

l'intermédiaire de la dibromhydrine est le procédé de choix malgré le nombre de transformations successives qu'il comporte. Cette voie ne pourra plus être suivie si l'on veut obtenir les éthylalcoylglycérines par exemple, car on ne connaît jusqu'ici qu'un mode de formation ⁽¹⁾ de la matière première : la β éthylacroléine.

XXI

RECHERCHES SUR LES COMPLEXES DE L'IODURE STANNIQUE, par
M. V. AUGER, professeur à la faculté des sciences de l'Université
de Paris, et M. T. KARANTASSIS.

On a décrit un nombre considérable de combinaisons complexes des chlorure et bromure stanneux, des chlorure et bromure stanniques, avec des composés minéraux et organiques des types les plus divers; mais il n'en est pas de même lorsqu'on s'adresse aux iodures stanneux ou stannique.

C'est ainsi que, de l'iodure stanneux, on n'a signalé que les complexes formés avec INa, IK, IAm, I²Ba, I²Sr; d'ailleurs, ces composés, préparés par Boullay en 1827 ⁽²⁾ n'ont pas été suffisamment étudiés pour que leur formule puisse être considérée comme définitive.

Il est fort probable que le composé avec INa n'existe pas; Personne ⁽³⁾ n'a pas trouvé la même teneur en eau que Boullay, pour le complexe avec IK, et quant aux sels des alcalino-terreux, ils n'ont pas même été analysés, et nous savons seulement qu'ils sont cristallisés et déliquescents.

On connaît mieux les stanno-amines, provenant de l'union de I²Sn et de NH³ ou des amines; cependant il y a encore beaucoup à faire de ce côté pour connaître tous les types de combinaisons possibles.

Si nous nous adressons à l'iodure stannique, nous voyons que l'étude de ses complexes est encore beaucoup moins avancée, car si l'on a pu préparer des composés stanni-aminés I⁵Sn(NH³)ⁿ analogues à ceux de l'iodure stanneux, il est admis d'autre part par tous les chimistes qui ont traité la question, qu'il n'est pas possible de réaliser les complexes SnI⁶M²

⁽²⁾ R. DELABY, *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 1898.

⁽²⁾ BOULLAY, *Ann. de chimie et de phys.*, 1827 (2), t. 34, p. 372.

⁽³⁾ PERSONNE, *Comptes rendus*, t. 54, 1862, p. 219.

analogues à ceux des chlorure et bromure stanniques. Notons toutefois un travail de Rosenheim et Aron⁽¹⁾ qui, en faisant réagir, en solution alcoolique, I^4Sn avec des solutions également alcooliques d'iodhydrate de pyridine ou de quinoléine, ont obtenu des précipités formés d'aiguilles noires, possédant la formule $SnI^6(AH)^2$, A représentant le groupe alcaloïdique. Ces composés sont décrits comme s'altérant à l'air au bout de peu de temps, en dégageant de l'iode libre; nous verrons par la suite la cause de cette instabilité, due à l'emploi malencontreux de l'alcool comme solvant.

Les essais exécutés en vue d'obtenir les complexes iodo-métalliques n'ont pas manqué, mais ils ont toujours échoué : en 1910, Pfeffer⁽²⁾ qui s'est spécialisé dans l'étude des complexes de l'étain, constatait que l'iodure de méthylstannyle CH^3SnI^3 , ne peut s'unir à l'iodhydrate de pyridine; il se forme après quelque temps de contact un précipité de periodure du sel iodhydrique de l'alcaloïde.

Nous avons repris l'étude de l'iodure stannique, et plus heureux que nos devanciers, nous avons réussi à obtenir les complexes de rubidium et de cæsium, et en absence d'alcool, ceux des iodhydrates de bases fortes, amines grasses, iodures d'ammonium et iodures d'arsonium. De plus, nous avons obtenu des cristaux mixtes des complexes bromo-iodés avec le potassium et l'ammonium.

Équilibres iodure stannique-eau-acide iodhydrique. — Nous n'avons trouvé que quelques lignes s'y rapportant, dans un travail qui portait sur l'hydrolyse du chlorure stannique. Voici ce que nos essais nous ont montré.

L'iodure stannique, très finement pulvérisé, se dissout dans l'eau froide; mais, au bout de quelques secondes, la solution incolore se trouble par suite de la précipitation d'hydrate stannique. Si, pour éviter l'hydrolyse, on fait agir l'acide iodhydrique concentré, rien ne se dissout, même en employant IH à 50 p. 100. Le seul procédé qui permette d'obtenir une solution relativement stable, consiste à suspendre l'iodure dans 2 à 3 fois son poids d'acide à 30 p. 100, de diluer rapidement par l'eau froide en quantité suffisante pour amener une dissolution complète, puis d'ajouter aussitôt cette solution d'une quantité d'acide concentré telle que d'une part l'hydrolyse soit enrayée, et que d'autre part il n'y ait pas précipitation de I^4Sn . Dans les meilleures conditions, la solution obtenue contient environ 0 gr. 55 de I^4Sn au centimètre cube et on peut la garder plusieurs semaines sans qu'elle laisse déposer de l'hydrate stannique. Sa teneur en IH libre correspond au titre 2n environ.

(1) ROSENHEIM et ARON, *Zschr. f. anorg. Chem.*, t. 39, 1904, p. 370.

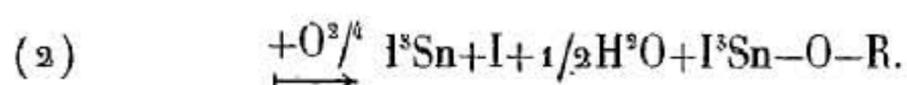
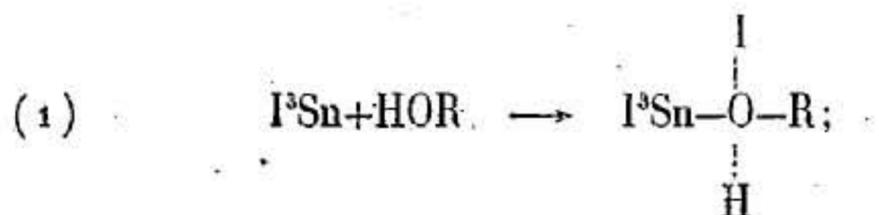
(2) P. PFEIFFER, *Lieb. Ann.*, t. 376, 1910, p. 296.

Propriétés de la solution. — Par évaporation à froid, la solution se recouvre d'une pellicule cristalline orangée formée de I^4Sn , et l'iodure se dépose ainsi presque intégralement par concentration. Si l'on chauffe doucement, la solution se prend en une masse cristalline jaune, vers 50° - 60° , et l'examen microscopique permet de constater la présence de 3 composants :

- 1° des cristaux cubiques de I^4Sn ;
- 2° de fines aiguilles enchevêtrées, jaunes, transparentes;
- 3° des masses amorphes d'hydrate stannique.

Les rapports de ces produits sont variables, et I^4Sn se forme presque exclusivement dans des solutions riches en IH , tandis que celles où l'eau prédomine donnent seulement SnO^2 hydraté, mais malheureusement nous n'avons pas réussi à nous mettre dans des conditions où seuls les cristaux aiguillés seront formés. Il est évident, d'après leur mode de formation, qu'ils représentent un oxyiodure d'étain, mais nous n'avons pu l'isoler suffisamment pur pour en faire l'analyse. Le benzène dissout tout le précipité, et le résidu de l'évaporation du solvant est du I^4Sn pur; l'essorage au vide, suivi de dessiccation sur plaque poreuse fournit également I^4Sn , car le peu de solution acide adhérente aux cristaux, régénère l'iodure pendant la dessiccation par concentration du IH .

Action des solvants oxygénés sur l'iodure stannique. — Les alcools, l'éther, l'acétone, dissolvent I^4Sn facilement; la solution fortement colorée en bleu foncé étant soumise à l'évaporation en présence d'air dégage bientôt une odeur d'iode très prononcée; à l'étuve, les vapeurs d'iode apparaissent, et le résidu résineux, brun, est d'un poids bien inférieur à l'iodure primitif. Ainsi une prise d'essai de 3 gr. 3 de I^4Sn dissous en 5 centimètres cubes d'alcool, évaporée, reprise à l'alcool et traitée de même à dix reprises, a fourni une masse amorphe pesant 1 gr. 9. Dans l'acétone, 3 gr. 1 de I^4Sn ont perdu au cours de 5 traitements de ce genre plus de 1 gramme. Le résidu devient vers la fin de moins en moins soluble en perdant son iode, remplacé par un groupe organique. Nous comptons poursuivre l'étude de cette décomposition, mais nous pouvons déjà nous en faire une idée en la considérant comme étant due à deux phénomènes : 1° une décomposition du type hydrolytique avec formation d'un iodure d'oxonium et 2° une oxydation enlevant le groupe IH par formation d'eau et d'iode libre :



Les réactions 1 et 2 peuvent continuer jusqu'au remplacement de plusieurs atomes, et peut-être de la totalité de l'iode de l'iodure.

Complexes iodo-stanniques. — La solution de I^4Sn en IH , additionnée de IK , INa , IAm , ne change pas d'aspect et fournit, par évaporation ou par chauffage, les mêmes produits que la solution primitive. Les phénomènes sont tout différents en présence de IRb ou de ICs ; on voit bien se reformer tout d'abord le mélange d'iodure et d'oxyiodure, mais à mesure que la masse se dessèche, elle noircit et se transforme en une poudre microcristalline formée de cubes noirs. Comme le nouveau complexe n'est plus soluble dans le benzène, le chloroforme, etc., nous avons essayé de l'obtenir en opérant à sec, c'est-à-dire en chauffant une solution benzénique de I^4Sn avec l'iodure alcalin; mais le contact n'est pas assez intime et la réaction n'a lieu qu'en partie. Le procédé qui nous a fourni les meilleurs résultats consiste à mélanger et à broyer en présence d'un peu de solution iodhydrique, un excès de I^4Sn avec l'iodure métallique, puis de sécher la masse et de la laisser à l'étuve jusqu'à poids constant.

Nous avons en effet observé que I^4Sn est très volatil même à 100° : 0 gr. 5 placés dans un verre de montre recouvert d'un autre verre de montre, subliment en vingt-quatre heures totalement.

Un mélange de 0,005 mol. gr. de I^4Sn et 0,01 mol. gr. de IRb , traité à plusieurs reprises par une solution iodhydrique I^4Sn , en évaporant chaque fois le mélange, de façon à introduire environ 0 gr. 5 de I^4Sn en excès, a perdu après 40 heures de séjour à l'étuve, en pesant toutes les dix heures environ, 0 gr. 3 — 0 gr. 45 — 0 gr. 56 — 0 gr. 563. Le résidu microcristallin noir a donné à l'analyse, pour 100: Sn 11.82; calculé pour SnI^6Rb^2 11.32; I 71.78 moyenne de 3 dosages; calculé 72.49. La teneur un peu faible en iode peut s'expliquer facilement si l'on songe que I^4Sn subit toujours un peu d'hydrolyse malgré l'acidité de la solution, et qu'il doit se former un peu de SnO^2 . En outre, il se peut qu'une faible partie du IRb échappe à la réaction, ce qui diminuerait le taux d'iode.

Nous avons préparé de même SnI^6Cs^2 ; mais comme nous ne possédons que quelques centigrammes de sel de Cs nous n'avons pas effectué d'analyse; les propriétés physiques du complexe sont semblables à celles du sel de Rb.

Des essais effectués avec les amines grasses en solution iodhydrique nous ont montré que la stabilité du complexe croît avec la basicité de l'alcali: c'est ainsi que le précipité noir se forme déjà dans la solution en présence des iodures de tétraméthylammonium ou de tétraméthylarsonium, tandis qu'on ne l'obtient que très difficilement avec l'iodhydrate de méthylamine.

Cristaux mixtes de complexes iodo- et bromo-stanniques. — On a observé, dans certains groupes de sels isomorphes, tels que les aluns, les schônites, etc., que certaines formes qui ne se laissent pas préparer à l'état pur par suite de leur instabilité, peuvent cependant se réaliser lorsqu'on les engage dans un sel isomorphe qui leur prête sa stabilité. Les cristaux mixtes ainsi formés peuvent généralement contenir d'autant plus de la forme instable qu'ils sont eux-mêmes stables à l'état pur.

Nous avons ainsi obtenu des complexes du type $[\text{Sn}(\text{Br}, \text{I})^6]\text{M}^2$ dans lesquels $\text{M}=\text{K}$ ou NH^4 , en mélangeant des solutions concentrées de Br^4Sn et de l'iode métallique. Comme il se produit aussitôt un précipité de I^4Sn , nous ramenons ce dernier en solution par addition d'une solution concentrée de BrH . Par évaporation spontanée sous une cloche contenant de la soude solide, on obtient de beaux octaèdres rouges du sel de K , et grenats du sel de NH^4 . Ce dernier a donné à l'analyse, pour 100 : Sn 18,00 et I 10,8; en calculant Sn d'après la formule $[\text{Sn} \text{Br}^{5,35} \text{I}^{0,65}] (\text{NH}^3)^2$ on trouve pour 100 : Sn 18,03. Il sera peut-être possible d'obtenir des cristaux mixtes plus riches en iode, mais on sera rapidement arrêté par le dépôt de I^4Sn , en présence d'excès de IH .

Il ne nous a pas été possible d'obtenir jusqu'ici des cristaux mixtes chloro-iodés, mais leur existence nous semble possible. Il se peut que la limite de miscibilité soit rapidement atteinte; la suite de ce travail nous le montrera.

Résumé et conclusions. — La solution iodhydrique de l'iode stannique contient au moins un oxyiodure, ce qui montre que l'hydrolyse n'est pas totale d'emblée, mais se produit au moins en deux phases.

Il existe des complexes SnI^6M^2 analogues à ceux qu'on obtient avec les chlorure et bromure stanniques; ils sont caractérisés par une coloration intense, allant jusqu'au noir pour les produits purs, et se dégradant au grenat puis au rouge pour les cristaux mixtes bromo-iodés. Leur stabilité est d'autant plus grande que leur groupe électro-positif est plus caractérisé. L'eau les détruit immédiatement.

XXII

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA LOCALISATION ET DE L'ÉLIMINATION DES HYPNOTIQUES BARBITURIQUES, par M. René FABRE, docteur ès sciences physiques, préparateur de toxicologie à la faculté de pharmacie.

L'étude de la localisation des hypnotiques est particulièrement importante pour le toxicologue, mais elle est susceptible de fournir aussi des