



Thèse

1895

Open Access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

---

## Recherches sur le pouvoir rotatoire de quelques dérivés amyliques à l'état liquide et à l'état de vapeur

---

Pompeu Do Amaral, Abelardo

### How to cite

POMPEU DO AMARAL, Abelardo. Recherches sur le pouvoir rotatoire de quelques dérivés amyliques à l'état liquide et à l'état de vapeur. Doctoral Thesis, 1895. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:27125

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:27125>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:27125](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:27125)

# THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. ABELARDO POMPEU DO AMARAL

---

RECHERCHES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE  
DE QUELQUES DÉRIVÉS AMYLIQUES A L'ÉTAT LIQUIDE ET A  
L'ÉTAT DE VAPEUR.



GENÈVE  
IMPRIMERIE AUBERT-SCHUCHARDT  
REY & MALAVALLON  
SUCCESSEURS  
1895

DBUR 100



# A MA MÈRE

Témoignage de filiale affection.



A

MONSIEUR PHILIPPE-A. GUYE .

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

Hommage d'estime et reconnaissance.

*La Faculté des Sciences autorise l'impression de la présente  
Thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont  
contenues.*

*Genève, le 17 avril 1895.*

*Le Doyen,  
G. OLTRAMARE.*

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été exécutées au laboratoire de chimie de l'Université de Genève en 1894 et pendant l'hiver 1894-1895.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma sincère reconnaissance à M. le professeur Ph.-A. Guye auquel je dois d'avoir entrepris ce travail, et qui a bien voulu y apporter le concours d'une utile et précieuse collaboration, tout particulièrement en ce qui concerne la construction du tube polarimétrique et l'exécution des mesures effectuées sur les vapeurs actives.



## INTRODUCTION

---

Les propriétés optiques des vapeurs actives ont été jusqu'à présent peu étudiées. On ne peut mentionner dans cet ordre d'idées que les recherches de Biot<sup>1</sup> et de M. Gernez<sup>2</sup>. Le premier de ces observateurs constata en 1847 que les vapeurs de térébenthine, examinées dans un tube polarimétrique de 30 mètres de long, avaient la propriété de faire dévier le plan de la lumière polarisée; mais il ne put fixer la valeur de la déviation, les vapeurs de térébenthine ayant pris feu au commencement de l'expérience. Celle-ci ne fut pas répétée, cet accident ayant été suivi de l'incendie d'une partie de l'orangerie du Luxembourg où les appareils étaient installés.

Ce genre de mesures fut repris en 1864 par M. Gernez, qui, à l'aide d'un dispositif plus perfectionné, fit l'étude des propriétés optiques du camphre et de trois essences, soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur.

La partie essentielle de l'appareil de M. Gernez est

<sup>1</sup> *Mem. Acad. Paris*, 2. 114.

<sup>2</sup> *Am. Ec. Norm. Supt.* I. 1.

constituée par le tube polarimétrique; celui-ci est formé d'un premier tube en fer étiré destiné à recevoir la vapeur active. Ce tube est entouré d'un manchon en fer étiré, laissant un espace annulaire que l'on remplit d'un liquide à point d'ébullition constant; pour le chauffage des vapeurs actives M. Gernez employait un bain d'huile; sous le tube était placée une rampe à gaz, dont les becs avaient été régularisés à la lime, destinée à chauffer, par l'intermédiaire du manchon, le tube contenant la vapeur active.

Les principaux résultats qui se dégagent de ce travail magistral sont les suivants<sup>1</sup> :

« 1° Le pouvoir rotatoire moléculaire<sup>2</sup> des liquides actifs, par rapport à un même rayon de lumière, est une quantité qui dépend de la température. Pour les essences d'orange, de bigarade, de térébenthine, cette fonction diminue à mesure que la température s'élève, et, jusqu'à 150 degrés, on peut la représenter par une expression de la forme de  $a - bt - ct^2$ ,  $c$  étant très petit.

« 2° Dans le voisinage de la température d'ébullition, la fonction varie un peu plus vite, et la courbe qui représente le pouvoir rotatoire moléculaire se rapproche de l'axe des températures. Quand le liquide se vaporise, le pouvoir rotatoire moléculaire conserve le même sens, et l'on peut dire que son intensité n'est pas modifiée par le fait du changement d'état.

« 3° Si l'on étudie la loi de dispersion des plans de

<sup>1</sup> Loc. cit. p. 38.

<sup>2</sup> M. Gernez entend par *pouvoir rotatoire moléculaire* l'expression  $[\alpha]_D = \frac{a}{l \cdot d}$ , soit ce que l'on appelle aujourd'hui *pouvoir rotatoire spécifique*.

polarisation des rayons de diverses couleurs du spectre solaire, on trouve qu'elle est la même à toutes les températures. Cette loi est donc indépendante de cet élément et elle se conserve la même, pour une même substance à l'état liquide ou à l'état de vapeur.

« Si donc on admet que le pouvoir rotatoire des substances actives dépend de leur structure moléculaire, on peut conclure de ce qui précède que les molécules liquides ne subissent aucune modification dans leur forme, quand elles passent à l'état de vapeur puisqu'elles agissent dans le même sens et avec la même intensité sur les rayons de la lumière polarisée. »

A titre d'exemple, voici les résultats obtenus par M. Gernez, pour l'essence de térébenthine <sup>1</sup> :

|                 | Température | Rotations observées      | Densité  | Longueurs | Pouvoirs rotatoires moléculaires |
|-----------------|-------------|--------------------------|----------|-----------|----------------------------------|
| Liquide         | 11)         | — 15,97)                 | 0,8712)  | 50, 18)   | — 36,53                          |
|                 | 98)         | — 14,47)                 | 0,7996)  | 50,215)   | — 36,04                          |
|                 | 134)        | — 13,50)                 | 0,7503)  | 50,237)   | — 35,81                          |
| Vapeur          | 168         | — 5,76                   | 0,003987 | 40,61     | 35,49                            |
| Densité mesurée |             | Sous la pression         |          |           |                                  |
| 4,981           |             | de 761 <sup>mm</sup> ,67 |          |           |                                  |

Malgré l'importance de ces résultats, il nous a semblé qu'une nouvelle étude du pouvoir rotatoire des vapeurs pouvait présenter encore un certain intérêt. En effet, depuis la publication des travaux de M. Gernez, on a découvert quelques corps dont le pouvoir rotatoire varie considérablement avec la température. Nous n'en citerons pour preuve que les mesures suivantes dues à M. A. Pictet.

<sup>1</sup> Loc. cit. p. 37.

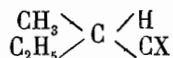
## Pouvoirs rotatoires des éthers tartriques :

|                     | $[\alpha]_D$ à 20° | $[\alpha]_D$ à 100°  |
|---------------------|--------------------|----------------------|
| Tartrate de méthyle | + 2,14             | + 6,00               |
| » d'éthyle          | + 7,66             | + 13,29              |
| » de propyle        | + 12,44            | + 29,11              |
| » d'isopropyle      | + 14,89            | + 18,82 <sup>1</sup> |

D'autre part, les résultats inattendus révélés par la méthode de MM. Ramsay et Shields sur la polymérisation moléculaire d'un certain nombre de corps liquides, ont montré que le degré de complexité moléculaire peut varier avec la température, résultat que paraissent confirmer diverses propriétés des liquides.

A ce double point de vue il nous a semblé que l'étude du pouvoir rotatoire des vapeurs pouvait être reprise avec un certain intérêt, soit en vue de préciser les conditions dans lesquelles il subit des variations considérables avec la température, soit en vue de déterminer les propriétés optiques, à l'état de liquide et à l'état de vapeur, des corps susceptibles de se polymériser sous le premier de ces états, pour les comparer à celles des corps dont la complexité moléculaire est à peu près indépendante de la température.

C'est plus particulièrement ce dernier point que nous avons eu en vue dans le présent travail. Les corps que nous avons choisis pour cette première série de mesures appartiennent à un des types les plus simples des dérivés actifs. Ce sont des composés amyliques répondant à la formule générale



<sup>1</sup> Amé Pictet : Recherches sur les éthers tartriques. — Thèse. Genève, 1881.

avec un seul carbone asymétrique et un seul groupe variable CX.

Voici du reste la liste des corps sur lesquels ont porté nos recherches :

Alcool amylique actif primaire,  
 Aldéhyde valérique,  
 Aldoxime valérique,  
 Acide valérique,  
 Bromure d'amylo,  
 Iodure d'amylo,  
 Acétate d'amylo,  
 Chloracétate d'amylo,  
 Valérate de méthyle,  
 Amylamine,  
 Diamylamine,  
 Isobutyle-amylo,  
 Diamyle.

On remarquera que parmi ces divers composés il y en a deux, l'alcool amylique et l'acide valérique, qui sont partiellement polymérisés à l'état liquide ; les autres présentent sous cet état une grandeur moléculaire normale, qui est la même qu'à l'état gazeux.

On peut donc raisonnablement se demander si le pouvoir rotatoire de l'alcool amylique ou de l'acide valérique polymérisés est bien le même que celui que l'on observerait sur ces mêmes corps ne formant plus que des molécules simples. Il se pourrait, par exemple, que les molécules simples actives agissent sur la lumière polarisée en sens inverse des molécules complexes. Si l'on veut s'affranchir complètement de toute action perturbatrice de dissolvants, — et l'on sait aujourd'hui, grâce aux recherches de

M. Freundler<sup>1</sup>, que ces perturbations peuvent être considérables, — le seul moyen de déterminer le caractère optique des corps à molécules simples ou complexes consiste à effectuer les mesures polarimétriques sur les corps liquides, d'une part, et sur leurs vapeurs, d'autre part.

Ces considérations suffiront pour expliquer les motifs qui nous ont engagés à entreprendre ces recherches.

Ce mémoire sera consacré aux questions suivantes :

*I<sup>re</sup> Partie.* Préparation et étude des dérivés amyliques qui font l'objet de ces recherches. On trouvera dans cette partie les observations polarimétriques effectuées à froid et à chaud, sur ces corps à l'état liquide.

*II<sup>me</sup> Partie.* Étude des pouvoirs rotatoires des vapeurs. Description de l'appareil et de la méthode. Résultats.

---

<sup>1</sup> Freundler. Thèse. Paris, 1894.

I<sup>re</sup> PARTIE**Préparation et étude optique  
des dérivés amyliques à l'état liquide.**

L'alcool amylique qui a été employé pour préparer tous les corps décrits dans ce mémoire, est l'alcool actif de la maison Claudon à Paris, de pouvoir rotatoire

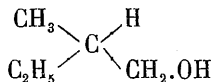
$$[\alpha]_D = -4,4 \text{ environ.}$$

Toutes les mesures polarimétriques effectuées sur les corps à l'état liquide ont été faites au moyen d'un bon polarimètre système Lippich; elles résultent toutes de plusieurs observations (en général une dizaine) dont on a pris la moyenne. Les pouvoirs rotatoires rapportés à la lumière monochromatique du sodium sont calculés par l'expression bien connue :

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha_D}{L.d}$$

Dans cette expression, L est exprimé en décimètres; d est rapporté à l'eau à 4°.

ALCOOL AMYLIQUE :



Un premier échantillon a donné lieu aux observations suivantes :

*Mesures polarimétriques.* 1° à la température ordinaire de 16° :

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_D = - 22,23 \\ L = 6 \\ d = 0,819 \\ [\alpha]_D = - 4,52 \end{array} \right\}$$

2° A chaud, à une température de 76°, on a trouvé :

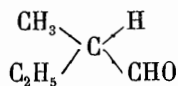
$$\begin{array}{l} \alpha_D = - 19,07 \\ L = 6 \\ d = 0,771 \\ [\alpha]_D = - 4,12 \end{array}$$

Un second échantillon d'alcool amylique de la maison Claudon, a donné lieu aux observations suivantes, effectuées à la température ordinaire de 16°,5 :

$$\begin{array}{l} \alpha_D = - 3,74 \\ L = 4 \\ d = 0,8178 \\ [\alpha]_D = - 4,57 \end{array}$$

C'est cet échantillon que nous avons employé ensuite pour l'étude du pouvoir rotatoire à l'état de vapeur :

ALDÉHYDE VALÉRIQUE :



1<sup>er</sup> *Échantillon* : Préparé d'après la méthode de MM. Bouveault et Rousset (voir *Bulletin de la Société chimique*

de Paris, 3<sup>me</sup> série, tome XI):

100 gr. d'alcool amylique actif.

100 » de bichromate de sodium.

90 » d'acide sulfurique concentré.

225 » d'eau.

La partie distillant entre 90° et 100°, dans laquelle se trouve la plus grande portion de l'aldéhyde, représente 24 gr. pour 100 gr. d'alcool employé, la fraction 100° - 110° pèse 28 gr.

Après plusieurs distillations fractionnées on a recueilli une portion passant entre 90° et 91° qui a été spécialement étudiée.

*Mesures polarimétriques.*

1° Partie comprise entre 90° et 91°, donne à la température de 20°6 :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= +14,31 \\ L &= 1 \\ d &= 0,8116 \\ [\alpha]_D &= +17,62\end{aligned}$$

2° Même échantillon, même jour (10 minutes plus tard).

$$\begin{aligned}\alpha_D &= +14,32 \\ L &= 1 \\ d &= 0,8116 \\ [\alpha]_D &= +17,64\end{aligned}$$

3° Même échantillon, observation effectuée dans les mêmes conditions 10 minutes plus tard

$$\begin{aligned}\alpha_D &= +14,59 \\ L &= 1 \\ d &= 0,8116 \\ [\alpha]_D &= +17,97\end{aligned}$$

4° Quelques heures plus tard, le même jour, à la température de 21°4 :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 14,51 \\ L &= 1 \\ d &= 0,8111 \\ [\alpha]_D &= + 17,87\end{aligned}$$

La mesure du pouvoir rotatoire est très difficile à effectuer en raison de la dispersion rotatoire considérable de l'aldéhyde valérique; le pointé est toujours un peu incertain. Cette cause d'erreur est encore bien plus accentuée lorsqu'on chauffe l'aldéhyde valérique; elle devient si dispersive qu'il est très difficile d'effectuer des mesures avec un produit aussi actif.

5° Le lendemain, une nouvelle observation à la température de 18°,7 a été effectuée :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 14,71 \\ L &= 1 \\ d &= 0,8130 \\ [\alpha]_D &= + 17,80\end{aligned}$$

En résumé, ce premier échantillon d'aldéhyde valérique a donné lieu aux observations suivantes :

$$\begin{aligned}[\alpha]_D \\ + 17,62 \\ + 17,64 \\ + 17,97 \\ + 17,87 \\ + 17,80\end{aligned}$$

Le pouvoir rotatoire semble varier un peu avec le temps; nous en verrons plus loin une confirmation.

Pour mettre en évidence la dispersion rotatoire, une

détermination a été effectuée en prenant comme source lumineuse la flamme d'un bec Bunsen colorée par un sel de lithium (chlorure).

On a trouvé à  $18^{\circ},6$  les résultats suivants :

$$\begin{aligned}\alpha &= + 12,75 \\ L &= 1 \\ d &= 0,8131 \\ [\alpha] &= + 15,69\end{aligned}$$

*Mesure cryoscopique.* Une détermination faite au moyen du bromure d'éthylène comme dissolvant a donné les résultats suivants :

| M. calculé | observé |
|------------|---------|
| 86         | 113     |

L'aldéhyde valérique a donc une tendance à se polymériser dans ce dissolvant.

2<sup>me</sup> *Échantillon.* Ce produit provenait de la fabrique G. Claudon ou il a été obtenu par oxydation du même alcool amylique actif que celui employé pour ces recherches.

*Mesure polarimétrique* à la température de  $15^{\circ}$  :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 7,30 \\ L &= 1 \\ d &= 0,831 \\ [\alpha]_D &= + 8,80\end{aligned}$$

*Mesures cryoscopiques :* 1° Une première opération avec le benzène pour dissolvant, a donné les résultats suivants :

| M. calculé | observé |
|------------|---------|
| 86         | 86,3    |

2° Une deuxième opération dans laquelle le bromure

20 RECHERCHES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE  
 d'éthylène a été employé comme dissolvant, on a :

| M. calculé | observé |
|------------|---------|
| 86         | 99,4    |

Comme précédemment, il y a polymérisation partielle dans le bromure d'éthylène; le poids moléculaire est normal dans le benzène.

3<sup>me</sup> *Échantillon*. Provenait aussi de la fabrique G. Claudon.

*Mesures polarimétriques* : 1° A la température de 13° :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 23,08 \\ L &= 2 \\ d &= 0,819 \\ [\alpha]_D &= + 14,09\end{aligned}$$

2° A la température de 72°,5 :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 17,05 \\ L &= 2 \\ d &= 0,765 \\ [\alpha]_D &= + 11,14\end{aligned}$$

4<sup>me</sup> *Échantillon*. Cet échantillon représentait l'aldéhyde valérique brute, passant entre 90° et 110°; elle provenait de l'oxydation de l'alcool actif, comme le premier échantillon, par la méthode de MM. Bouveault et Rousset, mais étant destinée à la préparation de l'aldoxime, elle n'avait pas été soumise aux mêmes rectifications.

*Mesures polarimétriques* : 1° à la température de 20° :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 43,83 \\ L &= 6\end{aligned}$$

Ce qui pour  $L = 1$  représente :

$$\alpha_D = + 7,305$$

2° Environ dix mois plus tard, cet échantillon a été l'objet de nouvelles mesures qui ont donné les résultats suivants à 16°,5, température un peu inférieure à la précédente :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 6,009 \\ L &= 1 \\ d &= 0,833 \\ [\alpha]_D &= + 7,03\end{aligned}$$

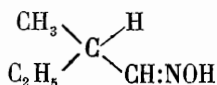
On voit donc que le pouvoir rotatoire diminue un peu avec le temps; il y a là un exemple de faible multirotation qui prouve que l'aldéhyde valérique subit avec le temps une altération chimique.

Bien que la méthode de MM. Bouveault et Rousset donne de bons résultats, bien que le poids moléculaire de l'aldéhyde valérique soit normal en solution benzénique et qu'il en soit à peu près de même à l'état liquide, il nous semble cependant qu'elle n'est pas constituée par un corps unique. La grande dispersion rotatoire observée, souvent si prononcée qu'elle rend toute lecture impossible, l'aptitude à se polymériser constatée dans la solution de bromure d'éthylène, les différences considérables entre les pouvoirs rotatoires d'échantillons de diverses provenances, l'impossibilité d'obtenir un échantillon à point d'ébullition absolument constant, même après de nombreuses rectifications <sup>1</sup>, la variation du pouvoir rotatoire, avec le temps tous ces faits semblent indiquer que l'aldéhyde valérique est accompagnée d'un autre corps

<sup>1</sup> Distillée plusieurs fois de suite, l'aldéhyde donne toujours des parties à point d'ébullition plus élevé, comme si celles-ci se formaient pendant la distillation; chaque rectification provoque la formation d'une petite quantité d'eau, et le produit recueilli est presque toujours un peu plus actif que le liquide primitivement employé.

auquel doivent être attribuées les perturbations que nous avons signalées.

ALDOXIME VALÉRIQUE :



Elle a été préparée en faisant agir l'hydroxylamine sur l'aldéhyde valérique. La partie qui a été employée dans nos observations distillait entre 158° et 162°.

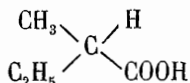
*Mesures polarimétriques* : 1° A la température de 20° :

$$\begin{aligned} \alpha_D &= + 19,84 \\ L &= 2 \\ d &= 0,8908 \\ [\alpha]_D &= + 11,13 \end{aligned}$$

2° A la température de 50°, 9 :

$$\begin{aligned} \alpha_D &= + 17,36 \\ L &= 2 \\ d &= 0,8706 \\ [\alpha]_D &= + 9,97 \end{aligned}$$

ACIDE VALÉRIQUE :



Cet acide avait été préparé par la maison G. Claudon, à partir de l'alcool actif. Nous avons eu entre les mains deux échantillons différents.

*Mesures polarimétriques*. 1<sup>er</sup> échantillon : 1° A une température de 11° :

$$\begin{aligned} \alpha_D &= + 22,29 \\ L &= 2 \\ d &= 0,939 \\ [\alpha]_D &= + 11,27 \end{aligned}$$

2° A une température de 59°,5 :

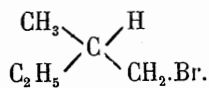
$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 19,51 \\ L &= 2 \\ d &= 0,900 \\ [\alpha]_D &= + 10,84\end{aligned}$$

2<sup>me</sup> Échantillon : à la température de 15° :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 22,46 \\ L &= 2 \\ d &= 0,9341 \\ [\alpha]_D &= + 12,02\end{aligned}$$

C'est ce 2<sup>me</sup> échantillon qui a été employé pour les mesures à l'état de vapeur.

BROMURE D'AMYLE :



Préparation :

100 gr. alcool amylique actif.  
45 » brome.  
12 » phosphore amorphe.

Dans un ballon rond, on introduit 12 gr. d'alcool amylique actif. Par un réfrigérant ascendant, on fait tomber, par petites quantités, 45 cc. de brome, en ayant soin de refroidir constamment le ballon. Après 3 heures de repos, on distille. Le produit distillé est lavé successivement : à l'eau distillée, à l'acide sulfurique pour enlever tout l'alcool amylique, à l'eau distillée, carbonate de soude et enfin, à l'eau distillée; il est ensuite séché sur du chlorure de calcium fondu. Après dessiccation, on

le soumet à la distillation fractionnée, et on ne garde que la partie qui passe entre  $116^{\circ}$  et  $122^{\circ}$ .

*Propriétés* : Point d'ébullition entre  $119^{\circ},5$  à  $120^{\circ},5$ .

*Mesures polarimétriques* : A la température ordinaire :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 3,02 \\ L &= 1 \\ d &= 1,205 \\ [\alpha]_D &= + 2,50\end{aligned}$$

Le pouvoir rotatoire étant relativement faible, la méthode de M. Sydney Young a été employée pour enlever les dernières traces d'alcool, méthode qui consiste à traiter le produit par l'anhydride phosphorique. Le liquide ainsi obtenu, commençait à distiller à  $117^{\circ}$ , la plus grande partie ne passait qu'entre  $118^{\circ}$  et  $119^{\circ}$  et les dernières gouttes à  $122^{\circ}$ .

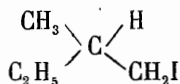
Une deuxième mesure polarimétrique à la température ordinaire de  $18^{\circ}$  a donné les résultats suivants :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 6,03 \\ L &= 2 \\ d &= 2,4038 \\ [\alpha]_D &= + 2,51\end{aligned}$$

2° En chauffant à la température de  $61^{\circ},9$  :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 4,78 \\ L &= 2 \\ d &= 1,9965 \\ [\alpha]_D &= + 2,07\end{aligned}$$

IODURE D'AMYLE :



## Préparation :

122 gr. d'alcool amylique.

13 » de phosphore.

126 » de iode.

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit la quantité calculée de phosphore rouge et d'alcool. Puis on ajoute au mélange, par petites quantités, l'iode, pulvérisé et sec. On abandonne le mélange pendant 12 heures en le secouant de temps en temps, puis on distille. Le liquide distillé brun est lavé dans un entonnoir à robinet avec de la soude caustique à 10 %, puis plusieurs fois avec de l'eau. On sépare les deux couches, et on sèche l'iodure d'amylo, en le laissant digérer jusqu'au lendemain sur du chlorure de calcium, puis on le soumet à la distillation fractionnée. L'iodure passe à 144°, mais on peut déjà recueillir la fraction qui passe à 140°. Il faut le conserver à l'abri de la lumière, car autrement il se décompose. On y ajoute un peu de mercure métallique qui le décolore.

*Mesures polarimétriques :* 1° A la température de 19,4 on a obtenu les résultats suivants :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 5,57 \\ L &= 1 \\ d &= 1,288 \\ [\alpha]_D &= + 4,32\end{aligned}$$

2° En chauffant à la température de 62°,6 on a trouvé :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 4,64 \\ L &= 1 \\ d &= 1,20 \\ [\alpha]_D &= + 3,86\end{aligned}$$

La densité étant un peu faible, cet iodure a été purifié par la méthode de M. Sydney Young, en le traitant par l'anhydride phosphorique; la plus grande partie distille alors entre 140° et 147°, sous la pression de 718,20 mm.

*Mesures polarimétriques.* A la température ordinaire de 18°, on trouve :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 12,59 \\ L &= 2 \\ d &= 1,262 \\ [\alpha]_D &= + 4,98\end{aligned}$$

Le même iodure, chauffé à la température de 60°,5 donne :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 10,99 \\ L &= 2 \\ d &= 1,1607 \\ [\alpha]_D &= + 4,81\end{aligned}$$

Il est probable que cet iodure d'amyle contenait un peu de diamyle, car il avait été décoloré par un long repos sur du sodium métallique; c'est ainsi du moins qu'on peut se rendre compte de sa densité trop faible. Une nouvelle quantité a donc été préparée qui passait entre 142° et 146°, la plus grande partie à 144°.

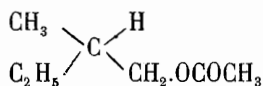
*Mesures polarimétriques.* A la température de 22°, ce dernier échantillon a donné les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 10,87 \\ L &= 2 \\ d &= 1,4781 \\ [\alpha]_D &= + 3,67\end{aligned}$$

En chauffant à une température de 64°,6 :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 8,93 \\ L &= 2 \\ d &= 1,4237 \\ [\alpha]_D &= + 3,13\end{aligned}$$

ACÉTATE D'AMYLE :



Préparation :

88 gr. d'alcool amylique actif.  
189 » d'acide acétique.

Dans un ballon rond, muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe pendant 6 heures à l'ébullition 88 gr. d'alcool amylique actif, 180 gr. d'acide acétique et quelques gouttes d'acide sulfurique. On neutralise ensuite par du carbonate de soude en solution l'excès d'acide acétique. On sépare l'acétate amylique actif, qui surnage, à l'aide de l'entonnoir à robinet.

On lave le produit ainsi obtenu par l'eau, on le sèche sur du carbonate de potasse sec pendant 3 heures, puis sur l'anhydride phosphorique qui lui enlève tout l'alcool amylique non entré en réaction.

Le produit ainsi obtenu est ensuite soumis à une distillation fractionnée. L'acétate bout à 140°.

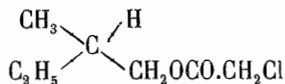
*Mesures polarimétriques :* 1° Observations faites à la température ordinaire de 18° :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 2,22 \\ L &= 1 \\ d &= 0,872 \\ [\alpha]_D &= + 2,54\end{aligned}$$

2° Observations faites à la température de 57°,6 :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 4,18 \\ L &= 2 \\ d &= 0,834 \\ [\alpha]_D &= + 2,51\end{aligned}$$

CHLORACÉTATE D'AMYLE :



Préparation :

169 gr. d'alcool amylique.

169 » d'acide chloracétique.

Le produit de la réaction est traité comme précédemment; on recueille ce qui passe entre 188°-192 ; le point d'ébullition est 191°.

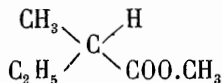
*Mesures polarimétriques :* 1° A la température de 26°,8 on a :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 6,26 \\ L &= 2 \\ d &= 1,044 \\ [\alpha]_D &= + 3,00\end{aligned}$$

2° En chauffant à 51°,3 :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 5,97 \\ L &= 2 \\ d &= 1,006 \\ [\alpha]_D &= + 2,97\end{aligned}$$

VALÉRATE DE MÉTHYLE :

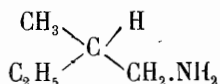


**Préparation :**

Il a été préparé par éthérification de l'alcool méthylique et de l'acide valérique actif. Après une première distillation il a été desséché sur de l'anhydride phosphorique et ensuite soigneusement distillé. Son point d'ébullition est à 112° - 115°.

*Mesures polarimétriques :* A la température de 18°, on a obtenu les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \alpha_D &= + 12,93 \\ L &= 1 \\ d &= 0,8835 \\ [\alpha]_D &= + 14,63 \end{aligned}$$

**AMYLAMINE :**

**1<sup>er</sup> Échantillon.** Obtenu par la réduction de l'aldoxione valérique :

**Préparation :**

- 86 gr. aldéhyde valérique.
- 59,5 » chlorhydrate d'hydroxylamine.
- 53 » carbonate de soude.

On dissout 86 gr. d'aldéhyde valérique dans 2 fois son volume d'éther, on y verse en agitant bien, une solution faite à froid, à raison d'une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'une demi-molécule de carbonate de soude, faite dans le moins d'eau possible.

Puis on chauffe au bain-marie, on sépare à l'entonnoir à robinet la couche étherique, qu'on dilue dans 300 gr. d'alcool. Ensuite on ajoute par petites quantités, en

agitant constamment, de l'amalgame de sodium et de l'acide acétique de façon que la solution soit toujours acide; en même temps, on refroidit avec soin.

On emploie de l'amalgame à 3 %.

On ajoute à la fois 25 cc. de  $C_2H_4O_2$  et 250 gr. d'amalgame, en ayant soin que la température ne monte pas au-dessus de 2° à 3°. A la fin de la réaction, il se dépose de l'acétate de sodium. Lorsqu'on a ajouté en amalgame de sodium une quantité égale à 1 fois et demi la quantité calculée, on sépare le mercure, on sursature la solution acétique par la soude, et on distille en dirigeant un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce que le produit de la distillation ne soit plus alcalin.

La partie distillée est acidifiée par l'acide chlorhydrique et concentrée fortement au bain-marie; on la reprend ensuite par de l'eau et puis un peu d'éther; on sépare les deux couches. La couche aqueuse contenant le chlorhydrate d'amylamine est concentrée de nouveau et traitée ensuite par la potasse caustique concentrée.

L'amylamine surnage, on la décante et on la lave avec un peu d'eau, on la sèche sur du carbonate de potasse et on la distille.

*Mesures polarimétriques.* 1° A la température de 20°, on a trouvé :

Produit distillant de 85° à 95° :

$$\begin{array}{rcl} \alpha_D & = & - \quad 1,215 \\ L & = & \quad 1 \\ d & = & \quad 0,766 \\ [\alpha]_D & = & - \quad 1,58 \end{array}$$

2° A une température de 67°, 1.

$$\begin{aligned}\alpha_D &= - 1,225 \\ L &= 1 \\ d &= 0,7318 \\ [\alpha]_D &= - 1,67\end{aligned}$$

2<sup>me</sup> *Echantillon* : Provenait de la fabrique Curchod où il a été obtenu par réaction du bromure d'amyle sur l'ammoniaque alcoolique<sup>1</sup>.

*Mesures polarimétriques* : 1° A une température de 18° :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= - 4,16 \\ L &= 6 \\ d &= 0,799 \\ [\alpha]_D &= - 0,87\end{aligned}$$

2° A une température de 62° :

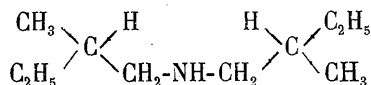
$$\begin{aligned}\alpha_D &= - 4,50 \\ L &= 6 \\ d &= 0,756 \\ [\alpha]_D &= - 0,99\end{aligned}$$

Contrairement à tous les résultats obtenus au cours de ce travail la valeur absolue du pouvoir rotatoire de l'amyamine augmenterait avec une élévation de température.

Ce résultat ne doit cependant être accepté que sous toutes réserves, attendu que l'amyamine telle que nous l'avons eue à notre disposition, n'a pu être isolée avec un point d'ébullition assez constant; la présence de quelque impureté, comme de la diamylamine, pourrait suffire pour rendre compte de ces changements de pouvoir rotatoire avec la température.

<sup>1</sup> Le bromure d'amyle avait été préparé au moyen de l'alcool amylique actif de Claudon.

## DIAMYLAMINE :



Cette diamylamine provient de la fabrique Curchod, à Nyon, où elle a été préparée par réaction du bromure d'amyloxyde sur l'ammoniaque alcoolique ; nous l'avons soigneusement rectifiée ; elle distillait entre 181° et 185°.

*Mesures polarimétriques.* 1° A une température de 18°.

$$\begin{aligned} \alpha_D &= + 7,94 \\ L &= 2 \\ d &= 0,7753 \\ [\alpha]_D &= + 5,59 \end{aligned}$$

2° A la température de 57°,9 :

$$\begin{aligned} \alpha_D &= + 7,05 \\ L &= 2 \\ d &= 0,7482 \\ [\alpha]_D &= + 4,71 \end{aligned}$$

## ISOBUTYLAMYLE ET DIAMYLE :

Préparation :

160 gr. d'iodure d'isobutyle.  
160 » d'iodure d'amyloxyde.  
40 » de sodium.

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant on introduit 160 gr. d'iodure d'isobutyle et 160 gr. d'iodure d'amyloxyde ; on refroidit le ballon avec de la glace et on y introduit, par petites quantités, 40 gr. de sodium métallique découpé en petits morceaux. Après quelques secondes, il se produit une vive réaction, le li-

quide commence à bouillir et le sodium finit par bleuir. Quand la première réaction vive a cessé, on chauffe lentement, ensuite fortement, au bain de sable, jusqu'à ce que tout le sodium entre en réaction, que la coloration bleue disparaisse et qu'une masse blanche d'iodure de sodium se dépose. On distille ensuite au bain d'huile et on recueille la partie qui passe entre 130° et 140°.

Les parties restantes contiennent du  $(C_4H_9)_2$  et  $(C_5H_{11})_2$ .

La partie comprise entre 130° et 140°, ainsi que celle qui distillait au-dessus de 150°, ont été soumises à la distillation fractionnée, dans un ballon surmonté d'un tube Hempel-Monnet. Le produit obtenu a été divisé de la manière suivante :

130° à 135° Isobutyle-amyle.

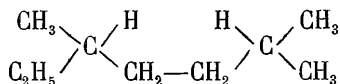
135° à 140°

140° à 145°

145° à 150°

Au-dessus de 150° : Diamyle.

#### ISOBUTYLE-AMYLE :



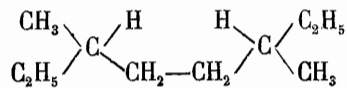
Mesures polarimétriques : 1° A la température de 21° :

$$\begin{array}{rcl} \alpha_D & = & + \quad 3,76 \\ L & = & \quad 1 \\ d & = & \quad 0,708 \\ [\alpha]_D & = & + \quad 5,31 \end{array}$$

2° A une température de 65°,2.

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 3,49 \\ L &= 1 \\ d &= 0,6710 \\ [\alpha]_D &= + 5,20\end{aligned}$$

DIAMYLE :



*Mesure polarimétrique* : 1° A la température de 19°,9.

$$\begin{aligned}\alpha_D &= + 7,36 \\ L &= 1 \\ d &= 0,7283 \\ [\alpha]_D &= + 10,01\end{aligned}$$

## TABLEAU I

*Pouvoirs rotatoires à l'état liquide.*

|                            |     | A la température ordinaire. |       |      | A chaud.     |       |      |
|----------------------------|-----|-----------------------------|-------|------|--------------|-------|------|
|                            |     | $[\alpha]_D$                | $t$   |      | $[\alpha]_D$ | $t$   |      |
| <i>Alcool amylique</i>     | I   | —                           | 4,52  | 16°  | —            | 4,12  | 76°  |
| »                          | II  | —                           | 4,57  | 16,5 |              |       |      |
| <i>Aldéhyde valérique</i>  | I   | +                           | 17,62 | 20,5 |              |       |      |
| »                          |     | +                           | 17,64 | »    |              |       |      |
| »                          |     | +                           | 17,87 | 21,4 |              |       |      |
| »                          |     | +                           | 17,80 | 18,7 |              |       |      |
| »                          | II  | +                           | 8,80  | 15   |              |       |      |
| »                          | III | +                           | 14,09 | 13   | +            | 11,14 | 72,5 |
| »                          | IV  | +                           | 7,03  | 16,5 |              |       |      |
| <i>Acide valérique</i>     | I   | +                           | 11,27 | 11   | +            | 10,84 | 59,5 |
| »                          | II  | +                           | 12,02 |      |              |       |      |
| <i>Bromure d'amylo</i>     |     | +                           | 2,51  | 18   | +            | 2,07  | 61,9 |
| <i>Iodure d'amylo</i>      | I   | +                           | 4,32  | 19,4 | +            | 3,86  | 62,6 |
| »                          |     | +                           | 4,98  | 18   | +            | 4,81  | 60,5 |
| »                          | II  | +                           | 3,67  | 22   | +            | 3,13  | 64,6 |
| <i>Acétate d'amylo</i>     |     | +                           | 2,54  | 18   | +            | 2,51  | 57,6 |
| <i>Choracétate d'amylo</i> |     | +                           | 3,00  | 26,8 | +            | 2,97  | 51,3 |
| <i>Valérate de méthyle</i> |     | +                           | 14,63 | 18   |              |       |      |
| <i>Amylamine</i>           | I   | —                           | 1,58  | 20   | —            | 1,67  | 67,1 |
| »                          | II  | —                           | 0,87  | 18   | —            | 0,99  | 62   |
| <i>Diamylamine</i>         |     | +                           | 5,59  | 18   | +            | 4,71  | 57,9 |
| <i>Isobutyle amylo</i>     |     | +                           | 5,31  | 21   | +            | 5,20  | 65,2 |
| <i>Diamyle</i>             |     | +                           | 10,01 | 19,9 |              |       |      |

Rotation spécifique  $[\alpha]$  par rapport à la lumière rouge  
des sels de Lithium :

*Aldéhyde valérique* I    + 15,69    18,6

II<sup>me</sup> PARTIE**Pouvoir rotatoire des vapeurs. Appareil.****Méthode. Résultats.**

Notre appareil, qui est représenté par les fig. 1, 2, 3, comprend :

- 1° un support ;
- 2° un dispositif optique (polariseur et analyseur) ;
- 3° un tube polarimétrique ;
- 4° un dispositif de chauffage.

*Support.* Le support est constitué par un tube en acier, horizontal, de 90<sup>mm</sup> de diamètre extérieur, porté sur deux pieds en fer avec contre-fiches ; son axe se trouve à 1<sup>m</sup>,10 environ au-dessus du sol.

Sur chacune des extrémités de ce tube est vissée une contre-plaque qui porte l'une l'analyseur, l'autre le polariseur. Cette disposition assure une rigidité parfaite à tout l'appareil optique, qui ne forme ainsi qu'une seule pièce.

Les contre-plaques peuvent être facilement enlevées, ce qu'il est indispensable de faire toutes les fois que l'on doit nettoyer l'appareil.

Le tube polarimétrique est porté sur son support au moyen de trois (voir fig. 1 et 3) griffes serrées avec des boulons ; ceux-ci ne doivent pas être serrés à fond, de façon à permettre au tube polarimétrique de se dilater librement.

*Dispositif optique.* Les pièces optiques (analyseur et polariseur) ne présentent rien de particulier ; elles font partie d'un excellent polarimètre système Lippich de la

maison Schmidt et Hænsch. Cet instrument permet d'estimer une déviation polarimétrique avec une erreur qui ne dépasse pas  $0^{\circ},01$ . Pour un observateur un peu exercé, plusieurs lectures consécutives ne doivent pas différer entre elles de plus de  $0^{\circ},01$ , au maximum de  $0^{\circ},02$ .

Comme source lumineuse, nous avons renoncé à la lumière monochromatique obtenue avec les sels de sodium et nous avons adopté un bec à incandescence du système Auer ; cette manière de faire a été recommandée récemment par M. E. Fischer et par M. Landolt et nous y avons trouvé grand avantage au point de vue de l'intensité du champ lumineux.

Pour la construction du tube polarimétrique proprement dit nous nous sommes laissé guider par les principes suivants :

Biot avait adopté un tube de  $30^m$  de longueur. Plus tard, M. Gernez, qui disposait d'un appareil permettant de déterminer les déviations polarimétriques avec une approximation de  $0^{\circ},08$  (5 minutes)<sup>1</sup>, a réduit la longueur du tube à  $15^m$  et enfin à  $4^m$  de longueur.

Grâce aux progrès réalisés ces dernières années dans la construction des instruments d'optique, notre dispositif nous permettait, on l'a vu, de déterminer les déviations polarimétriques avec une approximation de  $0^{\circ},01$  à  $0^{\circ},2$ . Nous pouvions donc compter sur une précision au moins quatre fois plus grande dans le pointé ; si nous avions opéré avec des corps aussi actifs que ceux étudiés par M. Gernez, nous aurions pu, tout en conservant la même exactitude, réduire à  $1^m$  la longueur du tube polarimé-

<sup>1</sup> Gernez, loc. cit., p. 26.

trique. Mais les corps que nous avons en vue, pour notre première série de recherches, étant relativement beaucoup moins actifs que les essences étudiées par M. Gernez, d'autre part la précision du pointé étant inférieure, lorsqu'on opère sur un long tube, à celle déterminée ci-dessus au moyen d'un tube de 60<sup>cm</sup>, nous avons cru bien faire de prendre un peu de marge et nous avons adopté la longueur de 3<sup>m</sup>. Dans ces conditions, et toutes choses égales d'ailleurs, la sensibilité de notre appareil devait être encore au moins égale à celle de l'instrument de M. Gernez.

Le tube polarimétrique est formé d'un premier tube en cuivre de 20<sup>mm</sup> de diamètre intérieur, entouré d'un second tube en cuivre faisant manchon, d'un diamètre intérieur de 75<sup>mm</sup>. L'espace annulaire compris entre les deux tubes est destiné à recevoir le liquide qui sert à chauffer la vapeur active. A chaque extrémité du tube intérieur se trouve une glace obturatrice portée par une douille en laiton de 135<sup>mm</sup> de longueur entrant à frottement très doux dans le tube en cuivre. Cette douille est pressée contre les bords du tube polarimétrique proprement dit au moyen d'une seconde douille en laiton qui se visse à l'extrémité de l'appareil. Grâce à cette construction, les deux faces des glaces obturatrices se trouvent à la même température, de façon à éviter toute condensation de vapeurs pendant les expériences.

L'introduction du liquide actif s'opère par un canal coudé deux fois à angle droit et dont une des extrémités débouche dans le tube polarimétrique derrière la glace obturatrice. Le même dispositif, placé en sens inverse à l'autre extrémité du tube, permet de diriger dans un réfrigérant l'excédent des vapeurs actives qui ont traversé le tube polarimétrique proprement dit.

Toutes ces dispositions sont indiquées dans la fig. 1 ; les détails de construction du canal coudé dans la fig. 2<sup>1</sup>.

Afin d'éviter en partie les pertes de chaleur par rayonnement, le tube polarimétrique a été entouré d'un fort carton d'amiante de 3-4<sup>mm</sup> d'épaisseur.

*Dispositif de chauffage.* M. Gernez avait employé d'abord des liquides en ébullition dont les vapeurs permettent d'obtenir facilement des températures constantes, puis, dans ses expériences définitives, une masse d'huile occupant l'espace annulaire entre le tube polarimétrique et le tube extérieur. C'est aussi ce mode de chauffage par liquide que nous avons adopté, mais nous avons modifié le système qui permet de maintenir une température uniforme dans toute la longueur du tube. A cet effet, M. Gernez se servait d'un tube, sorte de rampe à gaz, dont les trous avaient été réglés à la lime de façon à assurer d'un bout à l'autre du tube un débit égal de gaz. Nous avons renoncé à ce mode de chauffage en raison d'un inconvénient signalé par son auteur<sup>2</sup> : au début de chaque expérience, la partie chauffée se dilate davantage le long de la région directement en contact avec la flamme, ce qui donne momentanément au tube la forme d'un arc tournant, la concavité vers le haut.

Cet inconvénient pouvait devenir une cause de détériorations sensibles dans un appareil destiné, comme le nôtre, à être souvent employé.

Pour ces diverses raisons, nous nous sommes décidés à adopter un mode de chauffage indépendant du tube po-

<sup>1</sup> Les parties en fer ou en acier sont teintées en bleu, celles en cuivre, en rouge, celles en bronze, en brun, et celles en laiton, en jaune.

<sup>2</sup> Gernez, loc. cit., p. 28.

larimétrique. La valvoline<sup>1</sup> employée à cet effet est chauffée dans une chaudière de cuivre (voir fig. 1), au moyen de becs Bunsen (système de becs d'un fourneau Perrot), de là, à l'aide d'une disposition en thermo-siphon. et surtout au moyen d'une hélice mue par un petit moteur à eau<sup>2</sup>, elle est envoyée dans le manchon du tube polarimétrique, où elle circule avec une vitesse assez grande pour que toute la quantité de valvoline contenue dans l'appareil, chaudière et tube, traverse le manchon plusieurs fois par minute. On conçoit aisément qu'avec ce dispositif la flexion du tube par différence de dilatation n'a plus de raison de se produire.

La température est considérée comme uniforme sur toute la longueur du tube lorsqu'elle est à peu près la même à l'entrée et à la sortie de la double enveloppe.

Comme la valvoline se dilate considérablement sous l'action de la chaleur, le trop-plein remonte dans un vase cylindrique qu'on peut voir sur la gauche de la fig. 1<sup>3</sup>.

*Déterminations polarimétriques.* Les déterminations polarimétriques ont été exécutées de la façon suivante :

<sup>1</sup> Nous avons fait usage de la valvoline pour cylindres de machines à vapeur, qui s'épaissit beaucoup moins vite que l'huile lorsqu'elle a été chauffée fréquemment. On peut atteindre avec ce liquide une température voisine de 350°, mais la capacité calorifique de notre chaudière ne permettait pas de dépasser 210-220° comme température du tube polarimétrique.

<sup>2</sup> Ce moteur n'est pas indiqué sur la figure; la poulie qui commande l'hélice est seule visible.

<sup>3</sup> Le tube polarimétrique, avec support et dispositif complet de chauffage, a été construit par la *Société genevoise pour la construction des instruments de physique*. Qu'il nous soit permis d'exprimer à cette occasion nos sincères remerciements à M. Schmidtgen, qui a dirigé ce travail de construction et dont l'expérience en pareille matière nous a été particulièrement précieuse.

On commence par chauffer le tube polarimétrique, opération qui demande en général deux heures; on y parvient du reste sans grande difficulté en portant d'abord à une température un peu élevée, à  $250^{\circ}$  environ, la valvoline contenue dans la chaudière, et en faisant marcher alternativement l'hélice dans les deux sens; lorsque la valvoline a pris un certain degré de fluidité, on laisse marcher l'hélice dans le sens normal, de façon à favoriser le mouvement de thermosiphon qui doit s'établir de lui-même dans l'appareil; il est inutile d'exagérer la vitesse de marche de l'hélice. Avec un peu de pratique, on arrive sans grande difficulté à obtenir une température sensiblement égale d'un bout à l'autre de l'appareil. Dans les meilleures conditions et jusqu'à  $200^{\circ}$ , les deux thermomètres qui mesurent la température de la valvoline à sa sortie et à sa rentrée dans la chaudière, accusent une différence de  $1^{\circ}$  à  $2^{\circ}$ . Au début de nos expériences nous avons cependant souvent observé de plus grandes différences, atteignant quelquefois  $8^{\circ}$  à  $10^{\circ}$ ; nous ne croyons cependant pas que l'incertitude qui puisse en résulter sur la température moyenne de la vapeur en observation doive être prise en considération, surtout lorsqu'on opère sur des corps relativement peu actifs, ainsi que c'était le cas pour cette première série de recherches.

La température à laquelle on veut opérer étant atteinte, on procède à la détermination du zéro de l'appareil; au début, nous avons éprouvé une certaine difficulté pour effectuer les pointés, en raison de la petitesse du diamètre du champ visuel, soit que nous manquions encore un peu d'expérience, soit que notre appareil ne fût pas encore convenablement réglé. Mais après quelques séances, la concordance de nos lectures était peu inférieure à

celle généralement observée avec le polarimètre à liquide. Nous avons donc considéré toutes nos premières mesures comme des essais préliminaires ; nous ne publions aujourd'hui que celles qui méritent le plus de confiance.

Lorsque la position du zéro est déterminée, on introduit dans l'appareil le liquide actif à étudier ; nous nous servons pour cela d'un petit entonnoir à robinet. On laisse tomber le liquide goutte à goutte de façon qu'il se vaporise immédiatement dans le tube à double coude ; la vapeur formée chasse l'air qui se trouve dans le tube, et l'excès vient se condenser dans le réfrigérant à l'autre extrémité de l'appareil.

Lorsqu'on estime que tout l'air est déplacé, on procède à de nouvelles observations polarimétriques qui donnent, avec celles relatives à la détermination du zéro, tous les éléments nécessaires pour fixer la déviation polarimétrique due à la vapeur. En même temps on note la température moyenne de l'appareil (entrée et sortie de la valvoline) et la pression barométrique. Aussitôt après, on chasse la vapeur active par un courant d'acide carbonique, au besoin, on nettoie le tube en y faisant passer des vapeurs d'alcool qui sont de nouveau déplacées par l'acide carbonique sec et l'appareil est prêt pour effectuer une nouvelle observation. Lorsque deux déterminations subséquentes se font à des températures peu différentes, il n'est pas nécessaire de déterminer à nouveau le zéro polarimétrique, qui ne varie pas.

Si l'on a opéré avec des corps qui peuvent attaquer un peu le cuivre, comme l'acide valérique, l'aldéhyde valérique et son aldoxime, on procède à un nettoyage complet du tube polarimétrique, ce qui ne peut se faire qu'après refroidissement ; on dévisse les contre-plaques

portant les appareils optiques et l'on nettoie l'intérieur du tube au moyen d'une longue tige en métal dont l'extrémité est munie d'une brosse; il est nécessaire aussi de procéder de temps en temps au nettoyage des glaces.

Comme on peut craindre que les vapeurs organiques soient un peu décomposées lorsqu'on les maintient pendant quelque temps en contact avec le cuivre métallique, les déterminations polarimétriques ont été faites généralement à raison de 6 lectures seulement, dont on prenait la moyenne; en outre, chaque observateur a fait au moins une détermination complète (6 lectures pour le zéro et 6 lectures pour la déviation). A titre d'exemple, voici toutes les données d'une de ces expériences :

Déviation polarimétrique de la vapeur d'acétate d'amyle.

I. Détermination du zéro :

| 1 <sup>er</sup> Observateur | 2 <sup>me</sup> Observateur |
|-----------------------------|-----------------------------|
| + 6,63                      | + 6,62                      |
| 6,65                        | 6,64                        |
| 6,64                        | 6,60                        |
| 6,70                        | 6,68                        |
| 6,67                        | 6,62                        |
| 6,69                        | 6,62                        |
| Moyenne : 6,663             | 6,630 moyenne.              |

II. Déviation avec vapeur active dans le tube.

| Baromètre : $H_0 = 715,5$   |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 <sup>er</sup> Observateur | 2 <sup>me</sup> Observateur |
| + 6,91                      | + 6,92                      |
| 6,88                        | 6,90                        |
| 6,93 Température :          | 6,93 Température :          |
| 6,97 189°                   | 6,90 186°                   |
| 6,88                        | 6,98                        |
| 6,92                        | 6,93                        |
| 6,92                        | 6,927 moyenne.              |
| 6,97                        |                             |
| 6,923 moyenne.              |                             |

D'où

$$\alpha = 6,923 - 6,663 = + 0,26 \text{ (1}^{\text{er}} \text{ observateur)}$$

$$\alpha = 6,927 - 6,630 = + 0,30 \text{ (2}^{\text{me}} \text{ » )}$$

L'ensemble de toutes les déterminations effectuées de la même manière se trouve résumé dans les trois premières colonnes du tableau II.

TABLEAU II.

*Observations polarimétriques relatives aux vapeurs.*

|                                     | Déviation $\alpha$ Pouvoir rotatoire<br>Températ. Baromét. pour L = 3 mèt. Spécifique |       |        |        |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|
| <i>Alcool amylique :</i>            | 147,5                                                                                 | 731,6 | — 0,43 | — 5,8  |
|                                     | 148,5                                                                                 | 731,6 | — 0,48 | — 6,5  |
|                                     | 175                                                                                   | 715,8 | — 0,43 | — 6,4  |
|                                     | 176,5                                                                                 | 715,8 | — 0,39 | — 5,9  |
| <i>Aldéhyde valérique :</i>         | 137                                                                                   | 728,9 | + 0,52 | + 7,1  |
|                                     | 145,5                                                                                 | 728,9 | + 0,46 | + 6,4  |
| <i>Valeraldoxime <sup>1</sup> :</i> | 177,5                                                                                 | 715,8 | + 0,06 | —      |
|                                     | 166                                                                                   | 715,8 | + 0,07 | —      |
| <i>Acide valérique :</i>            | 188                                                                                   | 715,8 | + 0,83 | + 10,9 |
|                                     | 188                                                                                   | 715,8 | + 0,82 | + 10,7 |
| <i>Bromure d'amylo :</i>            | 138                                                                                   | 728,2 | + 0,24 | + 1,9  |
|                                     | 137                                                                                   | 728,2 | + 0,24 | + 1,9  |
| <i>Iodure d'amylo :</i>             | 156                                                                                   | 728,2 | + 0,80 | + 3,9  |
|                                     | 157                                                                                   | 728,2 | + 0,83 | + 4,1  |
| <i>Acétate d'amylo :</i>            | 161                                                                                   | 731,6 | + 0,33 | + 3,1  |
|                                     | 186                                                                                   | 715,5 | + 0,30 | + 3,0  |
|                                     | 189                                                                                   | 715,5 | + 0,26 | + 2,6  |
|                                     | 183                                                                                   | 728,2 | + 0,30 | + 3,0  |
|                                     | 183                                                                                   | 725,3 | + 0,32 | + 3,2  |
|                                     | 185                                                                                   | 725,3 | + 0,28 | + 2,8  |

<sup>1</sup> En raison de la petitesse de la déviation observée, on a jugé inutile de calculer la valeur de  $[\alpha]$  qui aurait été trop incertaine.

|                                                | Températ. | Baromét. | Déviation $\alpha$ Pouvoir rotatoire<br>pour L = 3 mètr. Spécifique |        |
|------------------------------------------------|-----------|----------|---------------------------------------------------------------------|--------|
|                                                |           |          |                                                                     |        |
| <i>Chloracétate d'amyle</i> : 198 <sup>8</sup> | 727,7     | + 0,19   | + 1,9                                                               |        |
|                                                | 198       | 727,7    | + 0,16                                                              | + 1,6  |
| <i>Valérate de méthyle</i> : 146               | 728,2     | + 1,44   | + 14,8                                                              |        |
|                                                | 146       | 728,2    | + 1,41                                                              | + 14,5 |
| <i>Amylamine</i> I : 154                       | 728,2     | — 0,15   | — 2,1                                                               |        |
| (P. E. 85-95)                                  | 154       | 728,2    | — 0,16                                                              | — 2,2  |
| <i>Amylamine</i> <sup>1</sup> II : 159         | 728,2     | — 0,13   | —                                                                   |        |
| (P. E. 85 à 100°)                              | 159       | 728,2    | — 0,19                                                              | —      |
| <i>Diamylamine</i> : 199                       | 727,7     | + 0,68   | + 5,9                                                               |        |
|                                                | 199       | 727,7    | + 0,61                                                              | + 5,3  |
| <i>Isobutylamyle</i> <sup>2</sup> : 151        | 728,9     | + 0,14   | —                                                                   |        |
|                                                | 152       | 728,9    | + 0,17                                                              | —      |
| <i>Diamyle</i> : 173                           | 728,9     | + 1,22   | + 10,9                                                              |        |
|                                                | 173       | 728,9    | + 1,21                                                              | + 10,7 |

*Calcul du pouvoir rotatoire spécifique des vapeurs.*

Pour déterminer les rotations spécifiques, il conviendrait de connaître les densités à l'état de vapeur des corps étudiés dans ce travail.

A l'exception de deux d'entre eux, tous ont donné de très faibles déviations polarimétriques. Dans ces conditions la détermination de la densité de vapeur nous a paru superflue, attendu qu'on peut calculer celle-ci avec une exactitude suffisante lorsqu'on connaît le poids moléculaire du corps considéré. Le pouvoir rotatoire de la vapeur est en effet exprimé par la relation suivante, qui

<sup>1</sup> Cet échantillon n'est pas décrit dans la première partie; il provient de la rectification de diverses préparations d'amylamine, obtenues notamment par la réduction de la phénylhydrazone valérique active.

<sup>2</sup> La quantité de cet hydrocarbure était insuffisante pour remplir le tube; les observations polarimétriques ne fournissent donc qu'une indication sur le signe.

suppose la densité théorique de la vapeur rapportée à celle de l'eau à 4°, prise comme unité :

$$[\alpha] = \frac{566200 (1 + 0,00367 t) \alpha}{M H}$$

Dans cette formule on a :

$M$  == poids moléculaire.

$\alpha$  == déviation polarimétrique observée sur la vapeur sous une épaisseur de 3 mètres.

$t$  == température de la vapeur active.

$H$  == pression barométrique au moment de l'expérience, exprimée en millimètres de mercure.

Cette relation peut être facilement établie par les considérations suivantes :

1 molécule-gramme d'un corps quelconque à l'état de gaz parfait occupe un volume qui, réduit à 0° et à la pression de 760<sup>mm</sup>, est de 22350<sup>cm<sup>3</sup></sup>. A la température  $t$  et à la pression  $H$  le volume ==

$$\frac{22350 (1 + 0,00367 t) 760}{H}$$

Par conséquent la densité de la vapeur prise par rapport à l'eau est :

$$\delta = \frac{M H}{22350 \times 760 (1 + 0,00367 t)}$$

Remplaçant dans l'expression bien connue  $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \delta}$ ,

la quantité  $\delta$  par sa valeur et effectuant les calculs, il vient :

$$[\alpha] = \frac{22350 \times 760 (1 + 0,00367 t) \alpha}{l \times M \times H}$$

Dans toutes nos expériences, la longueur du tube  $l = 30^{\text{dm}}$  ; par suite :

$$[\alpha] = \frac{22350 \times 760 (1 + 0,00367 t) \alpha}{30 \times M \times H}$$

$$= \frac{566200 (1 + 0,00367 t) \alpha}{M \times H}$$

Les valeurs obtenues au moyen de cette formule, sont inscrites dans la 4<sup>me</sup> colonne du Tableau II.

Pour comparer les déviations observées sur les corps à l'état de vapeur avec celles qui sont caractéristiques de l'état liquide, il importerait de connaître les pouvoirs rotatoires des corps liquides, rapportés à la lumière blanche du bec Auer.

Cette dernière détermination présente de réelles difficultés en raison des phénomènes de dispersion rotatoire qui rendent les pointés très incertains ; ces phénomènes sont déjà visibles lorsqu'on opère avec les corps à l'état de vapeur ; ils sont naturellement beaucoup plus accentués sur les corps liquides. En attendant que cette question reçoive une solution, nous avons cru bien faire de déterminer une valeur approchée de la rotation spécifique de l'alcool amylique liquide rapportée à la lumière blanche du bec Auer. Dans ce but nous avons effectué un grand nombre de pointés par lesquels nous avons seulement cherché à déterminer une série de valeurs sûrement trop fortes et une série de valeurs sûrement trop faibles, et nous avons pris la moyenne des deux détermi-

nations les plus rapprochées des deux séries ; nous avons trouvé ainsi que le pointé était compris entre — 4, 75 et — 4,80, d'où la valeur moyenne — 4,78 ; après déduction du zéro de l'appareil, — 0,58, on trouve comme déviation  $\alpha = -4,20$  pour  $L = 1^{\text{dec}}$  ; les mesures ont été faites à  $16^{\circ},5$ , la densité à cette température est 0,8178.

La rotation spécifique, rapportée au bec Auer, est donc :

$$[\alpha] = 5,14$$

A la même température, le même échantillon d'alcool avait donné lieu à l'observation suivante pour la rotation spécifique rapportée à la lumière monochromatique du sodium :

$$[\alpha]_{\text{D}} = -4,57$$

Le rapport de ces deux valeurs est 1,124.

M. Landolt a montré que pour une première approximation on pouvait admettre un rapport à peu près constant entre les observations faites avec les saccharimètres et les polarimètres à pénombre à lumière sodique. Nous avons donc adopté provisoirement ce rapport de 1,124 pour calculer approximativement les rotations spécifiques rapportées à la lumière Auer, des corps liquides dont nous avons déterminé les valeurs  $[\alpha]_{\text{D}}$  à l'état liquide. Les nombres ainsi obtenus se trouvent dans le Tableau III (2<sup>me</sup> colonne), en regard des rotations spécifiques des vapeurs calculées par la formule développée plus haut.

## TABLEAU III

*Pouvoirs rotatoires à l'état de vapeur et à l'état liquide.*

| Liquides à molécules<br>non polymérisées. | [ $\alpha$ ] à l'état<br>de vapeur. |             | [ $\alpha$ ] à l'état<br>liquide. |
|-------------------------------------------|-------------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| Aldéhyde valérique.....                   | +                                   | 7,4 à 6,4   | + 14,6                            |
| Acétate de amyle.....                     | +                                   | 2,6 à + 3,2 | + 2,8                             |
| Valérate de méthyle....                   | + 14,3                              | à + 14,5    | + 16,4                            |
| Chloracétate d'amyle....                  | + 1,9                               | à + 1,6     | + 3,1                             |
| Diamyle.....                              | + 10,7                              | à + 10,9    | + 11,1                            |
| Amylamine.....                            | — 2,1                               | à — 2,2     | — 1,8                             |
| Diamylamine.....                          | + 5,3                               | à + 5,9     | + 6,3                             |
| Bromure d'amyle.....                      | + 1,9                               |             | + 2,8                             |
| Iodure d'amyle.....                       | + 3,9                               | à 4,1       | + 5,6                             |
| Liquides à molécules polymérisées.        |                                     |             |                                   |
| Alcool amylique.....                      | — 5,8                               | à — 6,5     | — 5,1                             |
| Acide valérique.....                      | + 10,7                              | à + 10,9    | + 13,5                            |

Les corps étudiés ont été divisés en deux groupes, suivant qu'ils présentent ou ne présentent pas la polymérisation moléculaire à l'état liquide.<sup>1</sup> Voici les quelques conclusions qui se dégagent de la comparaison de ces données :

1° Les rotations spécifiques inférieures à 3 sont déduites de très petites déviations polarimétriques à l'état de vapeur ; les différences observées sous les deux états sont dans ces conditions de l'ordre des erreurs d'expérience, et ne peuvent par conséquent être l'objet d'aucun rapprochement. Tel est le cas de l'amylamine, de

<sup>1</sup> Tous les corps du 1<sup>er</sup> groupe, soumis au contrôle de la formule de M. Traube (Ber. d. Deutsch. chem. Gesell. 28. 410), se comportent comme des liquides à molécules non polymérisées. Quant à l'alcool amylique et à l'acide valérique, on sait par les travaux de MM. Ramvay et Shields que ce sont des liquides à molécules polymérisées.

l'acétate d'amylo, du chloracétate d'amylo et du bromure d'amylo. Tout ce que l'on peut affirmer au sujet de ces quatre composés, c'est que leur signe optique est indépendant de l'état de vapeur ou de liquide.

2° Si l'on considère en second lieu les corps non polymérisés à l'état liquide, à rotations spécifiques plus considérables, soit le valérate de méthyle, le diamyle, la diamylamine et l'iodure d'amylo, on constate que le pouvoir rotatoire à l'état de vapeur est du même ordre de grandeur qu'à l'état liquide; en outre, chez ces quatre composés, il diminue un peu lorsqu'on passe du premier au second de ces états. Sur ce point, nos expériences ne sont donc que la confirmation de celles de M. Gernez relatives au camphre et aux trois essences examinées par ce savant.

3° Dans ce groupe de composés, à molécules liquides non polymérisées, l'aldéhyde valérique fait seule exception et conduit à des valeurs notablement différentes de  $[\alpha]$  sous les deux états; cette exception ne nous paraît cependant pas infirmer les conclusions précédentes, car, on l'a vu plus haut, l'aldéhyde valérique est probablement altérée chimiquement déjà à la température d'ébullition ( $90^{\circ}$ - $91^{\circ}$ ); elle subit en outre, avec le temps, des variations de pouvoir rotatoire très appréciables, preuve évidente d'une altération; enfin elle se racémise déjà lorsqu'on la chauffe pendant quelques heures à  $150^{\circ}$ .

4° Si l'on considère enfin les deux corps à molécules liquides polymérisées (alcool amylique et acide valérique), on constate que le pouvoir rotatoire conserve le même signe et à peu près la même grandeur numérique sous les deux états de liquide ou de vapeur, comme pour les corps à molécules non polymérisées; cependant,

à l'inverse de ce qui se passe avec les liquides non polymérisés, la rotation spécifique de l'alcool amylique vapeur, est numériquement plus forte que la même constante relative à l'alcool amylique liquide; la différence (0,7 à 1,4) est certainement supérieure aux écarts qui peuvent résulter des erreurs d'observation.

Il semble donc que la polymérisation des molécules liquides puisse agir d'une façon spéciale sur le pouvoir rotatoire. Ce résultat demande naturellement à être confirmé par des expériences exécutées sur d'autres corps.

---

# POLARIMÈTRE POUR HAUTES TEMPÉRATURES

DÉTAILS - Echelle  $\frac{1}{30}$   
Fig.2  
Coupe longitudinale

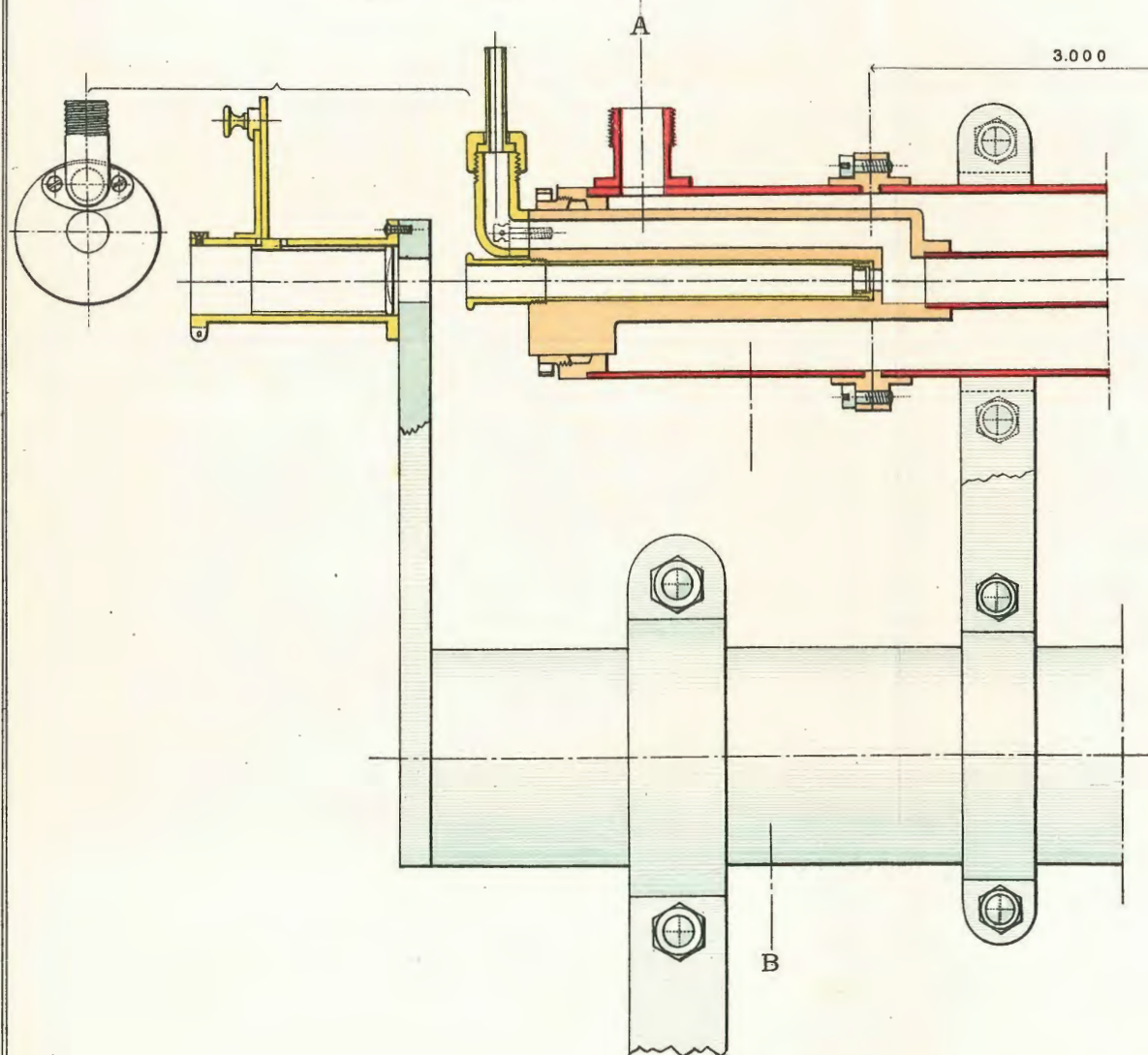


Fig.3  
Coupe par AB.

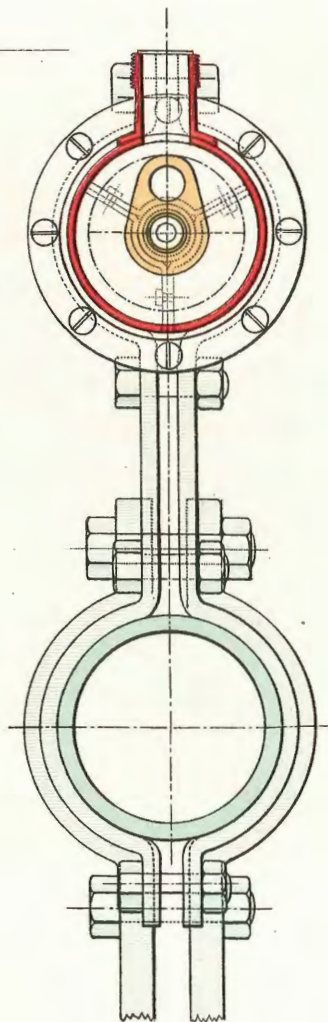


Fig.1  
Ensemble du Polarimètre  
Echelle au  $\frac{1}{30}$

