



Sur le changement allotropique du soufre à très-basse température

<https://hdl.handle.net/1874/234766>

mm 11154

Br. 1884. II. 37

Br. 1804, II, 37.

Tome III

Nº. 1

Pays-Bas
Champs d'Attaque de l'Asie
RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

P A Y S - B A S

PAR

**MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGE-
WERFF, E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.**



LE IDE
A. W. SIJTHOFF, EDITEUR
1884.

Ce **Recueil** comprend les mémoires et communications présentés à la Rédaction et une analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés autre part par des Neerlandais.

Il paraît à des époques indéterminées en numéros de longueurs différentes. Le prix de l'abonnement qui engage à une année est fixé à fl. **0.25** par feuille.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'Étranger.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur le changement allotropique du soufre à très-basse température.

PAR J. MAR. RUY'S.

On sait que le soufre monosymétrique, que l'on obtient par la fusion et le figement du soufre ordinaire, se transforme à la température ordinaire en soufre rhombique. Une simple observation nous apprend que la vitesse de transformation est moins rapide pendant le froid de l'hiver que pendant la chaleur de l'été. C'est sur la demande de M. J. H. van 't Hoff, professeur à Amsterdam, que j'ai recherché combien il faut de temps à ce changement, à la température très-basse, à laquelle on peut exposer le soufre pendant une longue durée dans les régions polaires.

Voici les observations faites pendant l'hivernage dans la mer de Kara.

Le 27 Nov. 1882 j'exposai, avant qu'il se figeât, du soufre fondu, à l'air du dehors par une température de $-37^{\circ},4$ C. Bientôt après le figement je remarquai aux bords, où le soufre était en contact avec la paroi de la capsule de fer émaillé, le changement de couleur bien connu, le passage

Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas.

du brun au jaune-clair; cependant ce n'était qu'une très-petite partie du soufre qui se trouva transformée, la masse principale ne subit aucun changement. Après quelques jours pourtant, surtout lorsque la température s'éleva considérablement, je remarquai peu-à-peu de petites taches jaunes, qui s'agrandirent et prirent une teinte de plus en plus claire, jusqu'au 8 décembre, c'est-à-dire que 12 jours après tout le contenu de la capsule avait pris la couleur jaune-clair, indice de la complète transformation d'une forme cristalline dans l'autre.

Les températures observées pendant ces jours étaient :

Nov.	Max.	Min.	Déc.	Max.	Min.	Déc.	Max.	Min.
27	— 33°	— 37,4°	1	— 21,9°	— 25,5°	5	— 12,3°	— 27,1°
28	— 31°	— 36,7°	2	— 22,3°	— 27,3°	6	— 12,2°	— 17°
29	— 35°	— 39,5°	3	— 29°	— 36,1°	7	— 11,3°	— 17,2°
30	— 26,9°	— 38,1°	4	— 21,6°	— 37,1°	8	— 11,2°	— 19,8°

Une seconde expérience du 19—29 mars 1883 donna les mêmes résultats. Le 29 mars la couleur du soufre placé au dehors ne se laissait pas discerner de celle d'une autre portion fondue en même temps et gardée dans la chambre.

Les températures de ces jours étaient :

Mars.	Max.	Min.	Mars.	Max.	Min.	Mars.	Max.	Min.
19	— 27,2°	— 35°	23	— 25,9°	— 33,5°	27	— 6,4°	— 14,9°
20	— 28°	— 33,7°	24	— 24,1°	— 31,3°	28	— 7°	— 12,1°
21	— 29°	— 35,4°	25	— 18,8°	— 35,7°	29	— 4,8°	— 12,1°
22	— 25°	— 38,4°	26	— 11,5°	— 18°			

J'ajoute ici les résultats que M. REICHER¹⁾ a obtenus à des températures plus élevées.

1) L. TH. REICHER. De temperatuur der allotropische verandering van de zwavel en haar afhankelijheid van den druk, p. 29. Voir aussi ce Recueil T. II, p. 254.

$A + 40^\circ$ la transformation eut lieu en 30 minutes.

$A + 50^\circ$ » » » » 35 »

$A + 60^\circ$ » » » » 35 »

$A + 70^\circ$ » » » » 35 »

$A + 80^\circ$ » » ne fut pas complète » 70 »

$A + 90^\circ$ » » » » » 70 »

$A + 35^\circ$ environ un maximum de vitesse avait été observé et des recherches ultérieures démontraient qu'à $+ 96,6^\circ$ le temps nécessaire à la transformation est infiniment grand.

Je résume les résultats dans le tableau suivant:

Température.	Durée.	Observé par
— 36° à — 15°	12 jours estim. brute.	RUYS.
— 31° à — 8°	10 » » » »	»
$+ 40^\circ$	30 minutes ($1/48$ de jour)	REICHER.
$+ 60^\circ$	35 »	»
$+ 95,6^\circ$	∞	»

Kampen, février 1884.

Note sur le sulfure double d'aluminium et de potassium.

PAR W. D. GRATAMA.

Dans les grands manuels de chimie, comme celui de GMELIN et de GRAHAM-OTTO, il est fait mention d'une combinaison du sulfure d'aluminium avec le sulfure de potassium. Les deux ouvrages nommés ne citent que le passage suivant, d'un mémoire de M. H. ST. CLAIRE DEVILLE, publié dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences¹⁾.

»A ce propos je dirai, que j'ai réussi à préparer un
»sulfure double d'aluminium et de potassium, fusible
»et cristallisble, et décomposant l'eau avec violence,
»en faisant passer du soufre sur un mélange de charbon
»et d'alun de potasse fortement chauffés.”

J'ai vainement cherché de plus amples détails sur la préparation du corps en question dans les journaux chimiques. Cependant il me semble qu'il y aurait un certain intérêt à mieux connaître une substance qui, vu l'affinité assez faible du soufre pour l'aluminium, pourrait peut-être servir à une préparation facile de ce corps en décomposant cette substance à une température élevée par le fer ou par les hydrocarbures, suivant une méthode indiquée par M. PETIT JEAN²⁾, pour la décomposition du sulfure d'aluminium non combiné.

1) C. R. T. 43. p. 971.

2) Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 148. p. 371.

C'est pourquoi je résolus de faire quelques expériences, servant à obtenir et à étudier le corps en question. Ainsi qu'on va le voir, le résultat n'a pas répondu à mon attente.

1^o. Je commençai à suivre la méthode indiquée par M. DEVILLE. Un mélange intime d'alun et de sucre candi fut chauffé au rouge dans un creuset fermé. Une petite portion de la masse noire refroidie fut introduite dans une nacelle en porcelaine, qui se trouvait dans un tube à combustion en verre de Bohème. Puis le tube étant chauffé au rouge dans un fourneau à combustion, on fit passer, sur le mélange, de la vapeur de soufre, obtenu en volatilisant une certaine portion de soufre pur qui se trouvait dans le bout recourbé et fermé du tube. Après refroidissement, la masse contenue dans la nacelle, se montra pyrophorique; elle ne développa point de gaz par le contact avec l'eau pure, mais on put constater un faible dégagement d'acide sulfhydrique en l'arrosoant d'acide chlorhydrique. La solution filtrée ne contenait aucune trace d'alumine, ce qui me semble prouver, qu'à la température de l'expérience il ne s'était pas formé de sulfure double d'aluminium et de potassium.

2^o. L'expérience précédente fut répétée à une température plus élevée (le point de fusion de l'or) et on substitua au tube en verre un tube en porcelaine qui fut chauffé dans un fourneau en argile réfractaire. Afin de mieux régler la quantité de soufre, arrivant en contact avec le mélange aluminifère, je fis passer par le tube un courant de gaz acide carbonique bien desséché, dans lequel le soufre se volatilisait peu à peu grâce à un chauffage modéré. Cependant le résultat de cette expérience fut le même que celui de la première expérience.

3^o. Pensant que l'insuccès des expériences précédentes pourrait être attribué à l'action décomposante de l'acide carbonique sur le sulfure déjà formé, je remplaçai le susdit gaz par de la vapeur de sulfure de carbone, sans cependant atteindre mon but.

4^o. Comme dans ses expériences M. DEVILLE a appliqué

des températures très élevées, je me croyais en droit de supposer que dans mes essais antérieurs la chaleur n'avait pas été assez forte. C'est pourquoi je résolus enfin de répéter encore l'expérience à la température la plus élevée que je pourrais atteindre. A cet effet le tube en porcelaine fut chauffé dans un fourneau de DEVILLE, où le feu était activé par un ventilateur puissant, mu par la vapeur; la pression du courant d'air était de quinze à vingt centimètres d'eau. La chaleur obtenue était si intense que le tube en fer malléable qui protégeait le tube en porcelaine, se fondit et que celui-ci même s'était ramolli. La nacelle de charbon, dans laquelle se trouvait le mélange, s'était collée à l'émail du tube.

L'expérience fut faite une fois en volatilisant le soufre dans un courant d'acide carbonique et une autre fois en faisant passer la vapeur de sulfure de carbone par le tube.

Le résultat cependant resta toujours le même; la masse calcinée n'était pas pyrophorique et ne réagissait ni sur l'eau ni sur l'acide chlorhydrique. La quantité d'alcali dissoute dans cet acide était à peu près nulle. Il ne s'était donc pas formé de sulfure d'aluminium et évidemment l'alcali s'était volatilisée. La paroi intérieure du tube était même noircie par la déposition du carbone.

Ces expériences me semblent démontrer, que si le sulfure double d'aluminium et de potassium existe, on ne saurait l'obtenir en suivant la méthode simple indiquée par M. DEVILLE.

Delft, 1 avril 1884.

**Sur quelques dérivés de la sulfophénylamide et leur action
sur l'acide azotique fumant.**

PAR P. VAN ROMBURGH.

L'action de l'acide azotique fumant sur les dialkylanilines donne naissance à des produits tétranitrés dérivant des trinitromonalkylanilines, dans lesquels un groupe AzO_2 est attaché à un atome d'azote comme je l'ai démontré il y a un an. Les mêmes produits se forment en traitant les trinitro-mono- et di-alkylanilines avec le même acide. En employant les trinitrodialkylanilines, il y a donc substitution d'un groupe alkyle par un groupe nitro. Il me semble que la présence de trois groupes nitro dans le noyau benzénique est nécessaire pour cette substitution, au moins il ne se forme que de la dinitrodiéthylaniline en traitant la diéthylaniline par l'acide azotique fumant mêlé à l'acide sulfurique. (Ce Recueil II, p. 36). Or la présence de trois groupes nitro dans le noyau benzénique a pour résultat que p. e. l'acide picrique, son chlorure et son amide ressemblent par quelques unes de leurs réactions aux acides, chlorures et amides de la série grasse. Cependant la substitution dans les dialkylamides de la série grasse, d'un groupe alkyle par AzO_2 n'a pas encore réussi, M. FRANCHIMONT¹⁾ ayant démontré que sous l'action de l'acide azotique réel l'acétdiméthylamide fournit la nitrodiméthylamine.

1) Ce Recueil II, p. 342.

Un exemple de l'autre réaction, substitution d'un atome d'hydrogène attaché à un atome d'azote par le groupe nitro, a été donné depuis par le même chimiste¹⁾, qui a obtenu la dinitrodiméthyloxamide en traitant la diméthyloxamide par l'acide azotique réel, tandis qu'avec l'acétméthylamide une autre réaction a lieu.

Dans le cas des trinitrodialkylanilines la place des groupes nitro peut avoir une influence sur la réaction. Pour éclaircir cette question, j'ai entrepris depuis quelque temps l'étude de l'action de l'acide azotique fumant sur les dialkyltoluidines ortho, meta et para.

Il est encore possible que la réaction avec les amides de la série aromatique se passe en général dans un autre sens et pour cela je me propose d'étudier la réaction avec les dérivés de la benzamide. Les amides alkylsubstituées de l'acide sulfurique et des acides sulfoniques offrent, quant à la réaction de l'acide azotique, un champ de travail important et il m'a paru assez intéressant d'étudier à ce point de vue les amides de l'acide benzinesulfonique, d'autant plus que cet acide et son chlorure peuvent être comparés dans plusieurs réactions à l'acide picrique et son chlorure. Je décrirai dans cette communication les résultats obtenus avec les dérivés de la sulfophénylamide, qui se comportent d'une manière propre comme je vais le montrer.



En mêlant du chlorure benzinesulfonique pur avec une solution de diméthylamine dans l'eau, il se dégage beaucoup de chaleur, et l'on obtient un produit oléagineux qui, après quelque temps de repos, se prend en une masse solide. En y introduisant une trace du produit solide on peut solidifier immédiatement le liquide oléagineux. Le produit formé, lavé

1) Ce Recueil II, p. 97.

à l'eau, fut dissous à chaud dans l'alcool faible. Après le refroidissement ou par l'évaporation spontanée de l'alcool, on obtient de beaux cristaux blancs. Après une recristallisation dans l'alcool, le point de fusion était de 47°—48° et ne se changea pas par une cristallisation dans l'essence de pétrole. En employant du chlorure benzinesulfonique coloré en brun, le produit formé est coloré de même, et, dans ce cas, il est assez difficile de l'obtenir parfaitement incolore.

L'analyse a donné le résultat suivant:

0,2489 gr. brûlés avec du chromate de plomb, donnèrent 0,1299 gr. H_2O et 0,4714 gr. CO_2 d'où l'on déduit:

51,65 % C. 5,8 % H.

Théorie pour: $C_6H_5SO_2Az(CH_3)_2$: 51,9 % C. 5,94 % H.

La sulfophényldiméthylamide se dissout dans l'alcool, dans l'éther, dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone. L'essence de pétrole bouillant ne la dissout que peu et l'abandonne sous forme de cristaux blancs par le refroidissement. Elle est insoluble à froid dans l'eau, dans la potasse et dans l'ammoniaque, mais un peu soluble à chaud. L'acide chlorhydrique fumant la dissout à l'ébullition, l'eau l'en précipite inalterée quand la solution n'a pas bouilli trop longtemps.

Action de l'acide azotique fumant (P. S. 1,48).

La sulfophényldiméthylamide se dissout dans l'acide azotique fumant en dégageant un peu de chaleur. En versant la solution dans l'eau celle-ci n'en précipite rien. J'ai saturé l'acide par une lessive de soude et j'ai agité ensuite le liquide à plusieurs reprises avec de l'éther, qui après distillation a laissé une masse cristalline. Le point de fusion des cristaux obtenus par une recristallisation dans l'éther était de 57°. Ils se volatilisent à la température ordinaire. Ce corps semble donc être identique au produit que M. FRANCHIMONT¹⁾ a obtenu en traitant l'acétdiméthylamide et

1) Ce Recueil II p. 223 et 343.

la diméthylurée non symétrique par l'acide azotique réel; ce serait donc de la nitrodiméthylamine.

En chauffant les cristaux obtenus dans un bain de paraffine j'ai pu les distiller sans décomposition. Le point d'ébullition est à 187° sous une pression barom. de 759 m.m. à 15° C.

Le dosage d'azote dans le produit distillé m'a fourni le résultat suivant:

0,2323 gr. donnèrent 62,5 cc. d'Az. à 18°. Press. bar. à 10° 765,5 m.m. d'où l'on déduit: 31,24 %. Théorie pour: $(CH_3)_2Az \cdot AzO_2$ 31,11 %.

J'ai déterminé encore la densité de vapeur selon la méthode de M. V. MEYER.

a. Dans les vapeurs du benzoate d'éthyle (213°)

I. 55 m.g. donnèrent 15,3 cc. à 23°. Press. bar. 759 mm. à 15°.

II. 49,6 » » 13,8 cc. à 19°. Press. bar. 762,5 m.m. à 12°.

b. Dans les vapeurs du p. nitrotoluène (237°)

III. 53,2 m.g. donnèrent 15 cc. à 23°. Press. bar. 759 m.m. à 15° d'où l'on déduit:

I. 3,11 II. 3,03 III. 3,07.

Théorie pour: $(CH_3)_2Az \cdot AzO_2$ 3,12.

Il suit de ces expériences que l'on obtient, en traitant la sulfophényldiméthylamide avec l'acide azotique de 1,48, le même résultat que donnent les amides dialkylsubstituées de la série grasse avec l'acide azotique réel. Le rendement est très-grand et je crois que cette méthode peut servir avec succès pour la préparation de la nitrodiméthylamine.

$C_6H_5SO_2Az(C_2H_5)_2$. SULFOPHÉNYLDIÉTHYLAMIDE.

La diéthylamine qui servit pour ces expériences était préparée selon la méthode que j'ai publiée il y a un an¹⁾ et qui consiste à faire bouillir la dinitrodiéthylaniline avec une lessive de potasse faible.

1) Ce Recueil II. p. 39.

M.M. LIPPmann et FLEISCHER¹⁾, qui ont obtenu la même dinitrodiéthylaniline par une autre réaction, indiquent qu'elle n'est attaquée que par une lessive de potasse concentrée et qu'elle donne dans ce cas un mélange d'ammoniaque et de diéthylamine; en même temps il se forme un produit résineux.

On pouvait s'attendre à ce résultat parce que c'est un fait connu, que plusieurs produits nitrés fournissent de l'ammoniaque sous l'influence d'une lessive de potasse concentrée. J'ai préparé déjà de grandes quantités de diéthylamine selon ma méthode et j'ai trouvé que le produit brut ne contient que de petites quantités d'ammoniaque, qui disparaissent complètement²⁾ en distillant la diéthylamine sur la potasse. Pour déterminer approximativement la quantité de l'ammoniaque j'ai fait l'expérience suivante. J'ai fait bouillir le produit brut de la préparation de la dinitrodiéthylaniline avec une solution de potasse faible (environ 10 %) pendant douze heures (il restait encore du produit inalteré). Les chlorhydrates des bases formées, évaporés à siccité et traités par le chloroforme selon la méthode de M. BEHREND³⁾, donnèrent un peu de chlorure d'ammonium; la quantité obtenue prouve que la diéthylamine brute ne contenait que 2 % d'ammoniaque. Le sel de potassium du dinitrophénol, formé par la décomposition de la dinitrodiéthylaniline avec la potasse, se déposa par le refroidissement sous la forme de belles aiguilles qui, après une ou deux cristallisations dans l'eau, étaient pures. M.M. LIPPmann et FLEISCHER ont donc tort de dire que la dinitrodiéthylamine n'est attaquée que par une solution concentrée de potasse.

On se procure la sulfophényldiéthylamide en agitant une solution aqueuse de diéthylamine avec du chlorure benzine-

1) Monatshefte f. Chemie IV p. 796.

2) Ce Rec. II, loc. cit.

3) Ann. d. Chemie T. 222 p. 119.

sulfonique; on obtient un liquide oléagineux qui, lavé à l'eau et dissous dans l'alcool, fournit de grands cristaux transparents. Le point de fusion du produit pur est de 42°. L'analyse élémentaire m'a fourni le résultat suivant:

0,2596 gr. donnèrent 0,1667 gr. H₂O et 0,5358 gr. CO₂, d'où l'on déduit:

H 7,13% C 56,29%.

Théorie pour: C₆H₅SO₂Az(C₂H₅)₂ H 7,04% C 56,34%.

La sulfophényldiéthylamide est soluble dans les mêmes dissolvants que la sulfophényldiméthylamide.

Action de l'acide azotique fumant.

La sulfophényldiéthylamide se dissout dans l'acide azotique fumant (P. S. 1,48). Quand on n'a pas soin de refroidir l'acide il se manifeste après quelque temps une réaction assez vive et l'on voit se dégager des vapeurs rouges. En versant la solution dans l'eau on obtient un liquide trouble qu'on neutralise par de la soude et qu'on agite ensuite avec de l'éther. Après la distillation de l'éther il reste un liquide jaunâtre. Pour le purifier, j'ai voulu le distiller, mais en chauffant au dessus de 200° il a fait explosion, en donnant une grande flamme et en laissant un résidu noir. Dans une autre expérience avec une petite quantité de sulfophényldiéthylamide j'ai placé l'acide azotique dans de l'eau froide. Dans ce cas l'amide se dissout sans dégager des vapeurs rouges et le produit formé, traité de la même manière, se présenta sous la forme d'une huile incolore, qui, après quelques jours, fournit des cristaux incolores.

Ces cristaux une fois formés, il n'est pas difficile d'en obtenir une plus grande quantité en les introduisant dans le produit liquide provenant d'une autre préparation. En opérant avec de plus grandes quantités d'amide, on réussit à peine à éviter complètement une oxydation partielle. Pour purifier les cristaux obtenus d'un liquide, qui exhale une odeur rappelant celle de la nitrosodiéthylamine et qui con-

stitue peut-être la diéthylnitramine, on les presse entre des papiers doubles. En les faisant à différentes reprises cristalliser dans l'alcool on les obtient purs, incolores et sans odeur. Leur point de fusion est de 43 à 44°; ils se volatilisent avec la vapeur d'eau; chauffés à une haute température ils font explosion.

L'analyse qualitative indiqua la présence de soufre. L'analyse élémentaire a donné le résultat suivant:

0,3258 gr. brûlés avec du chromate de plomb donnèrent 0,4971 gr. CO₂ et 0,1319 gr. H₂O.

0,2051 gr. brûlés avec du chromate de plomb donnèrent 22,6 cc. d'azote à 19°. Press. barom. 753,5 m.m. à 15°.

C. 41,61

D'où l'on déduit: H. 4,5

Az. 12,52.

Ces chiffres sont d'accord avec ceux qu'exigent la sulfo-phénylmonéthylnitramide C₆H₅ SO₂ Az^{AzO₂}C₂H₅

C'est-à-dire C 41,74 H 4,35 Az 12,17.

Pour mettre hors de doute la formation de ce produit, j'ai tâché de le préparer d'une autre manière, ce qui m'a réussi en traitant la sulfophénylmonéthylamide avec l'acide azotique fumant.

C₆H₅ SO₂ AzC₂H₅. H. SULFOPHÉNYLMONÉTHYLAMIDE.

Ce corps se prépare facilement en mélant par petites portions une solution aqueuse d'éthylamine avec du chlorure benzinesulfonique, jusqu'à ce que la masse sente l'amine. Il se dégage beaucoup de chaleur, et, après le refroidissement, on obtient un produit solide qui, lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool, fournit de grands cristaux transparents fusibles à 58°.

L'analyse m'a donné le résultat suivant:

0,2794 gr. brûlés avec du chromate de plomb, donnèrent 0,5291 gr. CO₂ et 0,1531 gr. H₂O.

Trouvé.		Calculé pour $C_6H_5SO_2AzC_2H_5H$.
51.68	C	51.9
6.09	H	5.94

La sulfophénylmonéthylamide se dissout dans les mêmes dissolvants que le dérivé di-éthylique. L'essence de pétrole et le sulfure de carbone la dissolvent à chaud et la déposent par le refroidissement. En solution alcoolique et ammoniacale elle ne fournit pas de précipité avec l'azotate d'argent. L'amide se dissout dans une lessive de potasse, l'acide chlorhydrique l'en précipite inaltérée.

Action de l'acide azotique fumant.

L'acide azotique fumant (P. S. 1,48) la dissout très-facilement sans qu'il se dégage de gaz ou de vapeurs rouges. J'ai pris dans une expérience 6 gr. de l'amide et 48 gr. d'acide azotique, placé dans l'eau froide. La solution fut versée dans l'eau, il se précipita un liquide oléagineux qui, après quelque temps de repos, se prit en une masse solide. En introduisant un petit fragment d'un cristal provenant d'une expérience préalable, l'huile s'est solidifiée immédiatement. Le produit formé, lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool, se présente sous la forme de belles aiguilles, groupées en étoiles, ou de plaques allongées, incolores. Le point de fusion est de 43—44°.

L'analyse m'a fourni le résultat suivant:

0,349 gr. ont donné: 0,5326 gr. CO_2 et 0,1335 gr. H_2O
 0,2024 „ „ „ 21,9 c.c. Az à 19°. Press. bar. 754.5 m.m. à 15°.

Trouvé.		Calculé pour $C_6H_5S_2O Az_{AzO_2}C_2H_6$
41,62	C	41,74
4,25	H	4,35
12,32	Az	12,17.

Ce produit a le même aspect que le corps obtenu avec la sulfophényldiéthylamide et il présente les mêmes propriétés que celui-ci. L'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et

le sulfure de carbone le dissout avec facilité; il se dissout à chaud dans l'essence de pétrole, d'où il se dépose sous la forme de petites aiguilles. Il se volatilise avec de la vapeur d'eau. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas, mais en le faisant bouillir avec une lessive de potasse concentrée il y a une décomposition très-lente sans que j'aie pu constater un dégagement de vapeurs alcalines.

L'acide sulfurique concentré le dissout avec la plus grande facilité et donne lieu en même temps au dégagement d'un gaz inflammable, contenant probablement du protoxyde d'azote. 1 gr. du produit en fournit environ 60 c.c. En versant la solution dans l'eau on obtient un liquide limpide qui après avoir été saturé par du carbonate de baryum, est ensuite filtré et évaporé. On obtient de cette façon un sel de baryum, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le dosage de baryum fournit le résultat suivant:

0,1846 gr. donnèrent 0,0964 gr. BaSO_4
d'où l'on déduit 30,7 % Ba.

Le sel obtenu est donc $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ exigeant 30,37% de Ba.

Il suit de cette expérience que le groupe nitro ne se trouve pas dans le noyau benzénique, et comme ce composé ne se dissout pas dans la potasse, il faut lui attribuer la formule suivante: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Az} < \text{C}_2\text{H}_5$.

C'est donc la sulfophénylmonéthylnitramide qui prend naissance en traitant les sulfophényldiéthyl- et monéthylamide¹⁾ avec l'acide azotique.

Celle réaction est analogue à celle des trinitralkylanilines; elle diffère complètement de celle de la sulfophényldiméthylamide et des dérivés de l'acétamide tandis que la sulfophényldiméthylamide se comporte d'un façon analogue à l'acétdiméthylamide.

Il m'a paru nécessaire d'examiner encore l'action de l'acide azotique sur la sulfophénylemonométhylamide. On

1) Avec la sulfophénylemonéthylamide le rendement du produit nitré est excellent.

pourrait admettre que cette réaction donnerait naissance à une décomposition analogue à celle de l'acétméthylamide. Cependant ce n'est pas le cas, elle est tout à fait analogue à celle de la sulfophénylmonométhylamide.

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot AzCH_3H$. SULFOPHÉNYLMONOMÉTHYLAMIDE.

Ce corps se forme en mêlant le chlorure benzinesulfonique avec une solution de méthylamine dans l'eau. Il se dégage beaucoup de chaleur. Le produit formé est lavé à l'eau, dissous dans l'éther et séché par le chlorure de calcium. Après la distillation de l'éther la sulfophénylmonométhylamide se présente sous la forme d'un liquide oléagineux incolore, qui se dissout dans les mêmes dissolvants que la sulfophényldiméthylamide. Soumise à la distillation elle se décompose partiellement. Elle se dissout dans une solution faible de potasse; avec une solution concentrée elle donne un produit cristallin, probablement du sulfophénylmonométhylamidate de potassium, qui est décomposé par l'acide chlorhydrique.

Action de l'acide azotique fumant.

L'acide azotique la dissout avec facilité sans qu'il se dégage de vapeurs rouges. J'ai pris dans une expérience 5 gr. de l'amide et 30 gr. d'acide azotique 1,48 et j'ai obtenu un peu plus que 6 gr. du produit nitré. Le produit nitré se présente d'abord sous la forme d'un liquide, mais après avoir reposé un assez long temps il se prend en une masse solide. Cristallisé dans l'alcool, il forme de belles aiguilles groupées en étoiles, et fusibles à 43°—44°. Elles contiennent du soufre.

L'analyse élémentaire m'a donné le résultat suivant:

0,3032 gr. ont donné 0,4296 gr. CO_2 et 0,101 gr. H_2O
0,1928 » » » 33,5 c.c. Az à 20°. Press. bar. 758,2 m.m. à 9°.

Trouvé.		Calculé pour $C_6H_5SO_2Az ^{CH_3} _{AzO_2}$
38,64	C	38,8
3,7	H	3,7
12,98	Az	12,96

La sulfophénylmonométhylnitramide ressemble beaucoup au dérivé éthylique et se dissout dans les mêmes dissolvants. Elle est insoluble dans la potasse.

Il est remarquable que le noyau benzénique n'est pas attaqué par l'acide azotique. M. LELLMANN¹⁾, en traitant la sulfophénylanilide et toluidide par l'acide azotique, a obtenu des produits nitrés, dans lesquels le groupe $C_6H_5SO_2$ est resté intact. Il semble cependant que dans les circonstances où ce chimiste a opéré, le groupe AzO_2 ne remplace pas l'atome d'hydrogène attaché à l'azote.

Lab. d. Chim. org. de l'Université.

Leide, Avril 1884.

1) Berl. Ber. XVI. p. 594.

L'action de quelques substances sur la dextrine.

PAR W. K. J. SCHOOR.

Un examen d'une dextrine commerciale m'a fourni l'occasion de faire quelques observations sur l'action de quelques sels et de la glycérine sur la dextrine, qui accélèrent sa transformation en glucose.

Le produit commercial étant très-impur et contenant, outre de l'amidon et différentes dextrines, du glucose¹⁾, je voulus doser le dernier corps au moyen de la liqueur de FEHLING.

J'obtins en effet une réduction, mais la quantité du protoxyde de cuivre qui se séparait, dépendait de la concentration du liquide et de la durée du chauffage, et augmentait avec elles. Je résolus de ne chauffer qu'au bain-marie au dessous de 100° C.

Je présumais que le liquide alcalin favoriserait la formation du glucose comme dans les expériences de M. BÉCHAMP²⁾, qui ont prouvé que les lessives de potasse et de soude agissent sur l'amidon de la même manière que les acides c. a. d. en produisant de la dextrine et du glucose.

M. RIBAN³⁾ ayant observé, qu'une solution d'un pour cent d'amidon, obtenue par ébullition et saturée de chlorure

1) SULLIVAN, Jahresber. f. Chem. **1874** p. 880.

2) Ann. d. Chem. **100** p. 365.

3) Bull. d. l. Soc. chim. **31** p. 10.

de sodium, contenait, après 3—4 années, sur une partie de dextrine neuf parties de glucose, j'ai ajouté au mélange de dextrine et de la liqueur de FEHLING¹⁾ une petite quantité d'une solution de chlorure de sodium puis j'ai chauffé. Une très-forte réduction eut lieu, augmentant quand j'ajoutais encore plus de la solution du sel.

En employant une solution de bicarbonate de soude j'ai observé le même phénomène.

De la glycérine, ne réduisant pas elle même la liqueur de FEHLING, causa dans le mélange une forte réduction, dépendant de la quantité ajoutée.

La réduction fut plus forte encore en ajoutant en même temps de la glycérine et l'un des sels susdits. Il me parut même que toute la dextrine était transformée en glucose.

La transformation en glucose s'opère déjà à la température ordinaire en présence de ces sels ou de la glycérine. Une petite quantité de dextrine et de glycérine, dialysée pendant 24 heures causa après évaporation, une très-forte réduction dans la liqueur de FEHLING. Le même résultat fut obtenu en employant un des sels susdits. En prenant ces sels et la glycérine ensemble, l'action dans le dialysateur est plus rapide et la dialyse est plus tôt terminée.

Ces essais provisoires seront suivis d'un examen plus approfondi dont je donnerai les résultats dans ce Recueil.

Leeuwarden, 19 Avril 1884.

1) Dans toutes mes expériences j'ai employé les mêmes quantités de la solution de dextrine et de la liqueur de FEHLING, et j'ai chauffé pendant le même temps. Chaque expérience fut comparée à une autre avec la même solution de dextrine mais sans addition de sel.

EXTRATS.

Sur l'affinité des substances dissoutes pour l'eau.

PAR M. HUGO DE VRIES¹⁾.

Les recherches importantes exécutées dans ces dernières années par MM. DE COPPET et RAOULT sur la température de congélation des dissolutions aqueuses, ont établi, entre autres faits, que l'abaissement de cette température causé par des substances dissoutes de nature différente est réglé par des lois simples et générales. Ces lois s'appliquent aux abaissements atomiques ou moléculaires, c'est-à-dire aux abaissements produits par une molécule du corps dissous; car ce n'est qu'en étudiant le phénomène en question au point de vue de la théorie moléculaire que l'on aperçoit des relations simples entre des substances de composition différente.

M. DE COPPET fut le premier à appliquer cette méthode dans ses recherches sur la constitution chimique des disso-

1) Extrait des Mémoires de la Société nationale des Sciences naturelles et mathématiques de Cherbourg, T. XXIV.

lutions salines¹). Il limita ses études aux combinaisons inorganiques, et trouva pour celles-ci la loi suivante: Les substances faisant partie d'un même groupe chimique ont à peu près le même abaissement atomique du point de congélation.

M. RAOULT a expérimenté en premier lieu sur les corps organiques²), et ses études l'ont conduit à la loi générale suivante: L'abaissement moléculaire du point de congélation a à peu près la même valeur pour tous les corps organiques. Cette valeur est d'environ 17 à 20, en moyenne 18,5, c'est-à-dire qu'une molécule (exprimée en grammes) dissoute dans 100 grammes d'eau abaisse le point de congélation de 18°5 C. Plus tard, la même valeur fut trouvée par lui pour le sulfate de magnésie et pour bon nombre d'acides inorganiques faibles³). Les acides minéraux forts, au contraire, les alcalis fixes et les sels des acides organiques et inorganiques ont un abaissement moléculaire qui est environ le double de la valeur précédemment indiquée, c'est-à-dire à peu près 37. Cependant, ces substances diffèrent entre elles très sensiblement, comme les chiffres en question varient pour elles entre 33 et 43. Le chlorure de baryum et de strontium, par exception, donnent environ 50⁴).

L'abaissement du point de congélation est causé par l'affinité des substances dissoutes pour le dissolvant. C'est à cette même force qu'il faut attribuer le phénomène physiologique de la plasmolyse, ou la contraction du protoplasme vivant, dans les cellules végétales, sous l'action de dissolutions variées. A l'occasion d'études sur ce phénomène, l'auteur avait besoin de connaître les valeurs relatives des forces par lesquelles les solutions de diverses substances causent

1) DE COPPET. Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines. Annales de chimie et de physique, T. XXIII, p. 366; XXV, p. 502; XXVI, p. 98.

2) Comptes rendus, T. 94, p. 1117; Ann. de chim. et de phys. 5e série T. 28, p. 133 (1883).

3) Comptes rendus, T. 96, p. 1653.

4) Comptes rendus, T. 95, p. 1030.

la plasmolyse. Ces valeurs ne sont autres que les affinités pour l'eau, sous les conditions régnantes dans les cellules, c'est-à-dire dans des solutions très diluées et à la température ordinaire. Elles peuvent être étudiées directement à l'aide des phénomènes plasmolytiques.

Les expériences entreprises dans ce but, et dont la méthode diffère si complètement de celle des savants physiciens nommés plus haut, ont conduit essentiellement à une confirmation des résultats obtenus par eux. Les lois qu'ils ont trouvées pour l'abaissement du point de congélation s'appliquent en général aussi aux phénomènes plasmolytiques, lesquels permettent cependant d'observer quelques relations que l'étude de la température de congélation n'a pas révélées jusqu'à présent.

Les expériences de M. DE VRIES reposent sur le principe suivant: Quand on place des cellules végétales adultes dans des dissolutions salines fortes, celles-ci leur enlèvent de l'eau et tendent par là à réduire leur volume. Les parois sont assez raides pour résister à cette influence, mais elles se laissent traverser facilement par le sel, et lui permettent d'agir sur le protoplasme. Celui-ci entoure le contenu liquide de la cellule, dont il suit aisément les différentes variations de volumes, mais il ne se laisse pas traverser par les substances dissoutes, soit de son propre contenu, soit du liquide environnant. L'eau seule le traverse aisément, et le liquide cellulaire ordinairement dilué cédera une partie de son eau à la solution concentrée extérieure. Il en résulte une diminution du volume circonscrit par le protoplasme, et cette diminution, si minime qu'elle puisse être au commencement, sera aisément visible au microscope à cause de l'immobilité de la paroi cellulaire. En effet, on voit bientôt le protoplasme quitter la paroi dans une place ou une autre, et s'en isoler de plus en plus, à mesure que la solution artificielle pénètre entre lui et la membrane de la cellule. Par la diminution de volume la concentration du liquide cellulaire augmente peu à peu, et bientôt elle est devenue assez grande pour

faire équilibre à la solution artificielle extérieure. Alors la plasmolyse a atteint le plus haut degré possible dans la solution donnée.

Ceci posé, l'expérience a à rechercher la concentration la plus faible, qui soit encore à même de causer la moindre trace de plasmolyse. Car si l'on détermine cette concentration pour les mêmes cellules, mais avec des solutions de sels différents, on a évidemment des concentrations dans lesquelles ces sels attirent l'eau avec la même force.

Ces concentrations M. DE VRIES les nomme *isotoniques*, parce qu'elles font équilibre à la même tension du contenu cellulaire (de *isot*, égal, et *tensio*, tension). Il donne le nom de *coefficients isotoniques* aux rapports entre les concentrations des différentes substances dissoutes dans l'eau, et comme unité il prend l'affinité d'une solution décinormale d'acide oxalique (contenant un équivalent dans les dix litres). Il va sans dire que les concentrations sont exprimées par molécules; elles indiquent les nombres relatifs des molécules du corps dissous dans un volume égal de solution.

Il découle de cette définition, que les coefficients isotoniques expriment la grandeur relative de l'attraction exercée par une molécule d'un corps dissous sur l'eau environnante; ce coefficient est pris égal à deux pour l'acide oxalique.

Deux autres méthodes, fondés sur le même principe, conduisent aux mêmes résultats. Les coefficients isotoniques déterminés par ces diverses méthodes sont réunis dans la table suivante:

COEFFICIENTS ISOTONIQUES.

Premier groupe.

Sucre de canne	$C^{12}H^{22}O^{11}$	1.9
Sucre interverti	$C^6H^{12}O^6$	1.9
Acide malique	$C^4H^6O^5$	2.0
Acide tartrique	$C^4H^6O^6$	2.0
Acide citrique	$C^6H^8O^7$	2.0

Deuxième groupe.

Azotate de potasse	K Az O ³	3.0
Azotate de soude.	Na Az O ³	3.0
Chlorure de potassium . . .	K Cl	3.0
Chlorure de sodium	Na Cl	3.05
Chlorhydr. d'ammon. . . .	Az H ⁴ Cl	3.0
Acétate de potasse	K C ² H ³ O ²	3.0
Citrate acide de potasse . .	K H ² C ⁶ H ⁵ O ⁷ . .	3.05

Troisième groupe.

Oxalate de potasse	K ² C ² O ⁴	3.9
Sulfate de potasse	K ² S O ⁴	3.9
Phosphate de potasse . . .	K ² H P O ⁴	4.0
Tartrate de potasse	K ² C ⁴ H ⁴ O ⁶	4.0
Malate de potasse	K ² C ⁴ H ⁴ O ⁵	4.1
Citrate acide de potasse . .	K ² H C ⁶ H ⁵ O ⁷ . .	4.1

Quatrième groupe.

Citrate neutre de potasse . .	K ³ C ⁶ H ⁵ O ⁷ . . .	5.0
-------------------------------	---	-----

Cinquième groupe.

Malate de magnésie.	Mg C ⁴ H ⁴ O ⁵	1.9
Sulfate de magnésie.	Mg S O ⁴	2.0

Sixième groupe.

Citrate de magnésie.	Mg ³ (C ⁶ H ⁵ O ⁷) ² . .	3.9
Chlorure de magnésium . . .	Mg Cl ²	4.3
Chlorure de calcium	Ca Cl ²	4.3

Si l'on accorde pour ces déterminations une erreur de 0,1, la concordance des nombres trouvés pour les différents membres de chaque groupe est aussi grande qu'on puisse l'exiger, à l'exception seule des chlorures de calcium et de magnésium.

On peut donc formuler les lois empiriques suivantes:
1^{re} Loi. Les coefficients isotoniques ont pour

les membres d'un même groupe chimique à peu près la même valeur.

Cette loi s'applique à des solutions très diluées, d'un à deux pour cent, ou environ. Les solutions plus fortes peuvent offrir des déviations sensibles.

2^e Loi. Les coefficients isotoniques des différents groupes sont à peu près entre eux comme 2:3:4:5.

Si l'on essaie de trouver une relation entre la composition chimique des substances étudiées et leur affinité pour l'eau, on peut définir ces groupes de la manière suivante:

	Coeff. Isoton.
Première série	
Corps organiques.	2
Deuxième série; sels alcalins	
2 ^e groupe, un atome d'alcali par molécule.	3
3 ^e groupe, deux atomes " "	4
4 ^e groupe, trois atomes " "	5
Troisième série; sels alcalino-terreux	
5 ^e groupe, dérivés d'une molécule d'acide.	2
6 ^e groupe, dérivés de deux molécules d'acide	4
Evidemment cette relation est très simple, et conduit à permettre une troisième loi:	
3 ^e Loi. Chaque acide et chaque métal ont dans toutes leurs combinaisons le même coefficient isotonique partiel; le coefficient d'un sel est égal à la somme des coefficients partiels de toutes les parties composantes.	
Ces coefficients isotoniques partiels sont:	

pour chaque atome d'acide	2
pour chaque atome d'un métal alcalin . . .	1
pour chaque atome d'un métal alcalino-terreux	0

ficient isotonique. Celui-ci sera par exemple pour le sulfate de potasse $K^2SO^4 = 2 \times 1 + 2 = 4$, pour le sulfate de magnésie $MgSO^4 = 0 + 2 = 2$. De même pour les sels acides, par exemple l'oxalate de potasse $KHC^2O^4 = 1 + 2 = 3$.

Le coefficient partiel des acides organiques dans leurs sels est le même que celui de ces acides à l'état libre. Mais il est évident que cette règle ne s'applique pas aux bases alcalino-terreuses, et probablement non plus aux acides inorganiques forts et aux bases alcalines fixes. Les expériences de M. RAOULT sur l'abaissement du point de congélation des acides et des bases libres conduisent au même résultat. (Comptes-rendus, T. 96, p. 1653).

Il suit de la troisième loi que dans les doubles décompositions entre des sels neutres, des sels acides organiques et des acides organiques libres, la somme des affinités pour l'eau ne change pas. Mais cette règle ne s'applique plus, si des acides libres forts, ou des bases libres entrent en jeu (M. RAOULT. Comptes-rendus T. 96, p. 560).

Reste à considérer la déviation observée dans les chlorures de calcium et de magnésium. L'auteur la croit produite par la concentration encore trop grande des solutions employées (de 0,15 à 0,20 Aeq.), car des solutions beaucoup plus fortes de ces sels (de 1,5 Aeq. par litre) ont donné des déviations encore bien plus grandes que celles citées dans la table.

Quoique M. DE VRIES ait expérimenté sur un nombre de combinaisons bien moindre que M. RAOULT. Il est néanmoins clair que les résultats qu'il a obtenus ne sont sur aucun point en contradiction avec ceux de ses prédécesseurs, mais qu'au contraire ils les confirment aussi bien dans les lois générales que dans les cas spéciaux. Pour appuyer ce dernier énoncé, il cite le fait constaté par M. RAOULT, que l'abaissement moléculaire du point de congélation est le même pour le sulfate de magnésie que pour les substances organiques; la même chose se trouve vraie, comme l'indique la table, pour leur coefficients isotoniques. L'exception que présentent

les chlorures précités confirme même ces résultats, car cette déviation fut observée aussi dans les abaissements moléculaires du point de congélation.

L'affinité des substances dissoutes dans l'eau pour leur dissolvant n'ayant été déterminée que relativement par ses expériences, l'auteur a essayé d'en découvrir la grandeur absolue, mais il n'a pas encore fait d'expériences directes à ce sujet. Un calcul de quelques données antérieures sur la grandeur de la tension dans de jeunes cellules, comparée à l'affinité de leur contenu pour l'eau, lui a cependant appris qu'il est permis de considérer cette force pour l'unité des coefficients isotoniques, et pour $H=1$ gramme dans les dix litres, comme à peu près égale à une atmosphère. C'est-à-dire qu'une dissolution qui contient une demi-molécule, exprimée en grammes, d'une substance organique, dans les dix litres, peut, en absorbant de l'eau, vaincre une résistance d'environ une atmosphère. De la même manière on peut calculer cette valeur pour les autres substances comprises dans la table.

Paraitra dans le prochain numéro:

**Sur les hydrates du chlore, du brome, de l'acide sulfureux et
de l'acide chlorhydrique et sur leur dissociation, par H. W.**

BAKHUIS ROOZEBOOM.

SOMMAIRE DU N°. 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

	Pages.
Sur le changement allotropique du soufre à très-basse température par J. MAR. RUYs.	1
Note sur le sulfure double d'aluminium et de potassium par W. D. GRATAMA	4
Sur quelques dérivés de la sulfophénylamide et leur action sur l'acide azotique fumant par P. VAN ROMBURGH	7
L'action de quelques substances sur la dextrine par W. K. J. SCHOOR .	18

E X T R A I T S.

Sur l'affinité des substances dissoutes pour l'eau par HUGO DE VRIES. .	20
---	----
