

puis plus rapidement, de sorte qu'avec une grande hauteur, il n'y aurait plus qu'une faible proportion de la masse décomposée dans un temps donné :

Volumes d'eau oxygénée.....	20 <sup>cc</sup>	30 <sup>cc</sup>	50 <sup>cc</sup>	100 <sup>cc</sup>
Hauteur de liquide en résultant avec des tubes de 1 <sup>cm</sup> ,6 de diamètre.....	10 <sup>cm</sup>	15 <sup>cc</sup>	25 <sup>cc</sup>	50 <sup>cm</sup>
Durée $\tau$ de 1/2 décomposition.....	0 <sup>h</sup> ,17	0 <sup>h</sup> ,22	0 <sup>h</sup> ,42	1 <sup>h</sup> ,55

*Vitesse de la réaction.* — En prenant la formule générale (1), on trouve que la valeur  $n=2$  concorde avec un assez grand nombre d'expériences, de même que pour le noir de platine.

*Expériences comparatives avec la mousse de platine chargée de différents gaz à des températures différentes.* — On la chauffait au rouge et on la mettait, encore tiède, en rapport avec une pompe à mercure : on faisait le vide 2 ou 3 fois en laissant rentrer le gaz pur et sec, soit vers 8°, soit vers — 75° (neige carbonique et acétone). On prenait 1 gr. pour 20 cc. d'eau oxygénée à 28 vol. (0,082 de H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>). Voici les durées  $\tau$  observées :

	H <sup>2</sup> .	CO <sup>2</sup> .	O <sup>2</sup> .	N <sup>2</sup> .	
A 15°	Chargement à + 8° ...	19 <sup>h</sup>	»	44 <sup>h</sup>	} 6500 heures environ
	Chargement à — 75°...	51	126 <sup>h</sup>	»	
A 33°	Chargement à + 8°....	88 <sup>h</sup>	9	14	} 1200 heures environ
	Chargement à — 75°...	16	33	43	

On employait ici une eau oxygénée commerciale dite « pure », mais en réalité acidulée par HCl et en conséquence d'une décomposition beaucoup plus lente que celle de Merck purifiée par distillation dans le vide, employée dans les expériences précédentes (faites avant 1914).

Sans déduire de conséquences formelles de ces expériences, on remarquera seulement que la comparaison des valeurs de  $\tau$  avec et sans catalyseur, montre que l'influence catalytique est beaucoup plus accentuée à froid, à 15°, qu'à chaud à 33°; ainsi avec l'azote à 15°, on a (6500 : 44) = 148, tandis qu'à 33°; on a (1200 : 14) = 86. On trouvera pour le charbon de bois un résultat semblable.

**N° 37. — Recherches sur l'aspirine. (IV) Solidification en anneaux concentriques de l'aspirine fondue ou dissoute (1);**  
par MM. D. E. TSAKALOTOS et S. HORSCH.

(16.6.1916)

Il est connu que l'aspirine cristallise en petits cristaux prismatiques bien caractéristiques. Au cours de nos recherches sur l'aspi-

(1) Ces recherches ont été communiquées dans la séance du 3 avril 1915 de la section des Sciences du Syllogue Parnasse.



rine, nous avons obtenu une nouvelle forme de solidification de l'aspirine fondue ou dissoute, dont la description fait le but de la présente note.

L'aspirine chauffée à feu nu sur un porte-objet jusqu'à fusion, en évitant de dépasser le point de fusion, on remarque que la



Fig. 1.

solidification en grande partie ne se fait plus en cristaux prismatiques, mais sous forme d'anneaux concentriques, qui présentent la disposition suivante :

Il se forme, en général, autour d'un centre rond des anneaux successifs allant d'un anneau d'épaisseur moindre à un autre d'épaisseur plus forte. Cette disposition est rendue clairement par la figure 1 qui est une vue microscopique (grossissement 20) de l'aspirine solidifiée après fusion sous les conditions ci-dessus mentionnées. La figure 2 montre la section d'un de ces groupements d'anneaux.

En général, vues au microscope, ces figures rappellent celle de grains d'amidon (maïs, pomme de terre, etc.).

On peut remarquer aussi que, souvent, l'épaisseur des anneaux va en diminuant du centre à la périphérie.



Fig. 2.

Souvent l'épaisseur de la couche n'est pas la même sur toute la périphérie d'un anneau épais; par endroit, la couche est épaisse et parfois elle est presque aussi mince que celle des anneaux minces. Mais, ce qui est caractéristique, ces sortes de gonfle-



Fig. 3.

ment se suivent d'un anneau épais à l'autre, suivant des rayons déterminés du cercle, ce qui donne parfois à ces éléments une forme étoilée (*fig. 3*).

Cette solidification de l'aspirine en anneaux, après fusion, est tellement fréquente et facile qu'elle peut servir pour l'identification de l'aspirine.

Nous avons observé aussi, que les solutions diluées d'aspirine dans l'alcool éthylique, l'acétone et spécialement dans l'alcool méthylique donnent souvent, après évaporation sur une plaque de verre, la même disposition que celle représentée sur la figure 1 ou bien celle de la figure 4 qui est semblable, avec la différence, que le centre des anneaux est occupé en général par un cristal prismatique. Cette figure (*fig. 4* grossissement 20) représente une vue microscopique d'aspirine dans l'alcool méthylique.

L'aspirine se solidifie aussi sous des formes dendritiques; nous avons ainsi observé après évaporation sur une plaque de verre une combinaison de trois formes de solidification de l'aspirine (cristaux,



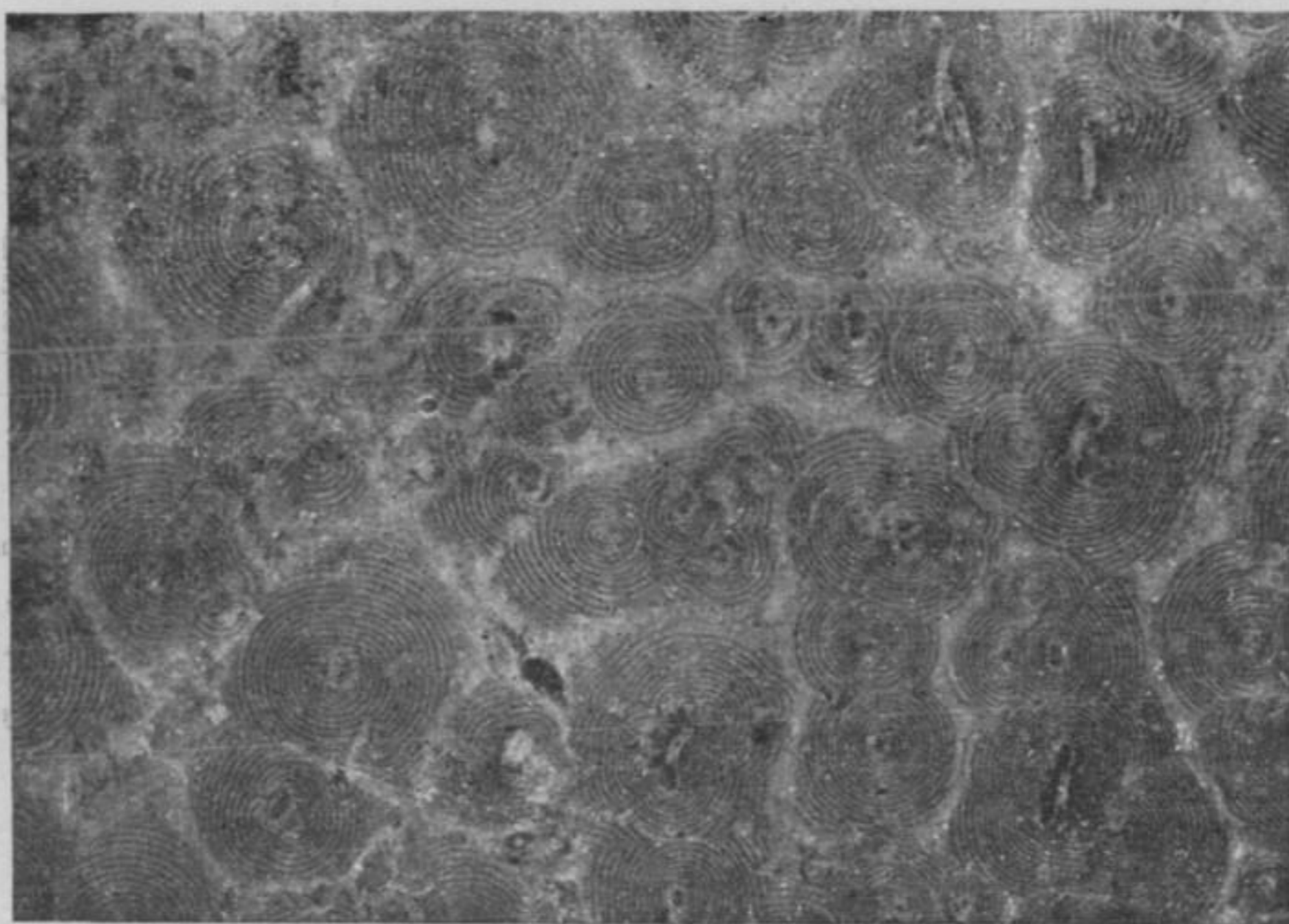


Fig. 4.

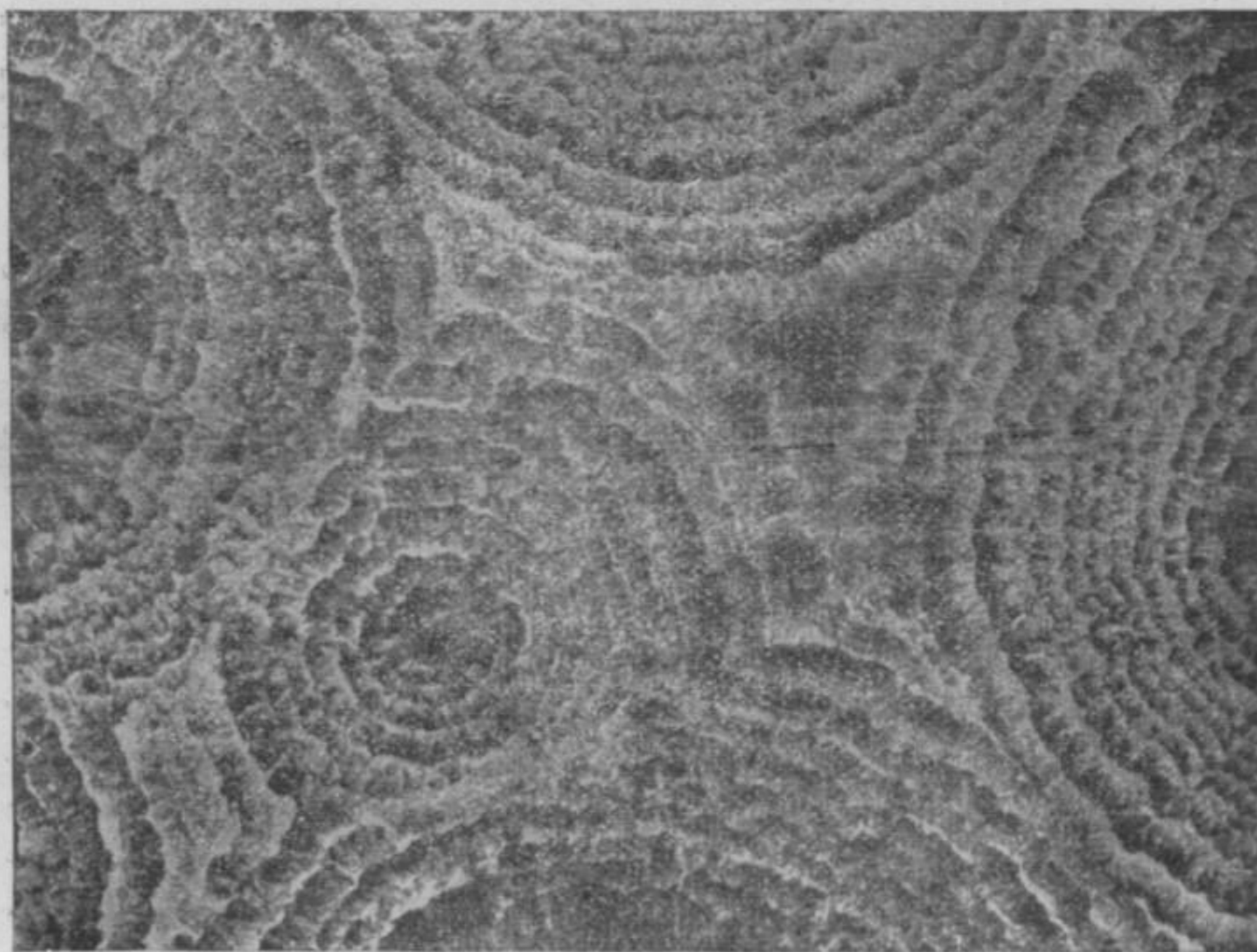


Fig. 5.

formes dendritiques, anneaux). La figure 5 (grossissement 30) re-



présente une solution d'aspirine dans l'acétone où ces trois formes se trouvent combinées.

Nous avons observé que parfois aussi dans les mêmes cas (fusion ou dissolution) des formations en hélice au lieu des formations en anneaux. Sur la figure 6 (grossissement 20), on pourra clairement voir une de ces hélices.

La grandeur des anneaux est très variable. On peut les voir à l'œil nu ou bien, d'ordinaire, au microscope; après fusion, les an-

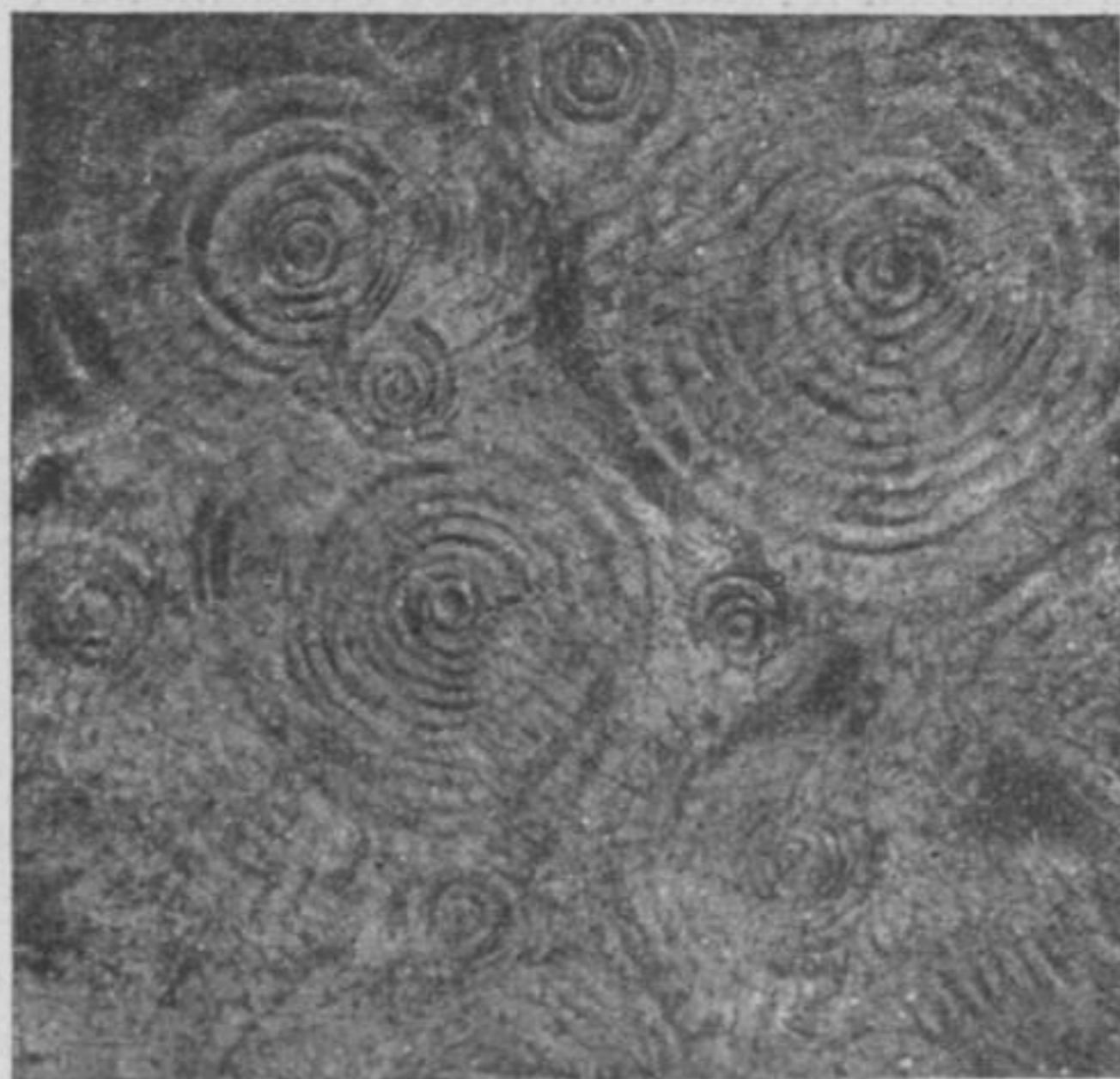


Fig. 6.

neaux sont en général visibles à l'œil nu, tandis qu'il faut un microscope pour ceux obtenus par solution.

Deux ou plusieurs groupements d'anneaux se coupent en général par une ligne droite où l'épaisseur de la matière est moindre; ces lignes de séparation forment presque des hexagones dans lesquels sont inscrits les anneaux. L'image alors rappelle les grains groupés d'amidon de l'endosperme de l'avena sativa.

Des phénomènes analogues à ceux de la fusion de l'aspirine ont été observés par M. Fischer-Treuenfeld (1) avec le soufre fondu. D'après ces expériences ils se forment d'anneaux concentriques analogues à ceux de la figure 1. Mais, nous avons remarqué, en répétant ces expériences, que le centre de ces groupements d'anneaux

(1) FISCHER-TREUENFELD, *Kolloid-Zeitschrift*, avril 1915.



était formé par une dépression, ce qui n'est pas le cas, ainsi que nous l'avons dit, pour l'aspirine.

L'explication des phénomènes observés n'est pas facile; à première vue, on pourrait attribuer ces formations à la capillarité; le centre en se solidifiant le premier, attire vers lui la matière encore fondue qui l'environne et se forme ainsi par la solidification progressive un anneau mince. Ce dernier n'a pas la force d'attirer autant de matière vers lui et ainsi par la solidification consécutive de la matière se forme le premier anneau épais, qui attire vers lui la matière voisine en formant un second anneau mince et ainsi de suite.

M. Fischer-Treuenfeld accepte dans les grandes lignes cette explication des phénomènes observés par lui sur le soufre fondu. Cette hypothèse sur la formation des anneaux concentriques pourrait expliquer les éléments de la figure 1, mais ne pourrait plus s'appliquer sur la figure 4 (cristaux prismatiques entourés d'anneaux), figure 3 (étoiles), figure 6 (hélices).

L'attribution de la cause de ces phénomènes à l'impulsion formatrice de Runge n'avancerait pas la question.

A notre avis on pourrait plutôt rapprocher ces formes annulaires de l'aspirine avec les phénomènes de diffusion, qu'on remarque dans la formation des précipités périodiques (Liesegang). Nous espérons revenir sur ce dernier point.

(Athènes, laboratoire de chimie de l'Université.)

N° 38. — Action du chlorure d'aluminium sur le pétrole;  
par M. Aimé PICTET et M<sup>me</sup> I. LERCZYNSKA.

(24.7.1916)

Peu après la découverte de leur procédé de synthèse à l'aide du chlorure d'aluminium, Friedel et Crafts (1) remarquèrent que ce sel agit aussi en l'absence de composés halogénés sur les hydrocarbures aromatiques; ceux-ci perdent leurs chaînes latérales et se transforment en homologues inférieurs; ainsi l'hexaméthylbenzène se convertit successivement en durène, puis en xylènes.

Cette observation fut bientôt complétée par celle d'Anschütz et Immendorff (2), qui trouvèrent que cette démolition des molécules aromatiques est accompagnée de la formation d'hydrocarbures

(1) *Chem. Soc.*, 1882, p. 115.

(2) *D. ch. G.*, 1884, t. 17, p. 2816.