

poudre de nickel se déposer, on sépare le liquide surnageant et on lave par décantation.

La poudre de nickel ainsi préparée est éminemment active à décomposer l'eau en présence d'hypophosphite de sodium ; il se forme du phosphite acide de sodium et de l'hydrogène se dégage.

J'ai examiné si l'hydrogène dégagé dans cette réaction pourrait se fixer sur le phénanthrène.

Sur du nickel provenant de la réduction de 20 gr. de sulfate au moyen de l'hypophosphite de sodium, on verse 150 gr. d'alcool à 95° et 5 gr. de phénanthrène pur. On chauffe à l'ébullition, au réfrigérant à reflux. Dans la solution bouillante, on laisse écouler, goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brôme, une solution aqueuse concentrée contenant 100 gr. d'hypophosphite de sodium. Il se produit un abondant dégagement d'hydrogène.

Si le liquide contenu dans le ballon se séparait en deux couches, il suffirait d'y ajouter de l'eau bouillante pour obtenir un liquide homogène.

Après addition de 100 gr. d'hypophosphite, le liquide décanté est précipité par un grand excès d'eau, puis extrait par l'éther éthylique. La solution, étherée lavée et séchée, laisse, par évaporation, un résidu cristallisé exclusivement formé de phénanthrène.

La réduction, répétée en ayant soin de maintenir la neutralité du mélange en ajoutant à la solution d'hypophosphite une quantité de carbonate de sodium correspondant à une demi-molécule de sel alcalin pour une molécule de sel réducteur, n'a pas donné de résultat positif.

Ce point est intéressant à noter puisque, dans les mêmes conditions, j'ai obtenu une fixation d'hydrogène avec le palladium.

J'ajoute qu'avec cette technique, M. Leroux et moi avons obtenu la réduction de dérivés nitrés (1) en amines correspondantes, ce qui sera publié prochainement. Il est vraisemblable que cette méthode de réduction pourra s'appliquer dans d'autres cas.

**N° 90. — Sur les propriétés basiques de l'oxygène des éthers ;  
par M. D. E. TSAKALOTOS.**

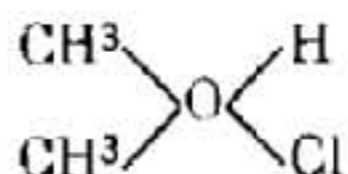
(3.4.1911)

Les propriétés basiques de l'oxygène des éthers ont été admises depuis longtemps. Le but de la présente note est de déterminer

(1) Nitrobenzine, nitronaphtaline, binitrobenzine, binitrotoluène.

plus clairement ce fonctionnement basique, en démontrant les conditions dans lesquelles les éthers peuvent se combiner aux acides.

Friedel, dans son mémoire classique publié dans ce *Bulletin* (1), a le premier démontré l'existence d'une combinaison moléculaire entre l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique, de constitution :



Tout récemment Mac Intosh (2) a démontré, par l'étude de la courbe de fusion, l'existence d'une combinaison moléculaire analogue entre l'acide bromhydrique et l'éther éthylique.

Des considérations théoriques nous ont conduit à étudier les deux systèmes suivants : acide acétique et éther éthylique, acide trichloracétique et éther éthylique.

#### 1° Acide acétique et éther éthylique.

L'acide acétique a été purifié par cristallisation fractionnée, l'éther éthylique selon le procédé indiqué par Ramsay et Young (3).

Nous avons étudié les coefficients de viscosité et les densités des divers mélanges de ce système binaire. La méthode employée a été décrite dans un mémoire précédent (4). Dans les deux premières colonnes du tableau suivant sont inscrites les concentrations 0/0 des deux constituants du système, la troisième contient les temps d'écoulement en secondes, la quatrième les densités et la cinquième les coefficients de viscosité calculés par la formule  $\tau = K.d.t$  en dynes par  $\text{cm}^2$ , K étant la constante du viscosimètre.

La courbe des coefficients de viscosité de ce système est une *courbe normale* (fig. 1, courbe  $\beta$ ) telle que les courbes de viscosité des systèmes dont les constituants ne se combinent entre eux (ex. corps homologues); de même celle des densités est une droite (fig. 1, courbe  $\beta'$ ).

(1) FRIEDEL, *Bull. Soc. Chim.*, t. 24, p. 160; 1874.

(2) Mc INTOSH, *Journ. Americ. Chem. Soc.* t. 33, p. 71-75; 1911

(3) RAMSAY et YOUNG, *Phil Trans.*, 1887.

(4) TSAKALOTOS, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 3, p. 234; 1908.

TABLEAU I.

Viscosité et densité du système acide acétique + éther éthylique à 18°.

$$K = 0,0002257.$$

CH <sup>3</sup> COOH %	(C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> O %	$t_{18}$	$d_4^{18}$	$\eta_{18}$
0	100	11,8	0,7165	0,002393
27,09	72,91	19,6	0,7960	0,003521
49,36	50,64	27,5	0,8670	0,005381
59,63	40,37	31,5	0,9015	0,006409
69,04	30,96	37,0	0,9318	0,007807
84,85	15,15	48,2	0,9950	0,01082
88,45	11,55	52,0	1,011	0,01187
100	0	58,6	1,055	0,01394

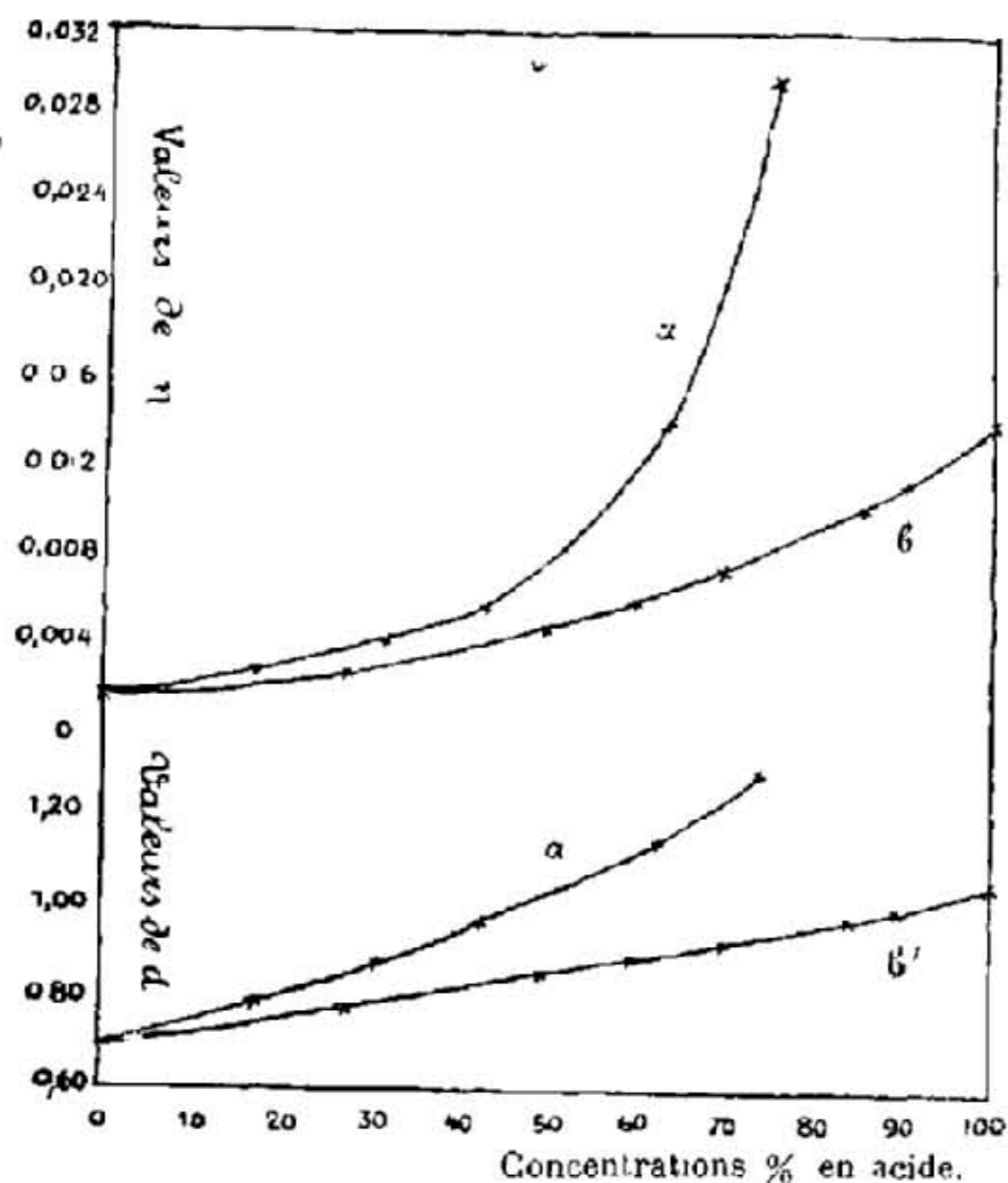


Fig. 1.

De ces mesures on peut conclure qu'il n'existe pas de combinaisons moléculaires entre l'acide acétique et l'éther éthylique à la température de 18°.

2° *Acide trichloracétique + éther éthylique.*

Dans un mémoire précédent, M. le Prof. Guye et moi (1), nous avons indiqué les particularités que présente l'étude de la courbe de fusion du système acide trichloracétique + éther éthylique. En ajoutant à l'acide trichloracétique des quantités croissantes d'éther éthylique, les mélanges deviennent de plus en plus visqueux aux basses températures; à  $-60^{\circ}$  (avec 69 0/0 environ d'acide trichloracétique) ce mélange se prend en une masse vitreuse qui ne cristallise plus et ne permet pas de poursuivre les mesures. Ces observations et surtout celles sur le système acétone + chloroforme nous ont conduit à formuler la règle selon laquelle, toutes les fois que les composants se solidifient séparément en cristallisant et que leur mélange donne lieu au phénomène de solidification vitreuse, ce fait peut être considéré comme révélant l'existence d'une ou plusieurs combinaisons entre les composants.

L'étude des coefficients de viscosité et des densités ne peut être effectuée qu'en partie, l'acide trichloracétique étant solide à la température ordinaire.

TABLEAU II.

Viscosité et densité du système acide trichloracétique  
+ éther éthylique à  $18^{\circ}$ .

$$K = 0,0002257.$$

$\text{CCl}_3\text{COOH}$ %.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ %.	$t_{12}$	$d_{18}^4$	$\eta_{12}$
0	100	14,8	0,7165	0,002393
17,63	82,37	17,8	0,8115	0,003260
31,18	68,82	21,7	0,8990	0,004433
42,76	57,24	26,8	0,8930	0,005946
62,63	37,37	54,5	1,159	0,01426
74,60	25,40	99,0	1,314	0,02936

On remarque aisément la différence d'allure de viscosité de ce système et de celle du système précédent. A la concentration 31,18 0/0 en acide, on a les durées d'écoulement suivantes :

Acide trichloracétique .....	21,8
Acide acétique .....	22,3 (par interpolation).

(1) TSAKALOTOS et GUYE, *Journal de chimie phys.* t. 8, p. 310; 1910.

C'est-à-dire presque la même valeur, tandis qu'à la concentration 74,60 0/0 en acide, on a :

Acide trichloracétique .....	<sup>s.</sup> 99,0
Acide acétique .....	49,8 (par interpolation).

la valeur de la durée d'écoulement de l'acide trichloracétique est presque le double de celle de l'acide acétique.

L'allure de la courbe des coefficients de viscosité (*fig. 1*, courbe  $\alpha$ ) ressemble en partie à celle du système nicotine et eau (1). De même, celle des densités (*fig. 1*, courbe  $\alpha'$ ) rappelle celle du système chloroforme et éther éthylique (2).

Ces mesures nous conduisent à admettre comme probable l'existence d'une combinaison moléculaire entre l'acide trichloracétique et l'éther éthylique.

Deux acides de constitution chimique analogue se comportent d'une façon opposée envers l'éther éthylique. Ce phénomène peut être expliqué (3) par la grande différence qui existe entre la force ou constante de dissociation  $\left[ k = \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} \right]$  de ces deux acides.

On a :

	100 k.
Pour l'acide acétique.....	0,0018
"    "    trichloracétique.....	121

Ces faits nous conduisent à la conclusion suivante :

Les éthers se comportent envers les acides d'une façon analogue à celle des bases faibles; ils forment des combinaisons moléculaires avec les acides forts (HCl, HBr, CCl<sub>3</sub>.COOH); ils ne se combinent pas aux acides faibles tels que l'acide acétique.

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

### N° 91. — Sur la décomposition pyrogénée des xanthates métalliques; par M. Alexandre HÉBERT.

(31.3.1911)

#### I

D'une façon incidente et pour des raisons d'ordre analytique, notre attention a été appelée, il y a déjà quelque temps, sur les

(1) TSAKALOTOS, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 5, p. 397; 1909.

(2) TSAKALOTOS, *Zeitschr. f. ph. chemie*, t. 74, p. 743; 1910.

(3) Cf KONOVALOW, *Journal Chimie phys.*, t. 5, p. 237; 1907.