis termine par un chauffage de 1 heure à 100°. Après refroidissement, on verse la masse dans une grande quantité d'eau glacée, décante et lave la couche toluénique avec une solution de CO_3Na_2 à 10 0/0. On rectifie avec une colonne Robert.

Le rendement atteint 80 à 82 0/0 de la théorie.

Eb : 174°-176°, d_{15} : 0,870; $n_{D_{20}}$: 1,4959.

Par le même procédé, nous avons pu préparer avec de bons rendements, en faisant varier légèrement la température de réaction, les produits suivants :

Butylbenzène,
Iso-butylbenzène,
Butyltoluène,
Iso-butyltoluène,
Propylbenzène,
Iso-propylbenzène.

(1) G. DESSEIGNE, *Bulletin de la Société chimique*, avril 1935. 2, 5e série, n° 4, p. 617. —
(2) Hans MEYER et Konrad B[illegible] 1939, p. [illegible]

SOMMAIRE DU N° 4-5-6 (suite)

LANTZ (Robert) Etude de la sulfonation du naphtalène. V. Formation et transformation des acides naphtalènedisulfoniques 262

LAGARDE (Lucienne). Dissociation du bicarbonate de sodium en présence de sodium 405

LAUTIÉ (Raymond). Obtention de quelques sels cuivriques 408

LAUTIÉ (Raymond). Relation critique et association moléculaire 410

LESPAGNOL (A.) et LEFEBVRE (Mme). Pouvoir hypnotique de benzoxazolones substituées 386

LOMBARD (René). Contribution à l'étude des acides résiniques : Etude de la composition des gemmes de pin et de la résine d'épicea. Obtention d'un nouvel acide primaire, l'acide dextrosapinique 395

MENTZER (C.) et BILLET (Mlle D). Sur une nouvelle classe de coumarines dérivées du noyau thiophène 292

MENTZER (C.), MEUNIER (P.), LECOCQ (J.) et BILLET (Mlle D). Recherches chimiques dans la série des antivitamines K 430

MICHEL (André), BÉNARD (Jacques) et CHAUDRON (Georges). Sur le mécanisme de la diffusion de l'hydrogène dans le palladium à la température ordinaire .. 336

MONDAIN-MONVAL (P.) et QUIQUEREZ (J.). Systèmes binaires et ternaires séparés en deux couches liquides. III. L'accroissement de viscosité et l'opalescence dans la région critique 380

PAQUOT (C.). Autoxydation de cétones saturées catalysée par la phtalocyanine de nickel 450

PAUL (R.) et NORMANT (H). Action des amines secondaires sur quelques halohydrines dérivées du pentanetriol-1.2.5 388

RIVENQ (Fernand). Etude de quelques persels obtenus par action de l'eau oxygénée I 283

RIVENQ (Fernand). Etude de quelques persels obtenus par action de l'eau oxygénée II 289

SPASSOFF (A.). Influence des différents substituants sur la vitesse de dédoublement des acides β-hydroxyglutariques substitués 275

TABOURY (F.-J.) et VAUTHIER (R.). Contribution à l'étude des racémiques (Acide tartrique) 340

TARADOIRE (F.). Réduction des bromates par le soufre, le sélénium et le tellure. 445

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1864

Administration et Fonctionnement.

Admissions, réclamations, renseignements, changements d'adresse (3 francs de timbres ou un coupon réponse international) et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société. s'adresser au SECRÉTAIRE GÉNÉRAL de la Société Chimique, M. R. DELABY, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au RÉDACTEUR EN CHEF de la Société Chimique, G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e).

Cotisations, comptabilité, s'adresser au TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

Cotisations des Membres de la Société.

Droit d'entrée : 20 francs (un seul versement). Cotisation annuelle : 250 francs pour les Membres résidant en France (joindre 3 francs en plus si l'on désire la carte de Membre sociétaire); 335 francs en tarifs n° 1, 365 francs en tarif n° 2 pour les Membres résidant à l'étranger.

Les cotisations sont payables d'avance :

Soit sous forme de chèque barré *payable à Paris* ou de mandat international ainsi libellé (sans autre indication): **Société Chimique de France**, et adressés à M. le TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 280-28) portant l'indication : **Société Chimique de France**, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7e).

Prière de ne pas envoyer de mandats. Il n'est pas délivré de reçu, sauf sur demande spéciale accompagnée du montant du timbre du reçu et des frais d'envoi.

Prière d'éviter à la Société les recouvrements postaux toujours onéreux et qui sont envoyés le 1er février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du *Bulletin* : MASSON et Cie, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6e). Tarif intérieur : **500** francs. Prix pour l'Etranger : **650** francs (tarif n° 1) et **700** francs (tarif n° 2).

Il n'est plus possible de délivrer des numéros séparés.

Prix de vente des publications de la Société Chimique de France

(Port en sus pour l'étranger).

ANNÉES DU BULLETIN	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
Années antérieures à 1943.....	550 fr.	650 fr.
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décade ou d'une collection.		
TABLES		
Série I. (1858-1874). chaque série...	65 fr.	75 fr.
Série II. (1875-1888). chaque série...		
Série III. (1889-1898). ensemble.	200	240
Série IV. (1899-1906). ensemble.		
Série IV. (1907-1916)	530	620
Série IV. (1917-1926)	470	550
Série IV. (1927-1933)	640	750
Collection complète	1.550	1.800

VOLUME DES CONFÉRENCES	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
1893-1900.....	20 fr.	25 fr.
1920-21.....	55	65
1922.....	55	65
1923.....	55	65
1924.....	55	65
1925-26.....	65	75
1927-28.....	105	125
1929-30-31-32.....	105	125
1933-34-35.....	125	150
1936-37-38.....	125	150
Collection complète.....	520	620
VOLUME DU CINQUANTENAIRE (1908) renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.	210 fr.	250 fr.

Imp. P. DUPONT, 12, r. du Bac-d'Asnières, Clichy. Le Gérant : G. RÉMOND Autorisation S.7.
Dépôt légal, 1944, 2e trimestre. N° [illegible]