

Les méthodes d'obtention se rangent en deux catégories : *les unes* (méthodes transpositrices) fournissent directement les alcools vinyliques ; elles consistent dans l'action soit de CO^3K^2 seul, soit de $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{K}$ suivi de KOH alcoolique sur les dibromures allyliques aromatiques, ou encore dans l'action de AgOH sur les iodhydrines styroléniques aromatiques ; *les autres* (méthodes indirectes) consistent dans la saponification ménagée des acétates vinyliques obtenus eux-mêmes comme produits secondaires dans l'action prolongée de l'anhydride acétique sur les glycols primaires tertiaires.

Les alcools vinyliques fonctionnent exactement comme tous les autres alcools non saturés (oxydation, hydrogénation, acylation, allylation, réfraction moléculaire, etc.) ; leur propriété caractéristique consiste dans leur facile transformation en aldéhyde par l'action de la chaleur ou des acides minéraux ; ils possèdent néanmoins une stabilité relative ; certains peuvent être distillés dans le vide et bouillent alors environ 30° plus haut que l'aldéhyde correspondante et 10° plus haut que l'alcool saturé.

Ces alcools vinyliques constituent une preuve très nette de la coexistence possible des deux formes énolique et aldéhydique correspondantes chez les dérivés à fonction simple.

Il n'existe donc aucune impossibilité structurale s'opposant à l'obtention des alcools vinyliques à l'état libre, de sorte que la règle d'Erlenmeyer devrait se réduire à la constatation de la tendance que possèdent les alcools vinyliques à *fonction simple* à se transformer dans la forme aldéhydique plus stable.

M. BOUVEAULT fait observer que cette stabilité des formes vinyliques résulte très probablement de la présence dans la molécule de groupements électro-négatifs.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 71. — Sur le système binaire nicotine et eau ;
par M. D. E. TSAKALOTOS.

La nicotine utilisée dans les expériences ci-dessous mentionnées provenait de la distillation d'une grande quantité de nicotine extraite de feuilles de tabac ; elle était très pure, dans ce sens que

tous les alcaloïdes accessoires en ont été éliminés. 60 gr. de cette nicotine ont été mis à notre disposition par la grande amabilité de M. le professeur Amé Pictet, de Genève. Par une dessiccation sur la potasse solide, et par la lente distillation à la pression ordinaire et dans un courant d'hydrogène, nous avons obtenu un liquide parfaitement incolore, de densité à 20°; $d_4^{20} = 1,00194$, et d'indice de réfraction à la même température $n_D = 1,52893$.

La nicotine ainsi obtenue incolore a été conservée, loin de la lumière, dans des tubes scellés. Malgré ces précautions, elle jaunissait un peu avec le temps, et on devait de temps en temps la redistiller. Nous avons utilisé toutes les fractions qui possédaient dans une solution aqueuse de 50 0/0 une température inférieure de saturation de 62°,8.

Les mélanges étaient formés de proportions variables de deux liquides à expérimenter. La composition de chaque mélange est définie par sa concentration en nicotine et eau, c'est-à-dire par le rapport de sa masse totale à la masse de nicotine et d'eau qu'il renferme.

La courbe de solubilité réciproque de la nicotine et de l'eau, ainsi que Hudson (1) l'a démontré, est une courbe entièrement fermée. Les belles recherches de Timmermans (2) sur les mélanges ternaires ont démontré la grande influence exercée sur la solubilité réciproque d'un mélange binaire par un troisième corps soluble dans l'un des constituants du mélange. Afin d'éviter l'hypothèse que la forme fermée de la courbe pourrait être attribuée à cette cause, nous avons repris les mesures de solubilité réciproque du système nicotine et eau (3).

TABLEAU I.

Solubilité réciproque du système : nicotine + eau

Nicotine %.	Eau %.	Température de saturation.	
		inférieure.	supérieure.
5,4	94,6	homogène	
6,5	93,5	92,7	94,5
15,3	84,7	64,3	195
33,4	66,6	60,8	208
49,6	50,4	62,7	204
66,7	33,3	71,8	194
71,7	28,3	75,8	185
79,2	20,8	86,1	168
84,5	15,5	homogène	

(1) C. S. HUDSON, *Zeit. f. ph. Ch.*, 1904, t. 47, p. 113.

(2) J. TIMMERMANS, *Zeit. f. ph. Ch.*, 1907, t. 58, p. 129.

(3) Une description détaillée de la méthode employée sera publiée autre part.

Les valeurs des températures de saturation diffèrent de celles mesurées par Hudson; en général, elles sont inférieures de 1° à 5°.

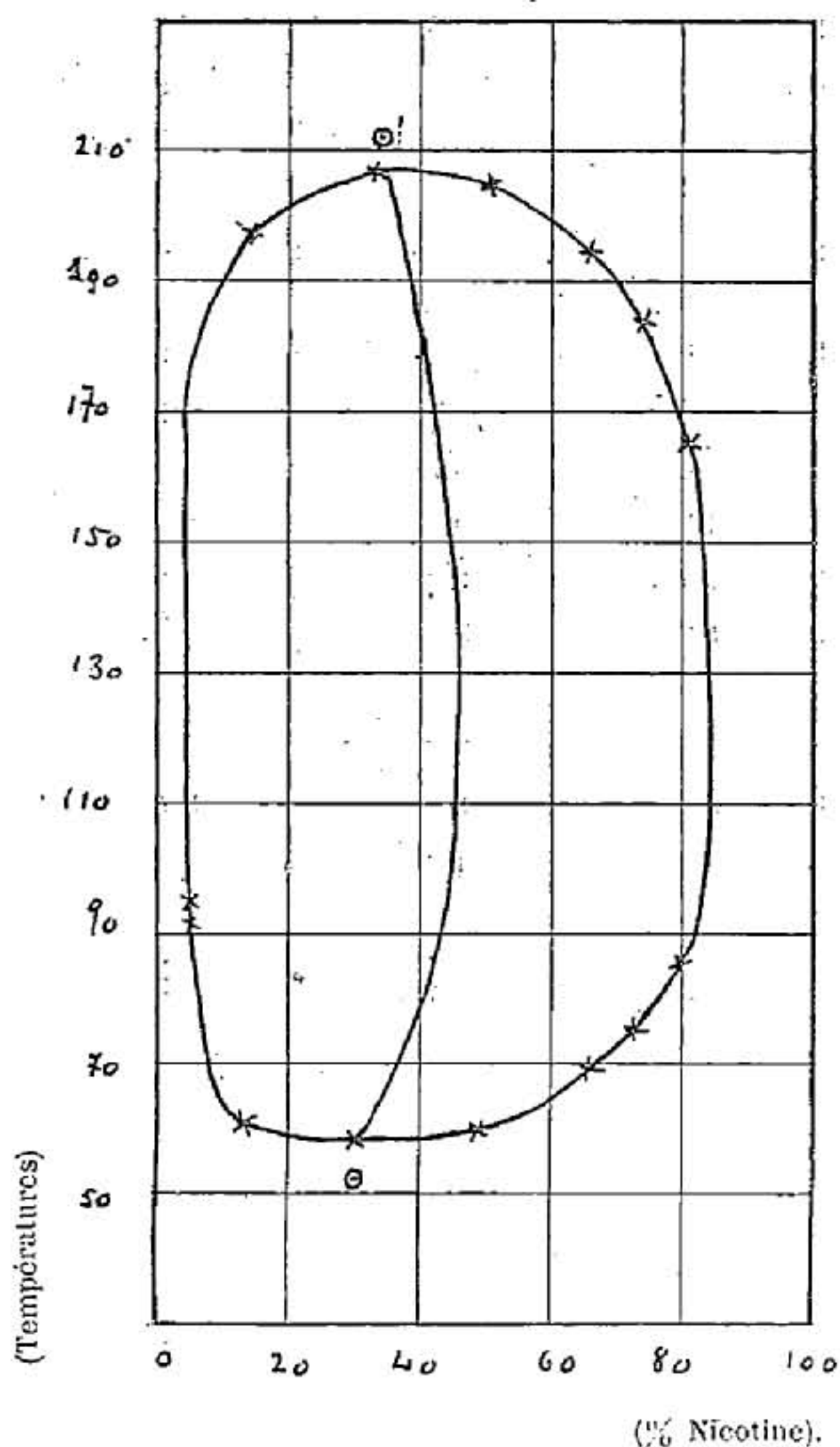


Fig. 1.

La loi du diamètre rectiligne, présentée par Alexejew et par Röthmund, formulée après avoir été reconnue généralement exacte, ne s'applique pas au système nicotine et eau, car, dans ce cas, le diamètre est recourbé vers l'axe des températures. Les points où ce diamètre rencontre la courbe de solubilité ont pour coordonnées les températures critiques θ et θ' et la concentration critique C :

$$\theta = 60,8; \quad \theta' = 208; \quad C = 34 \text{ 0/0 nicotine}$$

La forme de la courbe de solubilité n'est pas essentiellement influencée par l'emploi d'un échantillon extrêmement pur; mais

elle peut être interprétée de deux façons différentes : 1° elle représente, d'après l'hypothèse de Rothmund et de Timmermans, la courbe entière de solubilité d'un système binaire; les courbes non fermées, que présentent d'ordinaire les mélanges binaires, ne seraient qu'une partie de la courbe totale; 2° elle est due à l'existence d'une combinaison moléculaire entre la nicotine et l'eau.

L'étude des coefficients de viscosité des systèmes binaires fournit un moyen très sensible pour révéler l'existence de combinaisons moléculaires à l'état liquide (1). Dans ce cas, la viscosité des divers mélanges est bien supérieure à celle calculée par la règle des mélanges (*courbes positives*).

La méthode employée dans nos expériences a été décrite dans un mémoire précédent. Les coefficients de viscosité ont été calculés par la formule $\eta = k.d.t$ en dynes par cm^2 .

TABLEAU II.

Viscosité du système : nicotine + eau à 20°

$$K = 0,00018188$$

Nicotine %	Eau %	Durée d'écoulement.	Densité à $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	η_{20}
0	100	55,2 ^{sec.}	0,9983	0,01002
33,4	66,6	2149,2	1,0233	0,04637
49,6	50,4	583	1,0342	0,1096
66,7	33,3	1355	1,0402	0,2563
71,7	28,3	1727,5	1,0417	0,3272
73,9	26,1	1821	1,0414	0,3448
79,2	20,8	1866	1,0390	0,3527
86,1	13,9	1511	1,0363	0,2847
100	0	247,2	1,0091	0,04536

La courbe des coefficients de viscosité de ce système (*fig. 2*) ressemble à la courbe des mêmes coefficients du système *acide acétique + pyridine* (2) à la même température. Elle présente un *maximum bien défini correspondant à la concentration 78 0/0 en nicotine*. La différence entre la valeur de η du mélange 78 0/0 nicotine + 22 0/0 eau et la valeur de η de ses deux constituants est très grande, presque 8 fois supérieure à celle de la nicotine et 35 fois supérieure à celle de l'eau. De même, la courbe des

(1) TSAKALOTOS, *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. 3, p. 1233.

(2) TSAKALOTOS, *loc. cit.*, p. 242.

densités présente un maximum à la concentration 72 0/0 en nicotine.

L'allure de ces courbes démontre l'existence d'une combinaison moléculaire entre la nicotine et l'eau, mais la constitution de cette combinaison ne peut pas être déterminée. Le maximum de densité et de viscosité ne correspond à la constitution du composé moléculaire que dans des cas très rares ; d'ordinaire, il est déplacé.

La méthode par laquelle la constitution de ce composé pourrait être déterminée est celle de l'étude de la courbe de fusion. Cette étude ne peut pas être appliquée dans le cas du système nicotine et eau, car la grande viscosité présentée par les différents mélanges rend la cristallisation très difficile. C'est un cas qui se présente très souvent quand les constituants d'un mélange binaire forment une combinaison entre eux.

Nous avons aussi étudié la courbe des indices de réfraction des différents mélanges. Les mesures ont été faites avec un appareil Pullfrich muni d'un prisme de $N_D = 1,62098$.

TABLEAU III.

*Réfraction du système nicotine + eau à 20°
(raie D du sodium)*

Nicotine %.	Eau %.	Indice de réfraction à 20°.
0	100	1,3329
33,4	66,6	1,4032
49,6	50,4	1,4388
66,7	33,3	1,4756
79,2	20,8	1,5009
86,1	13,9	1,5086
100	0	1,5289

La courbe des indices de réfraction (*fig. 2*) est presque une droite, ce qui nous a paru tout d'abord comme étant en contradiction avec l'existence d'une combinaison moléculaire. Pour nous fixer sur cette question, nous avons étudié la courbe de réfraction du système aniline + *m*-crésol, où l'existence d'un composé moléculaire a été déjà démontrée (1). L'allure de cette courbe est aussi presque une droite, ce qui démontre que l'association à l'état liquide n'influence pas considérablement la réfraction.

(1) KREMANN, *Sitzungsberichte der W. Acad.*, 1905, p. 1201; TSAKALOTOS, *Bull. Soc. chim.*, 1908, p. 236.

Landolt, Hein et récemment Pribram et Glücksmann (1) ont étudié les rotations spécifiques des solutions aqueuses de nicotine. La courbe construite avec les valeurs de ces auteurs présente un

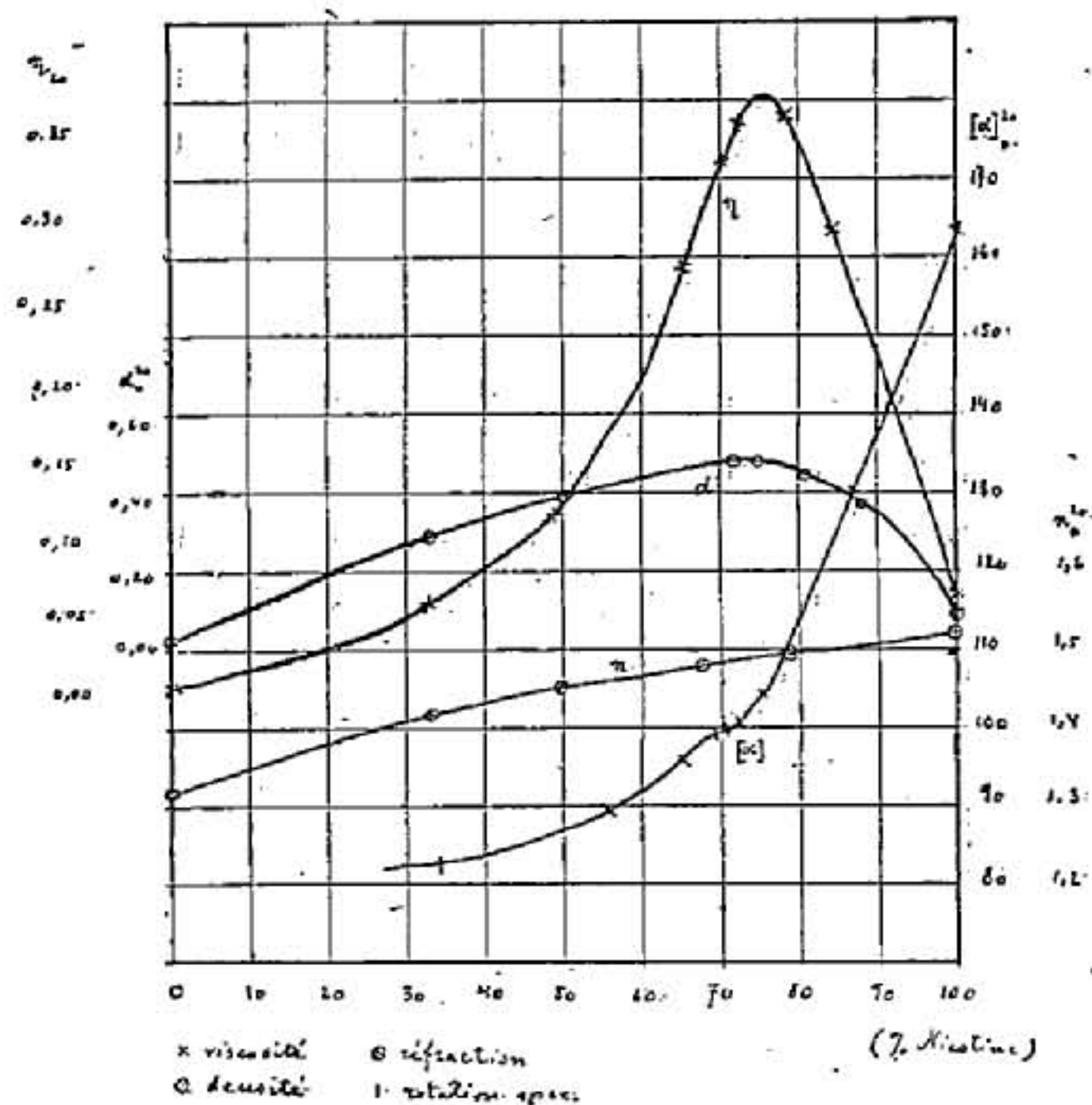


Fig. 2.

point d'inflexion qui correspond environ au maximum de viscosité et de densité. En outre, Pribram (2) a fait l'observation très importante que la rotation d'une solution aqueuse de nicotine devient différente si la mesure a été faite aussitôt après la dissolution de nicotine dans l'eau ou quelque temps après.

Temps.....	$[\alpha]_{20}^D$
Aussitôt après la dissolution.....	-87,81
Après 12 heures.....	-93,13
— 18 —	-96,55
— 48 —	-96,56

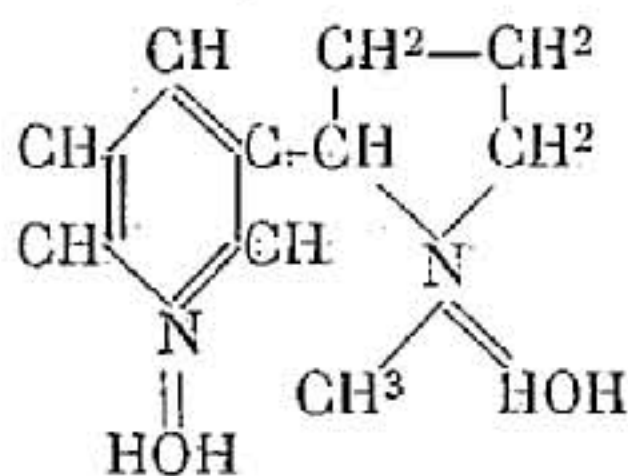
Cette variation représente très probablement la vitesse de réaction dans le système nicotine et eau.

L'ensemble de ces expériences démontre l'existence d'un

(1) WINTER, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1907, t. 60, p. 612.

(2) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen*, p. 697.

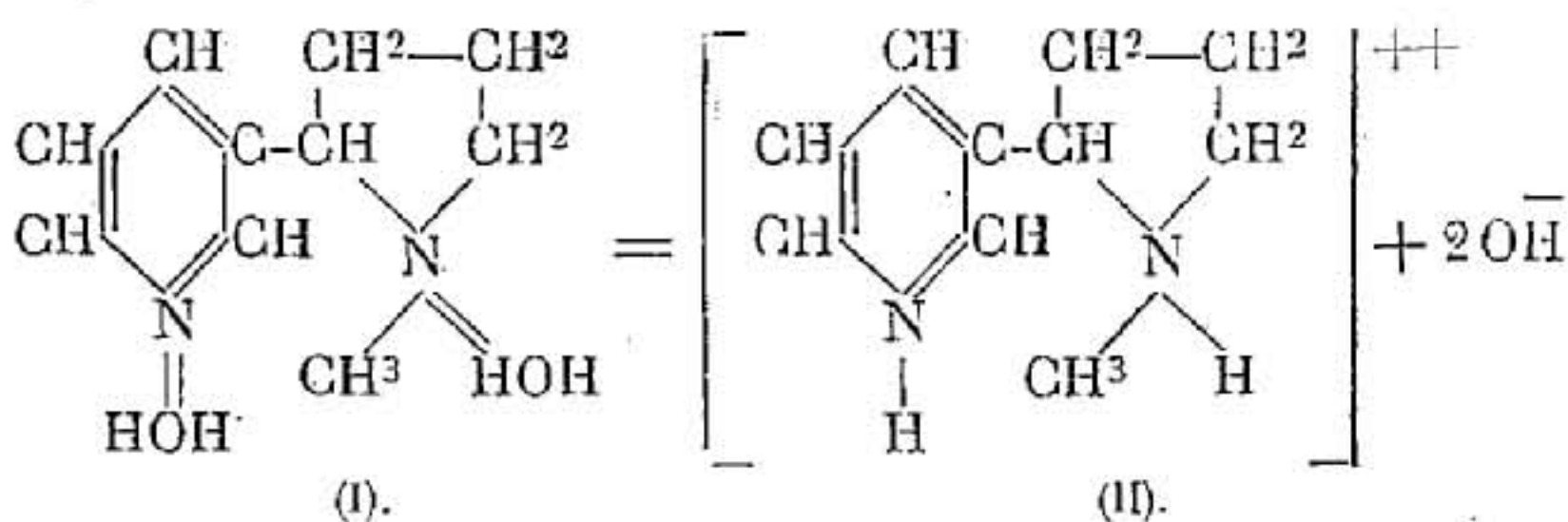
hydrate de nicotine, c'est-à-dire une combinaison moléculaire entre l'azote pentavalent et l'oxygène quadrivalent.



(I.)

Suivant l'hypothèse établie par Werner (1), la théorie d'Arrhénius sur la dissociation électrolytique de bases inorganiques doit être modifiée dans ce sens que ces bases, comme KOH, ne se décomposent pas en solution aqueuse, directement en ions $\overset{+}{K}$ et $\overset{-}{OH}$, mais qu'il se forme une combinaison entre la base et l'eau, l'aquobase $[KOH^2]OH$, qui se dissocie en ions $[KOH^2]^+$ et $\overset{-}{OH}$. L'existence des ions $[KOH^2]^+$ a été récemment acceptée pour des raisons purement électrochimiques.

On pourrait admettre que l'eau agit d'une façon tout à fait analogue sur la nicotine. Il se formerait d'abord l'aquobase (I) qui se dissocierait en ions.



Otto Flaschner (2), dans ses belles recherches sur les pipéridines, a démontré que plusieurs de ces bases (méthylpipéridine, éthylpipéridine, *n*-propylpipéridine, méthyl-2-pipéridine) et l'eau présentent des courbes de solubilité réciproque de la même forme que celles du système nicotine et eau; il est bien probable que l'eau agit sur les pipéridines de la même façon que sur la nicotine, et, dans ce cas, la courbe fermée de solubilité réciproque d'un mélange binaire, prévue par Rothmund et Timmermans, ne

(1) WERNER, *D. ch. G.*, 1907, p. 4133.

(2) O. FLASCHNER, *Zeit. f. ph. Ch.*, 1908, t. 62, p. 493, et B. MAC EWEN, *Chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 1000.

serait encore pas réalisée pratiquement. Il est à remarquer que la partie inférieure de ces courbes, ainsi que de la courbe nicotine et eau, ressemble, entre les concentrations 0 et 30 0/0, à la courbe particulièrement remarquable du système triéthylamine + eau, étudié par Rothmund dans ses recherches classiques sur la solubilité réciproque de mélanges binaires (1).

Ces faits nous conduisent à admettre, *pour les bases organiques solubles dans l'eau*, comme probable, l'existence de la forme d'aquobase, qui se dissocie ensuite en ions $[base\ org.\ H]^+$ et $\bar{O}H$, ce qui nous conduirait à expliquer le fonctionnement des bases organiques. Nos recherches sur ce sujet seront continuées.

(Athènes, laboratoire de Chimie de l'Université, février 1909.)

N° 72. — Composition chimique des dépôts des eaux thermales d'Uriage (Isère); par M. G. MASSOL.

Les eaux minérales naturelles d'Uriage, sulfurées et chlorurées sodiques, sont recueillies à leur émergence dans un grand bassin-réservoir où, sous l'influence de la diminution de pression, du refroidissement et de l'oxygène de l'air, elles se troublent et donnent un dépôt assez abondant.

Ce dépôt est pulvérulent, gris jaunâtre pâle, doux et onctueux au toucher. J'en ai fait recueillir, en novembre 1907, quelques kilogrammes, et l'analyse du produit séché à l'air libre m'a donné :

Soufre.....	56,4
Matière minérale.....	35,94
Matière organique.....	6,44
Humidité.....	1,22

Le soufre est presque entièrement soluble dans le sulfure de carbone (54 0/0). La matière organique est azotée et me paraît correspondre aux glairines ou barégines des eaux sulfureuses. La matière minérale est constituée surtout par de la silice hydratée, mais j'y ai caractérisé en outre les éléments suivants : calcium, magnésium, arsenic, fer, zinc, manganèse, cuivre, plomb.

Lefort, qui a fait l'analyse des eaux, a signalé le calcium, le magnésium, des traces d'arsenic (0^{sr},0021 d'arséniate de soude), le fer (sulfure de fer : impondérable) ; j'ai donc constaté la présence de quatre éléments nouveaux : zinc, manganèse, plomb,

(1) V. ROTHMUND, *Zeit. f. ph.*, 1898, t. 26.