

N^o D'ORDRE

23

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. LUCIEN LESAGE

Professeur au Collège et à l'École d'hydrographie de Dunkerque

1^{re} THÈSE. -- CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SELS DE PYRYLE.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1912 devant la Commission d'examens.

MM. DAMIEN, *Président*;

LEMOULT, }
FOSSE, } *Examineurs.*

LILLE
IMPRIMERIE CENTRALE
12, rue Lepelletier. 12

—
1912

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen	DAMIEN.	Physique générale.
Assesseur	CLAIRIN.	Mathématiques générales.
Doyen honoraire. {	GOSSELET.	
Doyen honoraire {	DEMARTRES	Calcul différentiel et intégral.
Professeurs. {	BERTRAND	Botanique.
	HALLEZ.	Anatomie et Embryologie comparées.
	PETOT.	Mécanique rationnelle et appliquée.
	BUISINE.	Chimie appliquée.
	BARROIS	Géologie et Minéralogie.
	SWYNGEDAUV. . . .	Physique et Électricité industrielles.
Professeurs adjoints. {	LEMOULT.	Chimie générale.
	MALAUQUIN	Zoologie générale et appliquée.
	PÉLABON	Chimie générale.
Professeurs adjoints. {	BOULANGER	Mécanique.
	DOUXAMI.	Géologie.
Maitres de Conférences. {	FOSSE.	Chimie générale.
	RICOME.	Botanique.
	OLLIVIER.	Physique générale.
	PAILLOT.	Physique (P.C.N.).
	PASCAL.	Chimie appliquée.
	P. BERTRAND. . . .	Paléontologie houillère.
Maitres de Conférences. {	CHAZY	Mathématiques.
Secrétaire	GUILLET.	

A. Monsieur R. FOSSE

Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille

Hommage respectueux et reconnaissant.

INTRODUCTION

Les bases organiques oxygénées sont des corps organiques qui, quoique dépourvus d'azote, possèdent la propriété de s'unir à des acides ou à des radicaux électro-négatifs.

Comme les bases de la Chimie minérale, les bases oxygénées de la Chimie organique appartiennent à deux classes nettement distinctes et définies par la nature de leurs combinaisons salines. Ces combinaisons salines, essentiellement différentes, constituent : les unes :

Les Composés de l'Oxonium, découverts en 1875 par Ch. FRIEDEL ;

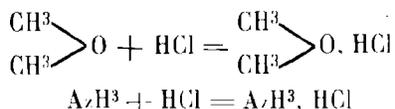
les autres :

Les Sels de Pyryle, découverts en 1901 par M. R. FOSSE.

COMPOSÉS DE L'OXONIUM

Les composés de l'Oxonium sont engendrés, comme les sels d'Ammonium, *par addition pure et simple*.

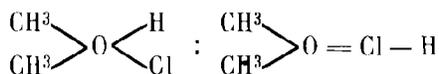
La formation du *chlorhydrate d'oxyde de méthyle* a lieu, identiquement, de la même manière que celle du chlorhydrate d'ammoniac.



Charles FRIEDEL, à qui l'on doit la découverte de ce représentant, le plus simple et le plus caractéristique des composés de cette classe, explique sa formation par l'hypothèse des atomicités supplémentaires.

L'illustre chimiste admet, en effet, que l'existence de ce composé est due soit seulement à la tétravalence de l'oxygène, soit, peut-être, à la fois à la tétravalence de l'oxygène et à la trivalence du chlore.

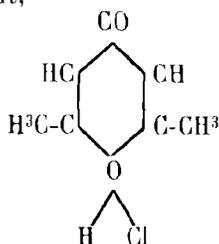
Les deux formules suivantes traduisent cette façon de voir :



En 1889, COLLIE et TICKLE ont établi, dans un très remarquable travail, que *la diméthylpyrone* forme des sels parfaitement définis avec les acides chlorhydrique.

bromhydrique, iodhydrique, sulfurique, chloroplati-
nique.

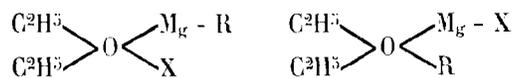
Les deux savants, adoptant la conception de FRIEDEL, ont donné à leurs nombreux sels une formule analogue à celle du chlorhydrate d'oxyde de méthyle où l'oxygène est considéré comme tétravalent, le chlore restant monovalent,



et, pour rappeler la frappante analogie de ces combinaisons avec les sels d'Ammonium, COLLIE et TICKLE les ont dénommés : *dérivés de l'Oxonium*.

L'admirable découverte des composés organo-magnésiens halogénés de M. GRIGNARD est venue enrichir la littérature chimique d'un nouveau genre de dérivés de l'Oxonium.

Deux formules ont été proposées pour représenter ces corps.



BAEYER et VILLIGER.

V. GRIGNARD.

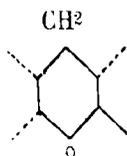
BLAISE.



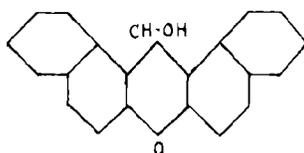
SELS DE PYRYLE

Tandis que les composés de l'Oxonium sont des produits d'addition, comparables aux sels d'Ammonium, *les sels de Pyryle* résultent, au contraire, comme les sels de Potassium, de la combinaison, *avec élimination d'eau*, d'un acide et d'une base oxygénée.

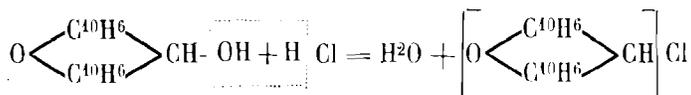
La découverte de cette curieuse fonction appartient à M. R. FOSSE, qui, dès 1901, établissait qu'un alcool aromatique de la série du pyrane :



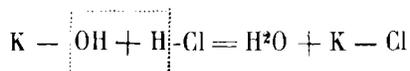
le *dinaphtopyranol*,



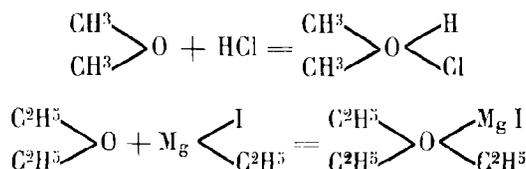
se transforme en chlorure ou en bromure au contact de l'eau et des acides chlorhydrique ou bromhydrique.



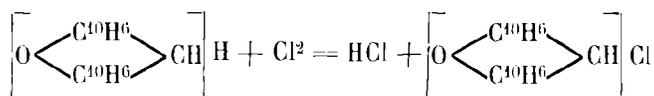
Cette salification du pyranol, semblable à celle de la potasse,



est, comme on le voit, nettement distincte de la formation des composés de l'oxonium.



Ces mêmes dérivés monohalogènes s'obtiennent également dans l'action des halogènes sur le carbure correspondant au pyranol; en particulier, le chlorure de dinaphtopyryle prend naissance quand on fait agir le chlore sur le dinaphtopyrane.



Mais ce n'est pas seulement par le mécanisme de leur formation que les sels de pyryle se distinguent des composés de l'Oxonium. Ils en diffèrent surtout par tout un ensemble de propriétés inattendues qui viennent singulièrement ébranler nos idées sur la fonction chimique.

M. R. FOSSE a, en effet, établi que le dinaphtopyranol et ses congénères sont, au plus haut degré, remarquables par :

Leur coloration intense en milieu acide ;
Leur activité chimique ;
Leur pouvoir oxydant ;
La capacité de saturation de leur radical ;
Le caractère métallique de leurs combinaisons avec
les acides ;
Leur basicité.

Ce singulier ensemble de propriétés les rapproche à la fois des fonctions suivantes :

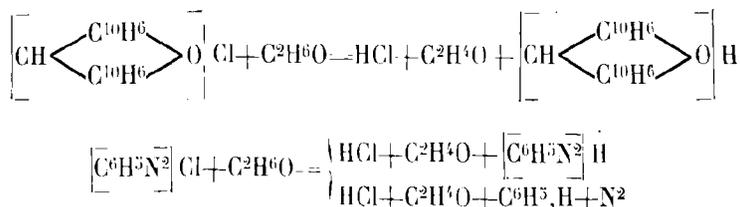
Carbinols de matières colorantes ;
Aldéhydes ou cétones ;
Peroxydes ;
Diazoïques ;
Composés non saturés éthyléniques ;
Bases minérales ;
Alcaloïdes.

Examinons brièvement les plus intéressantes de ces curieuses propriétés des alcools pyraniques.

Activité chimique et pouvoir oxydant.

Le dinaphthopyranol offre le premier exemple connu d'un alcool aromatique sans azote, possédant, en milieu acide, une vive coloration et des propriétés fortement oxydantes. — Ses solutions, *rouge sang*, oxydent l'alcool en aldéhyde et libèrent l'iode des iodures alcalins et alcooliques. Il se conduit ainsi comme les *Quinones* ; mais il agit avec beaucoup plus d'énergie et de netteté.

Les sels de pyryle possèdent ces mêmes propriétés oxydantes et leur action très caractéristique sur l'alcool les assimile aux *sels de diazoïques* comme le mettent en évidence les égalités qui suivent :

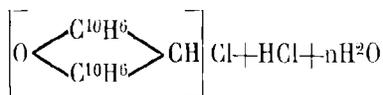


D'autre part, tandis que la xanthone et d'une façon générale, toutes les pyrones n'ont pu jusqu'ici être combinées aux réactifs azotés, considérés comme spécifiques des cétones, le xanthidrol et le dinaphtopyranol s'unissent, à froid, à l'hydroxylamine, à la phénylhydrazine, à la semi-carbazide et aux amides.

Basicité des alcools pyraniques. — Caractère métallique de leurs sels.

Le dinaphtopyranol mis au contact de l'eau reste insoluble. L'addition d'acide chlorhydrique le fait passer en solution. Ainsi que nous l'avons vu, un chlorure a pris naissance d'après le même mécanisme qui transforme la potasse en son sel halogéné de potassium. Ce chlorure diffère de tous les éthers chlorhydriques d'alcools non azotés connus tant par ses propriétés physiques que par ses propriétés chimiques. Les unes et les autres le rapprochent des sels correspondants des métaux alcalins et sont telles qu'elles portent à le confondre avec *un sel minéral*.

En effet: 1° il se dissout dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique et cristallise de ce solvant avec la constitution d'un chlorhydrate de chlorure hydraté :



2° Comme les sels minéraux, et à l'inverse des dérivés monohalogénés du carbone, les sels de pyryle peuvent participer à des doubles décompositions, parmi lesquelles il convient de citer comme tout à fait caractéristiques :

I. — *Le déplacement de l'acide chlorhydrique du chlorure de pyryle par l'acide bromhydrique et inversement de l'acide bromhydrique du bromure de pyryle par l'acide chlorhydrique.*

Si l'on dissout, à chaud, du chlorure de pyryle dans l'acide bromhydrique, par refroidissement, du bromure de pyryle se précipite. — Inversement, l'acide chlorhydrique métamorphose le bromure en chlorure.

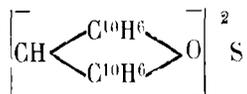
II. — *Le déplacement des acides des sels de pyryle par l'acide picrique.*

Vis-à-vis de l'acide picrique, les sels de pyryle se conduisent comme les sels de potassium. L'addition de ce réactif dissous à une solution aqueuse acidulée d'un sel de pyryle provoque la formation d'un précipité de picrate de pyryle avec mise en liberté de l'acide du sel primitif.

III. — *Précipitation, par l'hydrogène sulfuré, des sels de pyryle à l'état de sulfure.*

Mais le caractère métallique du radical organique, non azoté, pyryle, apparaît avec une netteté encore plus frappante dans la curieuse expérience suivante :

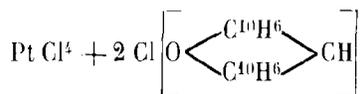
L'hydrogène sulfuré traversant un sel de pyryle dissous dans l'eau acidulée produit rapidement un précipité de sulfure de pyryle :



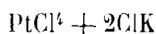
Action sur les sels métalliques.

En 1901. M. R. Fosse a établi également que les sels halogénés de *dinaphtopyryle* précipitent les sels de platine, d'or, de mercure et la plupart des réactifs des alcaloïdes.

La combinaison du chlorure de dinaphtopyryle avec le chlorure platinique répond à la formule :



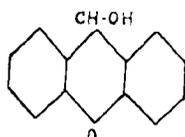
entièrement comparable, comme l'on voit, à celle du chloroplatinate de potassium :



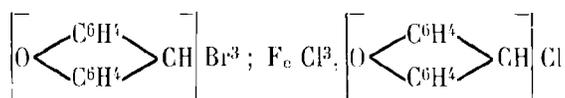
La parfaite analogie de ces deux formules montre, comme l'établissent déjà les propriétés précédemment signalées, que le radical pyryle non seulement se comporte fréquemment comme un métal, mais aussi que, dans les composés qu'il donne, il joue identiquement le même rôle que le potassium.

Après les publications fondamentales de M. Fosse sur les sels de pyryle, M. WERNER, dans un très

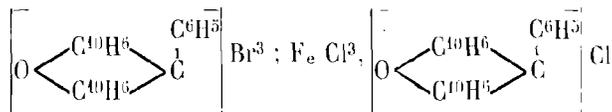
important mémoire, signale que le *xanthidrol* ou *diphénopyranol*



se dissout dans les hydracides comme le dinaphtopyranol et que ses solutions abandonnent des précipités colorés et cristallisés par addition des sels halogénés. Ce savant n'isole ni le chlorure ni le bromure à l'état libre, mais les dérivés :

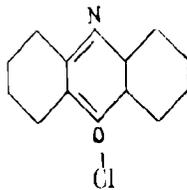
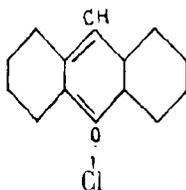


Il prépare de même les dérivés suivants du phényl-dinaphtopyrane :

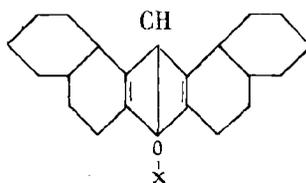


ainsi qu'un bromo-zincate complexe.

M. WERNER attribue enfin au chlorure de xanthyle une formule quinonique analogue à celle des sels d'*azonium* de KEHRMANN.



MM. HALLER et FOSSE, se basant sur la coloration des sels de pyryle et surtout sur leurs propriétés oxydantes proposent alors, pour les dérivés monohalogénés du dinaptopyrane, la formule de constitution suivante :



Formule où l'oxygène du noyau pyranique suppose tétravalent échange une valence avec l'atome de carbone en position.

Puis en collaboration avec M. R. FOSSE nous avons préparé des sels doubles halogénés de *dinaptopyryle* et des métaux et métalloïdes suivants

<i>Platine</i>	<i>Cuivre</i>	<i>Fer</i>	<i>Etain</i>
<i>Palladium</i>	<i>Plomb</i>	<i>Cobalt</i>	<i>Bismuth</i>
<i>Or</i>	<i>Uranium</i>	<i>Zinc</i>	<i>Antimoine</i>
<i>Mercur</i>	<i>Manganèse</i>	<i>Cadmium</i>	<i>Arsenic</i>

et des combinaisons analogues de *Xanthyl*.

Signalons également l'obtention par M. ROYX, de l'*éthylxanthidrol* et du *propylxanthidrol*, bases dont il a préparé les chloroaurates et les bromoplatinates.



BIBLIOGRAPHIE

1901

R. FOSSE, *Bulletin de la Société chimique de France*, juin, t. 25, 3^e s. p. 706 ; C. R., juillet, t. 133, p. 100 ; C. R., juillet, t. 133, p. 236 ; *Bull. Soc. chim.*, juillet, t. 25, p. 770 ; C. R., t. 133, octobre, p. 639 ; WERNER, *Bull. Soc. chim. allemande*, novembre, t. 34, p. 3300 ; R. FOSSE, *Bull. Soc. chim.*, novembre, t. 25, p. 1012 ; C. R., 25 novembre ; C. R., 23 décembre.

1902

R. FOSSE, *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 496-538 ; C. R., 20 janvier ; C. R., 24 mars ; C. R., 21 avril ; C. R., 14 juillet ; C. R., 13 octobre ; *Revue générale des Sciences*, 15 octobre 1912.

1903

R. FOSSE, C. R., t. 136, p. 379 ; C. R., t. 136, p. 1006 ; C. R., t. 136, p. 1074 ; C. R., t. 136, p. 1566 ; C. R., 23 novembre ; *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 712-715.

1904

R. FOSSE, C. R., 1 février ; C. R., 29 février ; C. R., 25 avril ; *Annales de Physique et de Chimie*, juin et juillet.

1905

R. FOSSE et L. LESAGE, C. R. 22 mai ; C. R., 16 octobre.

1906

R. FOSSE et L. LESAGE, C. R., 25 juin, BLAISE et GAULT, C. R., p. 432.

1907

R. FOSSE et L. LESAGE, *Bulletin Soc. chim.*, t. I, 405, p. 861 ; L. LESAGE, *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 861 ; ROBYN, *Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 863 ; DECKER, *Bulletin Soc. chim. allemande*, p. 3755 et 2997.

1909

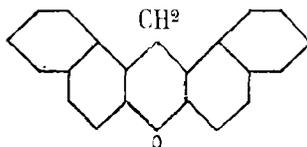
KEHRMANN, *Bull. Soc. chim. all.*, t. 42, p. 870.

BUT DU TRAVAIL

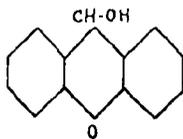
Les sels doubles halogénés pyrylés de métaux et de métalloïdes sont intéressants à plus d'un point de vue ; ainsi, ils sont, pour la plupart, *richement colorés*, et ils *possèdent souvent des formules comparables à celles des sels doubles de potassium*.

Aussi, voulant vérifier la généralité de certaines formules et de certaines réactions, étudier, en particulier, comment les sels doubles de bases oxygénées se comportent vis-à-vis de l'alcool, nous nous sommes proposé de préparer de nouvelles combinaisons halogénées pyrylées.

Nos recherches ont porté sur le dinaphthopyrane



et ses dérivés γ arylés
et sur le diphénopyranol



et ses dérivés alkylés en γ

Remarques générales.

Qu'il nous soit permis, avant de commencer l'étude détaillée de ces combinaisons, de faire remarquer que leur obtention à l'état de pureté offre souvent des difficultés, d'autant plus qu'on ne peut que rarement purifier ces composés par cristallisation.

En outre, ces corps brûlent mal et les méthodes générales de dosage des métaux et métalloïdes ne s'appliquent pas toujours. Nous avons dû parfois les modifier et nous indiquerons, brièvement, dans le cours du travail, les procédés que nous avons alors suivis.

Heureusement, le dosage de l'halogène est facile. Nous l'avons effectué par la méthode de CARICUS toutes les fois que la chose a été possible, c'est-à-dire quand le traitement par l'acide azotique en tube scellé ne donne pas le métal ou un oxyde insoluble. Dans ces différents cas, nous avons traité, dans une fiole conique, un poids connu de la substance étudiée par l'éthylate de sodium en ayant soin de chauffer longuement, au bain-marie, pour amener la décomposition complète du sel double. L'halogène passe à l'état de chlorure de sodium et il devient aisé de le peser en l'amenant sous forme de chlorure ou de bromure d'argent après qu'on s'est débarrassé, par filtration, de la matière organique.

Les recherches dont l'exposé va être fait ont été effectuées au Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de M. le professeur FOSSE.

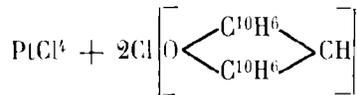
Ce maître éminent, après avoir bien voulu nous initier à la recherche scientifique, nous a d'abord associé à ses travaux, puis il a dirigé et encouragé nos recherches personnelles.

Nous ne pouvions rencontrer un guide plus sûr et plus bienveillant. Qu'il nous permette de le remercier bien vivement pour la grande sympathie qu'il n'a cessé de nous témoigner. MM. les doyens DEMARTRES et DAMIEN ont suivi nos efforts avec un affectueux intérêt. Il nous est agréable de leur adresser, ainsi qu'à tous nos maîtres de l'Université de Lille, l'hommage de notre profonde reconnaissance.

Nous devons à M. LYON, recteur de l'Académie de Lille, d'avoir pu entreprendre et poursuivre nos travaux. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

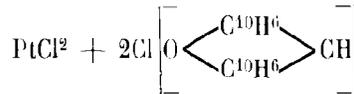
COMPOSÉS DU PLATINE

Les sels halogénés de pyryle forment, comme l'a observé, il y a plusieurs années, M. FOSSE, des précipités peu solubles avec les réactifs des alcaloïdes. En particulier, les chlorures de pyryle s'unissent au chlorure platinique pour donner des combinaisons comparables non seulement aux chloroplatinates d'alcaloïdes, mais semblables aussi au chloroplatinate de potassium et, dans sa note à l'Académie du 8 juillet 1901, M. FOSSE a décrit le *premier sel double de pyryle* : le *chloroplatinate de dinaphtopyryle*.

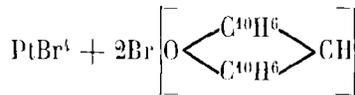


En collaboration avec lui, nous avons fait connaître ensuite :

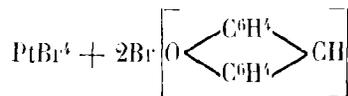
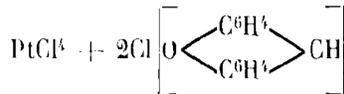
Le chloroplatinite de dinaphtopyryle (1)



le bromoplatinate de dinaphtopyryle (1)



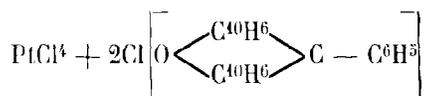
et les chloroplatinate et bromoplatinate de xanthyle (1)



(1) Loc. cit., p. 14.

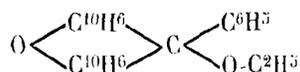
Notre travail étant la continuation de ces recherches, nous commencerons l'étude des combinaisons nouvelles que nous avons obtenues par celles qui renferment du platine.

Chloroplatinate de phényldinaphtopyryle.

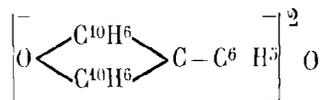


Préparation :

L'alcoolate de phényldinaphtopyryle



et l'oxyde de bis-phényldinaphtopyryle



préparés par WERNER (1) se dissolvent, sans résidu, ainsi que nous l'avons constaté, dans les acides acétochlorhydrique et acétobromhydrique en donnant une belle liqueur rouge sang. Ces liqueurs renferment le chlorure et le bromure de phényldinaphtopyryle ; elles permettent de préparer les sels doubles de cette base.

Le chloroplatinate a été obtenu en dissolvant 1 gr. 5 d'alcoolate dans 50 cmc. d'acide acétochlorhydrique et en faisant couler, peu à peu, dans cette solution de chlo-

(1) Loc. cit., p 14.

ture de phényldinaphtopyryle maintenue à une température voisine de l'ébullition, une solution acétochlorhydrique chaude de chlorure de platine. Par refroidissement, le sel double s'est déposé. On en a recueilli environ 4 gr. 6.

L'analyse de ce corps effectuée après lavage à l'acide acétique et dessiccation à 110° a fourni les résultats suivants :

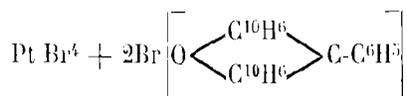
			Trouvé	Calculé
I Substance	0,288	AgCl	0,2215	.Cl = 49,00
II »	0,497	Pt	0,0862	Pt = 47,34
				Cl = 18,96
				Pt = 47,36

Propriétés :

Beaux cristaux rouges à reflets verts que l'alcool décompose, lentement à froid, rapidement à la température d'ébullition, en régénérant l'alcoolate initial.

Ce corps a été caractérisé par son point de fusion, sa solubilité dans l'acide acétochlorhydrique et le chloroferrate que fournit cette solution par addition d'une solution acétochlorhydrique de chlorure ferrique.

Bromoplatinate de phényldinaphtopyryle.



Préparation.

Ce bromoplatinate se prépare, comme le chloroplatinate de phényldinaphtopyryle, en remplaçant les solutions de chlorures par des solutions de bromures.

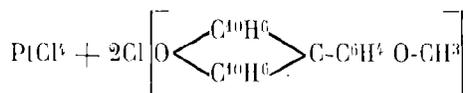
	Analyse		Trouvé	Calculé
I	Substance 0,2396	Ag Br	0,194 Br = 34,45	Br = 34,56
II	» 0,4272	Pt	0,0599 Pt = 14,02	Pt = 14,02

Propriétés.

Cristaux rouges brillants que l'alcool décompose.

Dans cette attaque, il se produit, comme avec le chloroplatinate, l'alcoolate de phényldinaphtopyryle, que nous avons caractérisé de la même manière.

Chloroplatinate de Méthoxyphényldinaphtopyryle.



Préparation.

Ce sel double s'obtient, comme le chloroplatinate précédent, en ajoutant une solution acétochlorhydrique chaude de chlorure platinique à une solution acétochlorhydrique de chlorure de méthoxyphényldinaphtopyryle (1) maintenue chaude.

	Analyse		Trouvé	Calculé
I	Substance 0,198	AgCl 0,143	Cl = 17,74	Cl = 18,00
II	» 0,199	» 0,1435	Cl = 17,82	
III	» 0,4224	Pt 0,0695	Pt = 16,45	Pt = 16,48
IV	» 0,371	» 0,061	Pt = 16,44	

Propriétés.

Paillettes rouge doré ou belles lamelles vertes, suivant la vitesse avec laquelle les cristaux prennent naissance.

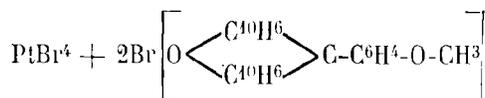
Action de l'alcool.

L'alcool agit sur ce chloroplatinate lentement à froid,

(1) p. 63.

rapidement à l'ébullition. Dans cette action, il y a formation d'alcoolate de méthoxyphényldinaphtopyryle. Nous avons caractérisé ce corps par son point de fusion, sa solubilité dans l'acide acétochlorhydrique et le chloroferrate (1) qui se précipite de cette solution quand on y ajoute un peu de chlorure ferrique.

Bromoplatinate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Préparation.

Ce bromoplatinate se prépare comme le bromoplatinate de phényldinaphtopyryle en mélangeant des solutions acétobromhydriques chaudes de bromure platinique et de bromure de méthoxyphényldinaphtopyryle.

	Analyse		Trouvé	Calculé
I	Substance 0,275	Ag Br 0,214	Br = 33,41	Br = 33,43
II	» 0,469	Pt 0,063	Pt = 13,43	} Pt = 13,45
III	» 0,405	» 0,0548	Pt = 13,50	

Propriétés.

Paillettes rouge vif à reflets verts que l'alcool décom-

(1) P. 60.

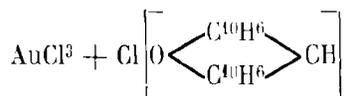
pose; on obtient, comme avec le chloroplatinate de la même base. l'alcoolate de méthoxyphényldinaphtopyryle.

L'analogie signalée par M. FOSSE entre les sels doubles de platine et de bases oxygénées et les sels doubles d'alcaloïdes et de potassium se poursuit donc dans les composés que nous avons préparés.

COMPOSÉS DE L'OR

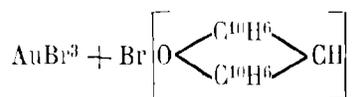
Le chlorure et le bromure auriques possèdent, comme les sels halogénés de platine, la propriété de donner des précipités peu solubles avec les bases oxygénées. Ces précipités sont des combinaisons bien définies qu'on obtient à l'état de pureté, comme les chloroplatinates et bromoplatinates précédemment étudiés.

Le type de cette série de composés est le chloraurate de dinaphtopyryle



décrit par M. FOSSE et nous (1).

Bromaurate de Dinaphtopyryle (2)



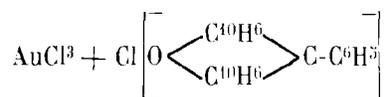
Petits cristaux rouge foncé à reflets verts.

Analyse	Trouvé		Calculé
I Substance	0,231 AgBr	0,2175	Br = 40,06
II »	0,218 Au	0,0538	Au = 24,67
			Br = 40,07
			Au = 24,70

(1) Loc. cit. p. 14.

(2) L. LESAGE, loc. cit. p. 14.

Chloraurate de Phényldinaphtopyryle



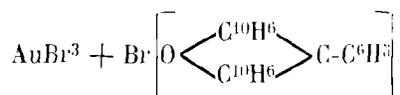
Cristaux rouges mordorés brillants qui ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

Analyse		Trouvé	Calculé
I Substance	0,2242 Ag Cl 0,185	Cl = 20,37	Cl = 20,39
II »	0,396 Au 0,112	Au = 28,28	Au = 28,33

Action de l'alcool.

L'alcool décompose ce sel double en donnant l'alcoolate de phényldinaphtopyryle. Ce corps a été caractérisé par son point de fusion et sa solubilité dans l'acide acétchlorhydrique.

Bromaurate de Phényldinaphtopyryle



Beaux cristaux marron brillants.

Analyse		Trouvé	Calculé
I Substance	0,2485 AgBr 0,213	Br = 36,47	Br = 36,60
II »	0,4971 Au 0,116	Au = 22,45	Au = 22,55

Action de l'alcool.

L'action de l'alcool est identique à celle observée avec le chloraurate de phényldinaphtopyryle.

Chloraurate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



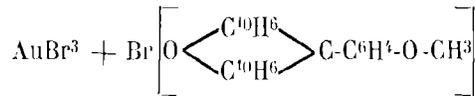
Cristaux rouge-vif brillants.

	Analyse		Trouvé	Calculé
I	Substance 0,2955	AgCl 0,2230	Cl = 19,48	Cl = 19,52
II	» 0,4000	Au 0,1074	Au = 26,85	} Au = 27,16
III	» 0,4005	» 0,1085	Au = 27,11	

Action de l'alcool.

L'alcool décompose ce sel double avec formation d'alcoolate de méthoxyphényldinaphtopyryle.

Bromaurate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Cristaux marron-foncé brillants à reflets verts.

	Analyse		Trouvé	Calculé
I	Substance 0,2514	AgBr 0,208	Br = 35,20	Br = 35,39
II	» 0,386	Au 0,0836	Au = 21,70	Au = 21,80

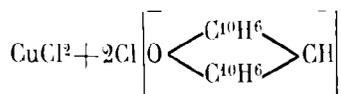
L'alcool agit sur ce sel double comme sur le précédent.

Les résultats obtenus montrent que les chloraurates et bromaurates de bases oxygénées ont des formules analogues à celles du chloraurate et du bromaurate de potassium.

COMPOSÉS DU CUIVRE

Dans ces composés, le cuivre a généralement été pesé sous forme d'oxyde obtenu par simple calcination. Malheureusement, quand le corps étudié dérive d'un pyrane à poids moléculaire élevé les résultats laissent à désirer ; nous avons alors préféré passer par l'intermédiaire du sulfure CuS. La calcination de ce sulfure donne le composé (CuO, Cu²S) plus ou moins mélangé d'oxyde et de sulfure cuivreux, mais CuO et Cu²S contenant pour 100 la même quantité de cuivre, le poids du résidu permet de déduire la teneur en cuivre.

Chlorocuvrate de Dinaphtopyryle



Préparation.

Cette combinaison se présente sous forme de jolis *cristaux rouges à reflets verts*. On l'obtient en faisant couler, peu à peu, une solution hydrochlorhydrique chaude de chlorure de dinaphtopyryle, à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide acétique, dans une solution hydrochlorhydrique de chlorure cuivrique placée au bain-marie.

Analyse	Trouvé	Calculé
I Substance 0,2603 AgCl 0,194	Cl = 18,13	} Cl = 18,47
II » 0,2574 » 0,1905	Cl = 18,21	
III » 0,213	{ CO ² 0,5138 C = 65,78 { H ² O 0,067 H = 3,49	C = 65,67 H = 3,03
IV » 0,4045 CuO 0,0413	Cu = 8,15	Cu = 8,28

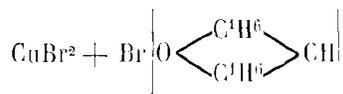
Action de l'alcool.

Par action de l'alcool, nous avons obtenu, à l'ébullition, de l'éthanal et du dinaphtopyrane. Ce pyrane a été caractérisé : 1° par son point de fusion ; 2° par son action sur les acides et le brome et 3° par sa transformation en bromoferrate (1), qui a été analysé.

	Trouvé	Calculé
I Substance 0,390 Fe ² O ³ 0,0475	Fe = 8,52	Fe = 8,50

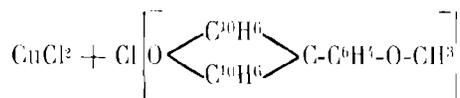
Remarque.

L'alcool décompose le bromocuvrate de dinaphtopyryle (1)



et le résultat de cette action est le même que celui observé avec le chlorocuvrate.

Chlorocuvrate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



1) R. FOSSE et L. LESAGE, loc. cit., p. 14.

Préparation.

Cette combinaison s'obtient comme le chloroplatinate de la même base.

Analyse	Trouvé	Calculé
I Substance 0,3055 AgCl	0,236 Cl = 19,09	} Cl = 19,09
II » 0,2810 »	0,2166 Cl = 19,04	
III » 0,5827	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CuS} \quad 0,0966 \quad \text{Cu} = 11,39 \\ (\text{CuO}, \text{Cu}^2\text{S}) \quad 0,0756 \quad \text{Cu} = 11,42 \end{array} \right.$	} Cu = 11,41

Propriétés.

Cristaux verts brillants, que l'alcool décompose avec formation d'alcoolate de méthoxyphényldinaphtopyryle que nous avons caractérisé par son point de fusion et son action sur l'acide acétochlorhydrique.

Cette action de l'alcool a été utilisée pour le dosage du métal dosage qui a été effectué de la façon suivante :

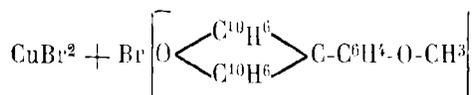
Après refroidissement, on a séparé, par filtration, l'alcoolate qui s'était déposé en partie et l'on a précipité, dans la liqueur, le cuivre sous forme de CuS. Il suffit de recueillir ce sulfure sur un filtre, de le laver avec de l'alcool tiède et un peu de benzène, puis de le peser sous la forme ordinaire du mélange (CuO. Cu²S) qui se forme par calcination ou même tel quel.

Nous avons, en effet, observé que le sulfure produit dans ces conditions pouvait être séché à 90° sans devenir vert. Il reste noir. Il n'y a donc pas formation importante de sulfate. La pesée a d'ailleurs confirmé ce fait, aussi bien dans le cas du chlorocuvrate que dans celui du bromocuvrate. Dans le cas du

bromure double ayant opéré sur 0 gr. 523 de substance en employant 100 cmc. d'alcool, nous avons recueilli sur le filtre 0 gr. 25 d'alcoolate. Comme, d'après la théorie, il doit s'en former 0 gr. 327, il en est resté environ 0 gr. 08 en solution. Ce nombre donne la solubilité approximative de l'alcoolate dans l'alcool ordinaire en présence d'un peu d'acide bromhydrique. Elle est d'environ 0 gr. 8 par litre à la température ordinaire.

=====

Bromocuvrate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Préparation.

Ce bromocuvrate se prépare comme les sels doubles de méthoxyphényldinaphtopyryle déjà décrits.

Analyse		Trouvé		Calculé		
I	»	0,251 AgBr	0,2052	Br = 34,78	} Br = 34,75	
II	»	0,280 »	0,228	Br = 34,72		
III	»	0,523	CuS	0,0736	Cu = 9,23	} Cu = 9,20
			(CuO, Cu ² S)	0,0602	Cu = 9,19	

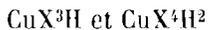
Propriétés.

Paillettes vertes donnant par écrasement une poudre rouge.

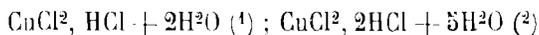
Action de l'alcool.

L'alcool agit sur ce composé comme sur le chlorocuvrate précédent.

Les formules des sels doubles halogénés de cuivre et de bases oxygénées sont comparables à celles des sels doubles que le chlorure et le bromure cuivriques donnent avec les chlorures et les bromures alcalins. Ainsi qu'on le fait pour d'autres métaux on peut considérer ces combinaisons comme dérivant d'acides chlorocuvriques et bromocuvriques inconnus.



On connaît d'ailleurs les deux chlorhydrates de chlorure



et le bromhydrate de bromure



(1) ENGEL, *Bull. Soc. Chim.* 2-50, p. 90, 1888.

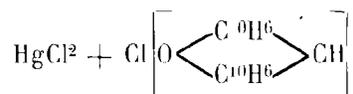
(2) SABATIER, *Bull. Soc. Chim.* 50, p. 86, 1888.

(3) SABATIER, *Bull. Soc. Chim.* 11, p. 676, 1894.



COMPOSÉS DU MERCURE

Chloromercurate de Dinaphtopyryle (1)



Jolis *cristaux rouge foncé brillants*, qu'on obtient en faisant tomber, goutte à goutte, une solution acétochlorhydrique de chlorure mercurique dans une solution acétochlorhydrique de chlorure de dinaphtopyryle placée au bain marie.

Dans cette combinaison, le mercure a été dosé sous forme de sulfure après avoir préalablement ou bien détruit la matière organique par l'acide azotique, en tube scellé à 180°, ou bien décomposé le chloromercurate par l'action de l'eau, en tube scellé à 180°. Il se produit, dans cette action, un corps rougeâtre que l'on a séparé par filtration.

	Analyse	Trouvé	Calculé
I	Substance 0,2368 AgCl 0,172	Cl = 17,94	} Cl = 18,10
II	» 0,3035 » 0,2226	Cl = 18,12	
III	» 0,2828 HgS 0,111	Hg = 33,88	} Hg = 34,05
IV	» 0,296 » 0,116	Hg = 33,77	

Action de l'alcool.

L'action de l'alcool est en tous points semblable à

(1) L. LESAGE, loc. cit. p. 14.

celle déjà observée avec les autres sels de dinaphtopyryle. Il se forme de l'éthanal et du dinaphtopyrane, que nous avons caractérisé : 1° par son point de fusion; 2° par son action sur les acides et le brome.

Nous avons cherché à utiliser cette action de l'alcool sur le chloromercurate pour doser le dinaphtopyrane. Le sel double a été, dans ce but, chauffé en tube scellé avec un peu d'alcool. Dans une première opération, le temps de chauffe a été de 3 heures et la température s'est élevée à 180°. Le corps obtenu était assez fortement coloré en rouge.

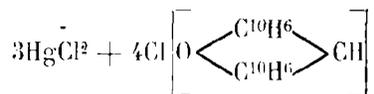
Dans une deuxième opération, l'on a chauffé seulement pendant deux heures et la température n'a pas dépassé 150°. Il s'est formé de jolies aiguilles roses.

Les nombres obtenus ont été les suivants :

		Trouvé	Calculé
I	Substance	0,398	0,2024
II	»	0,3202	0,1545
			0,1538

Ces nombres, qui sont constamment trop élevés, montrent que, dans les conditions où l'on a opéré, il s'est formé d'autres produits que le dinaphtopyrane.

Chloromercurate de Dinaphtopyryle (1)



Préparation.

Ce chloromercurate a été obtenu en l'absence d'acide acétique et de la manière suivante :

(1) L. LESAGE, loc. cit., p. 14.

On a dissous 5 gr. de bichlorure de mercure dans l'acide chlorhydrique étendu. La solution filtrée a été placée au bain-marie et l'on y a fait tomber, peu à peu, une solution chlorhydrique de chlorure de dinaphtopyrrole provenant de l'action de l'acide chlorhydrique à 25% sur 5 gr. d'oxyde de bis-dinaphtopyrrole (1) brut.

Il se forme, dans ces conditions, des cristaux rouges à reflets dorés. Essorés, lavés à l'acide acétique et séchés à l'étuve, ces cristaux ont donné à l'analyse :

			Trouvé
I Substance	0,223	CO ² 0,398	C = 48,69
II »	0,267	AgCl 0,183	Cl = 16,93
III »	0,259	» 0,1765	Cl = 16,84
IV »	0,3767	AgS 0,128	Hg = 29,29

Ces nombres correspondent à la formule ci-dessus, pour laquelle :

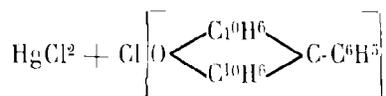
$$C = 48,49 \quad Cl = 17,05 \quad Hg = 28,86$$

Action de l'alcool.

L'alcool agit sur ce chloromercurate comme sur le précédent. Il se dégage de l'aldéhyde et il se dépose des cristaux rouge pelure d'oignon de dinaphtopyrane.

Nous avons caractérisé ce corps par son point de fusion et par le précipité rouge orangé qui se forme par addition de brome à sa solution benzénique.

Chloromercurate de Phényldinaphtopyrrole



(1) R. FOSSE, loc. cit., p. 14.

Jolis cristaux rouge doré.

Cette combinaison se prépare comme le chloro-platinite de la même base et est également *décomposée par l'alcool*, avec formation d'alcoolate de phényldinaphtopyryle. Ce corps a été caractérisé par son point de fusion et sa solubilité dans l'acide acéto-chlorhydrique.

Analyse.

L'action de l'alcool a été utilisée pour doser le mercure dosage, qui a été effectué de la façon suivante :

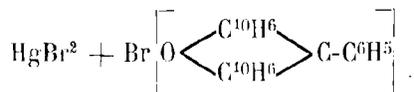
On traite à l'ébullition et au reflux une quantité de matière assez faible (0 gr. 5 à 0 gr. 6) par 100 cmc. d'alcool, en ayant soin d'agiter pour diviser la masse jusqu'à ce que toute la substance soit entrée en solution.

La liqueur prend alors une teinte ambrée. On laisse refroidir, on filtre pour séparer l'alcoolate, qui se dépose en partie, puis on ajoute à la solution un peu de benzène et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré (1). Le sulfure de mercure précipite, on le rassemble par agitation et ébullition ; on le recueille sur un filtre taré, on le lave avec un peu de benzène chaud, on sèche et on pèse.

Analyse	Trouvé	Calculé
I Substance 0,292 AgCl 0,190	Cl = 16,07	} Cl = 16,03
II » 0,293 » 0,192	Cl = 16,08	
III » 0,305 » 0,199	Cl = 16,12	
IV » 0,305 AgS 0,192	Hg = 30,09	} Hg = 30,13
V » 0,5076 » 0,177	Hg = 30,05	

(1) On évite le dépôt de sulfure de mercure sur le tube à dégagement en mouillant préalablement celui-ci avec de l'alcool.

Bromomercurate de Phényldinaphtopyryle

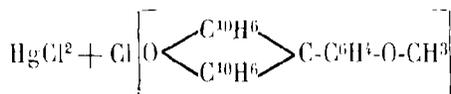


Cristaux-rouge foncé à reflets verts

Ce sel double s'obtient comme le bromoplatinate ⁽¹⁾ et est, de même, décomposé par l'alcool.

	Analyse		Trouvé	Calculé
I	Substance 0,2715	AgBr 0,192	Br = 30,09	Br = 30,11
II	» 0,5196	HgS 0,1505	Hg = 24,96	} Hg = 25,09
III	» 0,5134	» 0,1485	Hg = 25,03	

Chloromercurate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Jolis cristaux verts, donnant par écrasement une poudre rouge sombre.

On le prépare par la méthode déjà indiquée :

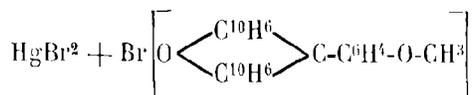
	Analyse		Trouvé	Calculé
I	Substance 0,2808	AgCl 0,1742	Cl = 15,33	} Cl = 15,33
II	» 0,298	» 0,185	Cl = 15,31	
III	» 0,414	HgS 0,1386	Hg = 28,84	Hg = 28,84

Action de l'alcool.

L'alcool décompose ce sel double avec production d'alcoolate de méthoxyphényldinaphtopyryle. Cette action a été utilisée pour doser le mercure en suivant la marche indiquée plus haut.

(1) p. 20.

Bromomercurate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



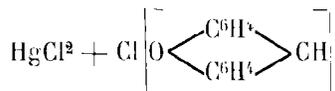
Belles aiguilles vertes.

On obtient ce bromure double comme les sels doubles de méthoxyphényldinaphtopyryle déjà décrits.

Analyse	Trouvé		Calculé
I Substance 0,282	AgBr 0,193	Br 29,12	} Br 29,01
II " 0,2795	" 0,191	Br 29,07	
III " 0,4039	HgS 0,114	Hg 24,08	Hg — 24,18

Par *action de l'alcool* sur ce bromomercurate, on régénère encore l'alcoolate de méthoxyphényldinaphtopyryle.

Chloromercurate de Xanthyle



Préparation.

Ce chloromercurate se précipite sous forme de petits *cristaux jaune safran* quand on fait tomber, goutte à goutte, une solution acétochlorhydrique de biclorure de mercure dans une solution acétique de xanthidrol maintenue tiède. Il suffit ensuite d'essorer, de laver à l'acide acétique et de sécher dans le vide.

analyse.

Le chlore se dose, sans difficulté, par la méthode de **CARRIS**.

Pour évaluer le mercure, nous avons d'abord essayé de détruire la matière organique par l'acide azotique agissant en tube scellé, de neutraliser la liqueur obtenue par la potasse, puis d'y faire passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le sulfure de mercure. Ce procédé n'a pas donné de bons résultats.

Nous avons ensuite fait agir l'eau sur le sel double et séparé par filtration la matière cireuse qui se forme. Dans la liqueur claire acidulée par un peu d'acide chlorhydrique, un courant d'hydrogène sulfuré détermine le dépôt de sulfure de mercure exempt de soufre. Le résultat s'est également trouvé peu exact.

Nous avons alors utilisé la propriété que possède ce chloromercurate d'être soluble dans l'alcool. 10 cmc. en dissolvent environ 1 gr. à la température ordinaire. De cette solution l'hydrogène sulfuré précipite le sulfure de mercure absolument pur si l'on a soin d'opérer rapidement pour éviter le dépôt de dérivés sulfurés du xanthyle qui pourraient se former.

D'où le mode opératoire suivant :

On pèse environ 0 gr. 4 du sel double qu'on introduit dans un vase de bohème forme haute contenant environ 100 cmc. d'alcool et, quand toute la substance est en solution, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On chauffe légèrement et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de mercure qui se précipite est recueilli sur un filtre taré, lavé avec un peu de benzène chaud séché et pesé.

			Trouvé	Calculé
I	Substance 0,3184	AgCl 0,2782	Cl = 21,59	} Cl = 21,82
II	» 0,266	» 0,232	Cl = 21,55	
III	» 0,3776	HgS 0,181	Hg = 41,06	} Hg = 41,03
IV	» 0,435	» 0,208	Hg = 41,21	

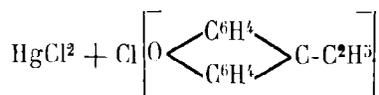
Action de l'alcool.

Si l'on chauffe à l'ébullition et au reflux une solution alcoolique de ce chloromercurate, la liqueur bleuit et l'odeur caractéristique d'éthanal devient bientôt perceptible à l'extrémité du reflux.

La liqueur bleue limpide décantée dans un cristalliseur laisse, par évaporation, une masse verte formée d'un enchevêtrement de cristaux. Le point de fusion de cette matière brute a été trouvé égal à 95-98°. La solution acétique d'une partie de ce corps a donné par addition de brome un beau précipité jaune. La partie restante, placée dans un verre de montre au-dessus d'un bain marie, a fourni, par sublimation, du *diphénopgrane* ou xanthène en belles lamelles fondant à 99-100°.

On peut conclure de là que l'action de l'alcool sur ce chloromercurate est semblable à celle observée avec le chloromercurate de dinaphtopyryle. L'alcool est oxydé en aldéhyde et il y a formation du pyrane correspondant.

=====
Chloromercurate d'Ethyl-Xanthyle



Petits cristaux jaune-vif, brillants, qu'on obtient comme les sels d'éthyl-xanthyle déjà étudiés.

Analyse			Trouvé	Calculé
I Substance	0,3364	AgCl 0,282	Cl = 20,71	} Cl = 20,63
II »	0,3565	» 0,300	Cl = 20,78	
III »	0,362	AgS 0,163	Hg = 38,81	} Hg = 38,80
IV »	0,4407	» 0,197	Hg = 38,96	

Le mercure a été dosé comme dans le chloromercurate de xanthyle.

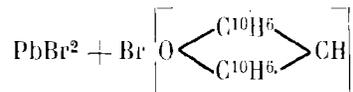
Le chlorure et le bromure mercuriques fournissent un grand nombre de sels doubles avec les chlorures et les bromures des métaux alcalins. Ces sels répondent, en général, à la formule $\text{HgX}^2 + \text{MX}$.

C'est aussi celle de la plupart de nos composés, un radical pyryle remplaçant l'atome M de metal monovalent. Mais il existe d'autres types de combinaisons. Nous avons obtenu des dérivés de formule générale : $3\text{HgX}^2 + 4\text{PyX}$, comparables, par conséquent, au chlorure double de mercure et de potassium de BERTHELOT : $3\text{HgCl}^2 + 4\text{KCl}$.

COMPOSÉS DU PLOMB

Pour *doser le plomb* dans ces composés, nous avons d'abord calciné la substance étudiée en présence d'acide sulfurique. Cette méthode n'a pas donné de bons résultats, car il est difficile d'éviter les pertes. Aussi nous avons préféré peser le plomb sous forme de chromate. La matière a été, pour cela, traitée en tube scellé par l'acide azotique fumant. Le contenu du tube, recueilli avec soin, a été additionné d'acétate de soude, d'acide acétique (2 à 3 cmc, puis d'acide chromique. L'on a opéré à chaud et le chromate de plomb qui se dépose par refroidissement a été recueilli sur un filtre taré séché et pesé. Cette méthode nous a donné d'excellents résultats.

Bromoplombite de Dinaphtopyryle (1)



C'est une *masse rouge brique formée de cristaux microscopiques*. On l'obtient par la méthode précédemment indiquée.

	Analyse		Trouvé	Calculé
I	Substance 0,263	AgBr 0,2032	Br = 32,97	} Br = 32,97
II	» 0,2385	» 0,1825	Br = 32,56	
III	» 0,2965	CrO ₃ Pb 0,1335	Pb = 28,83	} Pb = 28,42
IV	» 0,3205	» 0,144	Pb = 28,77	
V	» 0,293	» 0,130	Pb = 28,41	

(1) L. LESAGE, loc. cit., p. 14.

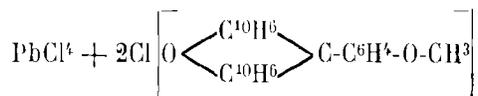
Action du chlorure de Méthoxyphényldinaphtopyryle sur la solution jaune que l'on obtient en attaquant le bioxyde de plomb par l'acide chlorhydrique concentré et froid.

L'on a filtré cette solution sur de l'amianté et on l'a fait couler, peu à peu, dans une solution acétochlorhydrique de chlorure de méthoxyphényldinaphtopyryle.

Il se forme, dans ces conditions, si l'on a soin d'agiter constamment des *cristaux rouge-foncé brillants* qui essorés, lavés à l'acide acétique et séchés dans le vide ont donné à l'analyse :

		Trouvé :	
I Substance	0,270	AgCl 0,192	Cl = 17,57
II »	0,360	CrO ⁴ Pb 0,097	Pb = 17,25
III »	0,3415	» 0,095	Pb = 17,16

Les nombres trouvés correspondent à la formule :



pour laquelle : Cl — 17,82 Pb — 17,33

Cette formule ferait de notre sel double un chloroplombate correspondant au tétrachlorure PbCl₄ de Friedrich (1), à l'acide chloroplombique PbCl₆H₂ et aux chloroplombates (2) de métaux alcalins. Cependant, malgré toute la vraisemblance qu'elle présente, nous ne la donnons que sous réserves.

(1) FRIEDRICH. Ber.-Chem. Gesell. 26 1434. 1893.

(2) LEMOULT. Chimie (MOISSAN), t. IV, p. 981.

Le chlorure et le bromure plombeux s'unissent aux chlorures et aux bromures des métaux alcalins pour donner des combinaisons désignées quelquefois sous les noms de chloroplombites et de bromoplombites. Ces combinaisons répondent souvent à la formule



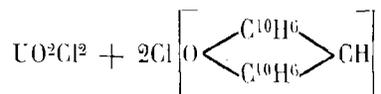
C'est celle des dérivés du dinaphtopyryle ⁽¹⁾.

(1) R. FOSSE et L. LESAGE loc. cit., p. 14.

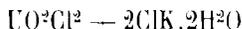
COMPOSÉS DE L'URANIUM

Le chlorure et le bromure d'uranyle se combinent facilement avec les chlorures et les bromures alcalins pour donner des sels doubles. En 1903, RIMBACH (1) a montré que le chlorure d'uranyle fournit des composés de même ordre avec les bases organiques azotées.

Il était donc indiqué de chercher à préparer des combinaisons analogues avec les bases oxygénées et, en 1907, nous obtenions, M. Fosse et nous (2) le *dioxychlorouranate de dinaphtopyryle*.



de formule comparable à celle du *dioxychlorouranate de potassium* (3).



et premier terme d'une série de composés que nous allons décrire.

Analyse.

L'uranium a été amené par simple calcination sous forme d'oxyde vert-olive et pesé sous cette forme. Ce mode de dosage fournit de très bons résultats si l'on a soin de dissoudre, dans le creuset où l'on opère, le

(1) RIMBACH. Ber. Chem. Gesell. 37, p. 461-1903.

(2) R. FOSSE et L. LESAGE. loc. cit. p. 14.

(3) ALOY. Bull. Soc. Ch. (2), t. 25, p. 153, 1901.

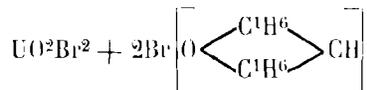
résidu de la calcination dans quelques gouttes d'acide azotique. L'on évapore avec précaution l'excès d'acide et l'on calcine l'azotate d'uranyle, lequel se décompose aisément en laissant comme résidu l'oxyde U³O⁸ (1).

Action de l'alcool sur le dioxychlorouranate de dinaphtopyryle.

Ayant fait agir à l'ébullition et au reflux 80 cmc³ d'alcool sur 1 gr. 5 de ce sel double, nous avons constaté qu'il se produisait, comme avec les sels doubles de dinaphtopyryle déjà étudiés, de l'aldéhyde et du dinaphtopyrane. Ce corps a été caractérisé 1^o par son point de fusion, 2^o par sa résistance aux acides et 3^o par son action sur le bromé.

Théoriquement, il devait se former 0 gr. 865 de pyrane. On en a recueilli environ 0 gr. 85.

Dioxybromouranate de Dinaphtopyryle (2)



Ce sel double se prépare par la méthode ordinairement suivie. Il est formé de *beaux cristaux rouges à reflets dorés*.

Analyse			Trouvé	Calculé
I Substance	0,2920	AgBr 0,1855	Br = 27,03	} Br = 27,76
II »	0,2555	» 0,1695	Br = 27,81	
III »	0,2854	» 0,1860	Br = 27,72	
IV »	0,3840	U ³ O ⁸ 0,096	U = 20,45	} U = 20,69
V »	0,4078	» 0,3988	U = 20,57	

(1) ZIMMERMANN, Ann. Chem. Pharm. Lieb. 232, p. 273. 1886

(2) L. LESAGE, loc. cit., p. 14

Action de l'alcool.

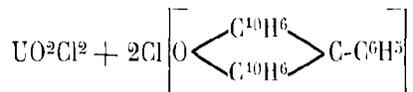
L'alcool à l'ébullition décompose ce bromure double. Il se dégage de l'aldéhyde et du dinaphtopyrane prend naissance.

Action de l'eau.

L'eau agit, lentement à froid, les cristaux perdent leur éclat et la liqueur filtrée précipite par l'azotate d'argent.

A chaud, la décomposition est rapide. L'on obtient une masse rougeâtre formée en majeure partie d'oxyde de bis-dinaphtopyryle.

Dioxychlorouranate de Phényldinaphtopyryle



Préparation.

Ce sel double se dépose, à l'état cristallisé, quand on laisse refroidir une solution résultant du mélange d'une solution acétochlorhydrique de chlorure d'uranyle à une solution acétochlorhydrique de chlorure de phényldinaphtopyryle portées toutes deux à une température voisine de l'ébullition.

Essorés, lavés à l'acide acétique et séchés à 110°, les cristaux ont donné à l'analyse :

			Trouvé	Calculé
I	Substance	0,2663 AgCl	0,1355 Cl = 12,57	}
II	»	0,2906 »	0,146 Cl = 12,41	
III	»	0,4084 U ³ O ⁸	0,1013 U = 21,08	}
IV	»	0,412 »	0,1002 U = 20,63	
V	»	04,48 »	0,1100 U = 20,82	

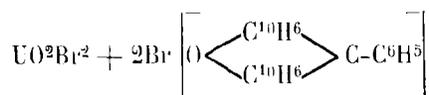
Propriétés.

Cristaux rouge-sombre à reflets verts.

Action de l'alcool.

L'alcool décompose cette combinaison conformément à la réaction déjà décrite. Il y a formation d'alcoolate de phényldinaphtopyryle qui a été caractérisé par son point de fusion et sa solubilité dans l'acide acétochlorhydrique. — Le traitement à l'ébullition et au reflux de 3 gr. 6 de dioxychlorouranate par 80 cmc. d'alcool a donné environ 2 gr. d'alcoolate. La théorie prévoit la formation de 2 gr. 569 de ce corps.

Dioxybromouranate de Phényldinaphtopyryle



Préparation.

Ce bromure double se prépare comme le chlorure double en remplaçant les solutions acétochlorhydriques de chlorures par des solutions acétobromhydriques des bromures simples.

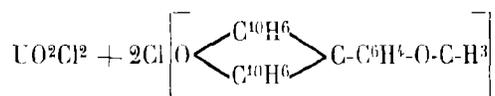
Analyse	Trouvé		Calculé
I Substance 0,263 AgBr 0,151	Br = 24,43	} Br = 24,53	
II » 0,2786 » 0,1594	Br = 24,34		
III » 0,4087 U ² O ⁸ 0,0868	U = 18,01		

Propriétés.

Cristaux rouge violacé à reflets verts métalliques.

L'alcool décompose encore cette combinaison en régénérant l'alcoolate de phényldinaphtopyryle.

Dioxychlorouranate de Méthoxyphényldinaphtopyryle.



Ce chlorure double s'obtient comme le précédent. Il est également cristallisé et les *cristaux sont rouge foncé, brillants, à reflets verts.*

Analyse	Trouvé	Calculé
I Substance 0,2774 AgCl 0,130	Cl = 11,80	Cl = 11,95
II » 0,3095 » 0,1495	Cl = 11,94	
III » 0,5100 U ³⁰⁸ 0,119	U = 19,79	U = 20,10
IV » 0,4390 » 0,1025	U = 19,80	

L'alcool agit à froid sur ce sel double ; à chaud, la décomposition est rapide. Il se forme l'alcoolate de métoxyphényldinaphtopyryle. On a caractérisé ce corps par son point de fusion et par le chloroferrate de métoxyphényldinaphtopyryle ⁽¹⁾ qui se précipite de sa solution acétochlorhydrique quand on l'additionne de chlorure ferrique ;

Analyse	Trouvé	Calculé
Substance 0,3990 Fe ²⁰³ 0,055	Fe = 9,64	Fe = 9,56

0 gr. 5 de sel double traités par 30 cme. d'alcool ont donne environ 0 gr. 35 d'alcoolate. Théoriquement il devait s'en former 0 gr. 364.

Dioxychlorouranate de Diméthoxyphényldinaphtopyryle
Préparation.

Dans la liqueur rouge noir obtenue en dissolvant dans l'acide acétochlorhydrique l'alcoolate de dimé-

⁽¹⁾ p. 60.

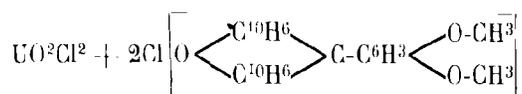
thoxyphényldinaphtopyryle ⁽¹⁾, on a versé, peu à peu, à chaud, une solution acétochlorhydrique de chlorure d'uranyle.

Par refroidissement, il s'est déposé des *cristaux verts*.

Ces cristaux essorés, lavés à l'acide acétique et séchés à 110°, ont donné à l'analyse :

Substance 0,306 U³O⁸ 0,68 Trouvé : U = 48,85

Le nombre obtenu correspond à la formule



analogue à celle des autres dioxychlorouranates et pour laquelle :

$$\text{U} = 49,13$$

Action de l'alcool.

L'alcool décompose ce sel double en donnant l'alcoolate initial caractérisé par son point de fusion.

Dioxybromouranate de Diméthoxyphényldinaphtopyryle

En opérant avec des solutions acétobromhydriques d'alcoolate de diméthoxyphényldinaphtopyryle et de bromure d'uranyle, on obtient des *cristaux rouge foncé à reflets verts*. Le dosage de l'uranium dans cette combinaison a donné :

Substance 0,405 U³O⁸ 0,079 Trouvé : U = 46,54

Ce résultat indique pour la formule du corps



laquelle exige :

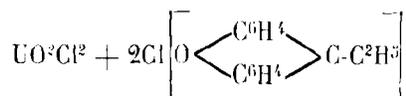
$$\text{U} = 46,84$$

(1) p. 60

Action de l'alcool.

L'action de l'alcool est la même que celle observée avec le chlorure double.

Dioxychlorouranate d'Éthyl-Xanthyle.



Préparation.

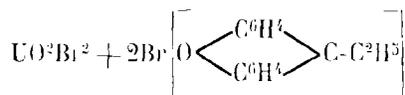
On le prépare comme tous les sels doubles d'éthyl-xanthyle en dissolvant l'éthyl-xanthidrol ⁽¹⁾ dans l'acide acétique. On ajoute ensuite quelques gouttes d'acide acétochlorhydrique et, dans la solution ainsi obtenue, on fait couler, peu à peu, la solution acétique faiblement chlorhydrique du chlorure métallique.

On opère avec des solutions tièdes. Le sel double se précipite immédiatement ou se dépose par refroidissement. On l'essore, on le lave à l'acide acétique et on le sèche dans le vide sec.

On a ainsi obtenu le chlorure double sous forme de cristaux jaunes brillants qui ont donné à l'analyse les nombres :

			Trouvé	Calculé	
I	Substance	0,2089	AgCl 0,1465	Cl = 17,33	Cl = 17,07
II	»	0,3618	U ³ O ⁸ 0,1226	U = 28,74	U = 28,72

Dioxybromouranate d'Éthyl-Xanthyle.

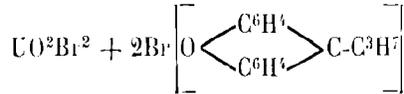


⁽¹⁾ ROBYN, loc. cit., p. 14.

Cristaux brillants d'une belle couleur jaune-citron qu'on obtient comme il vient d'être indiqué plus haut.

Analyse		Trouvé	Calculé .
I Substance	0,294 AgBr 0,2163	Br = 31,33	Br = 31,73
II »	0,360 U ³ O ⁸ 0,0994	U = 23,42	} U = 23,64
III »	0,368 U ³ O ⁸ 0,102	U = 23,51	

Dioxybromouranate de Propyl-Xanthyle



Ce bromure double en *cristaux jaune-safran* se prépare comme le précédent en partant d'une solution acétique de *propyl-xanthylol* ⁽¹⁾.

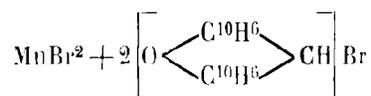
Analyse		Trouvé	Calculé
I Substance	0,213 AgBr 0,1543	Br = 30,82	Br = 30,82
II »	0,383 U ³ O ⁸ 0,104	U = 23,03	U = 23,01

De ce qui précède il résulte que les sels doubles formés par le chlorure et le bromure d'uranyle possèdent des formules comparables entre elles et comparables aussi aux formules des sels doubles alcalins correspondants.

⁽¹⁾ ROBYN, loc. cit., p. 14.

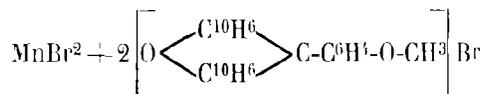
COMPOSÉS DU MANGANÈSE

*Action de l'alcool
sur le bromomanganite de Dinaphtopyryle* ⁽¹⁾



Ayant fait agir l'alcool, à l'ébullition et au reflux, sur ce sel double, obtenu par M. FOSSE et nous, nous avons constaté que cette action était analogue à celle présentée par les sels de dinaphtopyryle déjà étudiés. Il se dégage de l'aldéhyde et il se forme du dinaphtopyrane. Ce corps a été caractérisé : 1° par son point de fusion : 2° par son action sur le brome et l'acide picrique.

Bromomanganite de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Ce bromure double se prépare comme les sels doubles de la même base en mélangeant les solutions acétobromhydriques filtrées et chaudes du bromure métallique et du bromure de méthoxyphényldinaphtopyryle. Si les solutions sont faiblement bromhydriques, il se forme, par refroidissement, des cristaux *rouge-foncé à reflets verts*; si elles sont riches en hydrides, les *cristaux* sont *verts*.

(1) R. FOSSE et L. LESAGE, loc. cit. p. 14.

Analyse	Trouvé	Calculé
I Substance 0,2787 AgBr 0,1805 Br = 27,55	}	Br = 27,85
II » 0,266 » 0,172 Br = 27,51		
III » 0,5044 Mn ³ O ⁴ 0,0322 Mn = 4,59 Mn = 4,78		

Action de l'alcool.

L'alcool qui attaque ce sel double à froid donne, rapidement à l'ébullition l'alcoolate de base que nous avons caractérisé par son point de fusion, sa solubilité dans l'acide acétochlorhydrique, et le chloroferrate qui se précipite de cette solution par addition de chlorure ferrique.

Action des Chlorures de Pyryle sur la liqueur brune qui se forme quand on verse l'acide chlorhydrique concentré et froid sur le bioxyde de manganèse MnO².

Ayant filtré cette liqueur sur de l'amianté, nous l'avons additionnée d'acide acétique, puis nous l'avons fait couler, goutte à goutte, dans des solutions acétochlorhydriques : I de chlorure de dinaphtopyryle et II de chlorure de méthoxyphényldinaphtopyryle.

I. Il s'est déposé, dans le premier cas, *une poudre cristalline verte* et, en opérant avec des solutions très étendues, de petits *cristaux verts brillants* qui ne prennent naissance que lentement

Essoré, lavé à l'acide acétique et séché dans le vide, ce corps a donné à l'analyse les résultats suivants :

		Trouvé
I Substance 0,2215 AgCl 0,2003		Cl = 22,34
II » 0,2010 » 0,179		Cl = 22,00
III » 0,396 Mn ³ O ⁴ 0,0380		Mn = 6,97
IV » 0,402 » 0,0376		Mn = 6,74

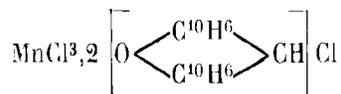
L'action de la chaleur provoque des pertes de chlore. La substance placée une demi-heure à l'étuve à 105-110° a donné, en effet :

I Substance 0,497 AgCl 0,4736 Cl = 21,77
et en la maintenant plusieurs heures à 110-115.

II Substance 0,271 AgCl 0,220 Cl = 20,24

Dans la calcination qui conduit à l'oxyde Mn^2O^3 , nous avons, en outre, observé que le sel double chauffé modérément perdait sa couleur verte et devenait rouge tout en restant cristallisé.

Les nombres obtenus dans les différents dosages correspondent à la formule :



pour laquelle on a : Cl — 22,31 Mn = 6,92

Formule analogue à celle des chloromanganates de potassium et d'ammonium de NEUMANN ⁽¹⁾ et RICE ⁽²⁾.

Toutefois nous ne la donnons qu'à titre d'indication et sous toutes réserves

Action de l'alcool.

On a traité, dans un ballon muni d'un reflux, 0 gr. 4 de cette combinaison par 40 cme. d'alcool. A froid, l'on a obtenu une liqueur brune qui est devenue rouge quand on a chauffé.

A l'ébullition, la liqueur s'est décolorée en même temps que se produisait un dégagement d'aldéhyde et que se formaient des cristaux de dynaphtopyrane.

⁽¹⁾ NEUMANN, Monat. Chem. 15 489.1894.

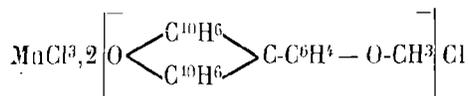
⁽²⁾ RICE, J. Chem. Soc. 73 258.1898.

On a caractérisé ce corps : 1° par son point de fusion ; 2° par sa résistance aux acides ; 3° par son action sur le brome.

II. Avec le chlorure de méthoxyphényldinaphtopyryle, le précipité obtenu est formé de cristaux rouge foncé brillants, qui essorés, lavés à l'acide acétique et séchés dans le vide, ont donné à l'analyse :

				Trouvé
I Substance	0,274	AgCl	0,196	Cl = 17,67
II »	0,217	»	0,154	Cl = 17,53
III »	0,4000	Mn ³ O ⁴	0,0295	Mn = 5,31

La formule



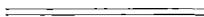
comparable à celle des chloromanganates alcalins connus exige :

$$\text{Cl} = 17,61 \quad \text{Mn} = 5,46$$

Nous ne la donnons encore qu'en faisant les plus extrêmes restrictions.

Action de l'alcool.

L'alcool décompose ce corps. Il se forme, comme avec le bromomanganite, l'alcoolate de base que nous avons caractérisé de la même façon.



COMPOSÉS DU FER

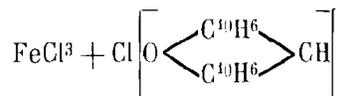
L'action oxydante du chlorure et du bromure de dinaphtopyryle appartient, comme nous l'avons montré, aux sels doubles dinaphtopyrylés précédemment décrits. Or, postérieurement aux travaux de M. FOSSE ⁽¹⁾ signalant cette très curieuse propriété, M. WERNER ⁽²⁾, ayant préparé le chloroferrate de phényldinaphtopyryle, avait constaté que ce corps n'oxyde pas l'alcool en aldéhyde, mais qu'il se produit un alcoolate de base.

Il importait donc de rechercher s'il s'agissait d'une réaction propre aux sels de fer ou plutôt d'une réaction propre à la base.

D'autre part, quelques-uns de ces composés qui s'obtiennent, directement, à partir des pyranes correspondants, nous ont servi de point de départ pour la préparation des sels doubles d'autres métaux et de métalloïdes. Pour ces raisons, les chloroferrates et bromoferrates de bases oxygénées présentent un intérêt particulier. En même temps que ces combinaisons, nous étudierons les corps qui en dérivent par action de l'alcool et de l'eau.

=====

Action de l'alcool sur le chloroferrate de Dinaphtopyryle (



⁽¹⁾ R. FOSSE, loc. cit., p. 14.

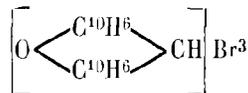
⁽²⁾ WERNER, loc. cit., p. 14.

⁽³⁾ R. FOSSE et L. LESAGE, loc. cit., p. 14.

Ayant chauffé, à l'ébullition et au reflux, 2 gr. de ce corps avec 80 cme. d'alcool, nous avons pu constater, après une heure, environ, d'ébullition, le dégagement d'aldéhyde reconnaissable à l'odeur. Pour obtenir la décomposition à peu près complète du chloroferrate, il a fallu faire agir l'alcool une douzaine d'heures. Le sel double de couleur orange donne, dans ces conditions, de petits cristaux rougeâtres fondant très mal au bain de mercure (180-190°).

Par cristallisation dans le benzène, l'on a obtenu des aiguilles groupées dont le point de fusion oscillait entre 199 et 201°. Ces aiguilles sont constituées par du dinaphtopyrane. En effet, elles résistent à l'action des acides acétique et chlorhydrique et elles ne sont pas attaquées non plus par le mélange des deux.

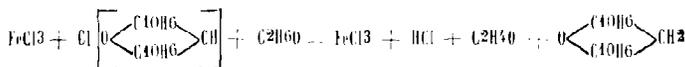
Mises en suspension dans l'acide acétique chaud et traitées par une solution acétique de brome renfermant un excès de ce métalloïde, elles ont donné des cristaux orangés brillants de tribromure de dinaphtopyryle



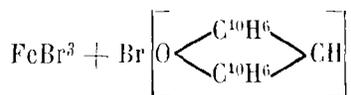
comme l'a établi le dosage du brome effectué après avoir essoré, lavé à l'aide acétique et séché à l'étuve.

	Trouvé	Calculé
I Substance	0,2383 AgBr 0,258	Br = 46,02
		Br = 46,06

Dans l'action de l'alcool, il se forme donc de l'aldéhyde et du dinaphtopyrane, la réaction qui leur donne naissance étant la suivante :



*Action de l'alcool sur le bromoferrate
de Dinaphtopyryle (1)*



Si l'on chauffe, plusieurs jours, ce sel double à l'ébullition et au reflux avec de l'alcool, l'on perçoit, nettement, l'odeur d'aldéhyde à l'extrémité du reflux, mais l'attaque est très lente, car les cristaux de bromoferrate ne paraissent pas inaltérés. Ils conservent leur forme cristalline et leur aspect brillant.

Chauffant, quelques heures, ces cristaux en tube scellé à 200-220° avec une petite quantité d'alcool, l'on obtient leur décomposition et leur remplacement par une matière rougeâtre. Cette matière est inattaquée par les hydracides HCl, HBr, même en présence d'acide acétique, et fond au bain de mercure à 193-196°. Soluble dans le benzène bouillant, elle cristallise, par refroidissement, en aiguilles fondant à 200-201°. La solution benzénique donne par addition de quelques gouttes de brome un précipité orangé. Il s'est donc produit du dinaphtopyryrane comme dans le cas du chloroferrate.

Il convient toutefois de remarquer que la liqueur provenant de cette action en tube scellé avait une odeur particulière due à l'éthérification de l'alcool par l'acide bromhydrique et non pas celle de l'aldéhyde éthylique.

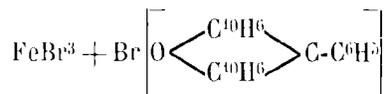
(1) R. FOSSE et L. LESAGE, loc. cit., p. 14.

Action de l'eau.

Ce sel double, qui résiste à l'action prolongée de l'alcool à la température de l'ébullition, est très facilement attaqué par l'eau. A froid et après une agitation de quelques minutes, l'eau, mise en contact avec des cristaux de bromoferrate, se trouble par addition de quelques gouttes d'une solution d'azotate d'argent.

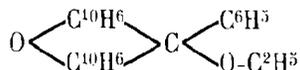
A chaud et notamment à l'ébullition, la décomposition est rapide. Elle est complète en quelques minutes et le résultat de cette action est un corps rougeâtre formé surtout d'oxyde de bis-dinaphtopyryle, comme l'indique le point de fusion et l'action de l'acide chlorhydrique étendu et chaud.

Bromoferrate de Phényldinaphtopyryle



Préparation.

Dans une solution chaude rouge-sang acétobromhydrique de bromure de phényldinaphtopyryle obtenue en dissolvant 2 gr. de l'alcoolate



dans l'acide acétique bromhydrique. On a fait tomber, goutte à goutte, une solution maintenue chaude de 2 gr. de bromure ferrique dans l'acide acétique bromhydrique.

L'on a ainsi obtenu des *paillettes rouge-mordoré*,

brillantes, donnant par écrasement une poudre rouge-vif.

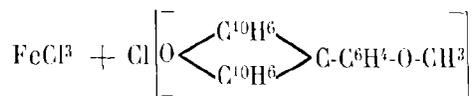
Essorées, lavées à l'acide acétique et séchées à 110° ces paillettes, dont on a recueilli 2 gr. 4, ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

		Trouvé	Calculé
I	Substance 0,293 AgBr 0,3002	Br = 43,59	Br = 43,66
II	» 0,553 Fe ² O ³ 0,0581	Fe = 7,35	} Fe = 7,62
III	» 0,401 » 0,0436	Fe = 7,60	

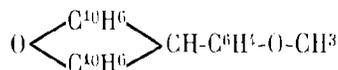
Action de l'alcool.

L'alcool transforme le bromoferrate en alcoolate, comme l'a établi WERNER ⁽¹⁾ pour le chloroferrate. On obtient à l'ébullition des cristaux ambrés, brillants, fondant au bain de mercure à 214-217° solubles en totalité dans l'acide acétique bromhydrique.

Chloroferrate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Le métoxyphényldinaphtopyrane ⁽²⁾



mis en suspension dans l'acide acétique chaud et oxydé par l'acide chromique en présence de chlorure ferrique donne ce chloroferrate en *cristaux rouge-foncé à reflets verts*.

⁽¹⁾ WERNER, loc. c. p. 14.

⁽²⁾ ROGOW. *D. Chem. Gesell.* 33-3535. 1900.

Le mode opératoire qui a fourni les meilleurs résultats est le suivant :

On pèse 3 gr. de pyrane dans une fiole conique et l'on ajoute une solution filtrée de 8 gr. de chlorure ferrique hydraté dans 80 à 100 cme. d'acide acétique. On porte à l'ébullition et on projette dans la liqueur de l'anhydride chromique, en ayant soin de n'ajouter ce corps que par très petites quantités pour éviter de trop vives effervescences. La liqueur se colore en rouge-foncé ; tout le pyrane entre en solution, puis des cristaux de chloroferrate apparaissent. On laisse refroidir, on essore, on lave à l'acide acétique et l'on sèche à 110°

Si l'opération est bien conduite, le chloroferrate ne renferme que très peu de pyrane non attaqué et l'on en obtient environ 4 gr., le rendement théorique étant de 4 gr. 52.

Il est cependant difficile de préparer, par cette méthode, le chloroferrate complètement pur. L'on trouve ordinairement trop de chlore, l'excès provenant soit des dérivés chlorés d'ordre supérieur au chlorure pyranique, soit de chlorure ferrique incorporé, mécaniquement, aux cristaux de chloroferrate.

Analyse des cristaux formés dans diverses opérations.

				Trouvé	Calculé
I	Substance	0,303	AgCl	0,3006	Cl = 24,51
II	»	0,193	»	0,197	Cl = 25,22
III	»	0,2505	»	0,258	Cl = 25,49
IV	»	0,4954	Fe ² O ³	0,0654	Fe = 9,24
V	»	0,4554	»	0,0617	Fe = 9,47

Action de l'alcool.

Le chloroferrate obtenu, comme il a été dit, traité par l'alcool donne des cristaux blanc-rosés, fondant au bain de mercure à 232-234°. Ces cristaux se dissolvent dans l'acide acétique chlorhydrique chaud en donnant une belle solution rouge. On laisse refroidir et on filtre. Sur le filtre, on trouve le pyrane non attaqué lors de la préparation du chloroferrate.

La liqueur filtrée additionnée, à chaud, d'une solution acétochlorhydrique filtrée de chlorure ferrique, fournit de beaux cristaux rouge-vif à reflets verts du chloroferrate primitif et à l'état de pureté très grand, comme le montrent les dosages effectués.

	Trouvé	Calculé
I Substance 0,216 Ag Cl 0,2098 Cl = 24,00	}	Cl = 24,25
II » 0,209 » 0,2038 Cl = 24,09		
III » 0,411 Fe ² O ³ 0,0554 Fe = 9,43 Fe = 9,56		

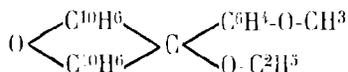
Ce corps pur traité par l'alcool donne les cristaux blanc-rosés déjà obtenus, mais solubles sans résidu, dans l'acide acétique chlorhydrique.

Ces cristaux, après cristallisation dans un mélange de benzène et d'alcool, fondent à 234-235°.

Leur analyse a donné :

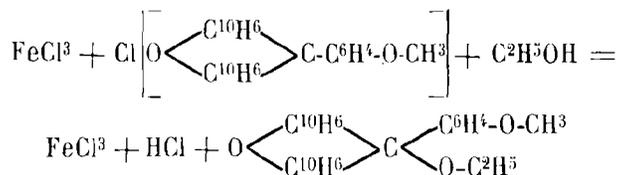
	Trouvé
I Substance 0,1865	}
CO ² 0,572 C = 83,54	
H ² O 0,094 H = 5,60	

et les nombres obtenus correspondent à *l'alcoolate*.

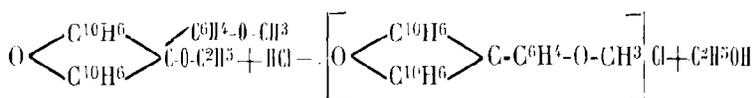


pour lequel : C = 83,33 et H = 5,55

la réaction qui lui donne naissance étant la suivante :



Inversement, en agissant sur cet alcoolate, en présence d'acide acétique, les hydracides régénèrent le sel halogéné correspondant.



Mettant l'alcoolate en suspension dans l'acide acétique tiède et ajoutant, peu à peu, une solution acétique filtrée et chaude de chlorure ferrique anhydre, l'on voit se former, par suite de la dissociation de ce corps, des cristaux rouges de chloroferrate.

Analyse		Trouvé	Calculé
I Substance	0,245	AgCl Cl = 24,04	Cl = 24,56
II »	0,452	Fe ² O ³ Fe = 9,38	Fe = 9,56

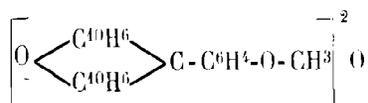
Action de l'eau.

L'eau attaque, lentement à froid, le chloroferrate de méthoxyphényldinaphtyryle ; mais à chaud l'attaque est rapide et l'on obtient une masse rougeâtre. Le corps obtenu fournit, par cristallisation dans le benzène, des cristaux ambrés donnant par écrasement une poudre blanche. Ces cristaux fondent mal et la fusion, qui est accompagnée d'une décomposition, commence vers 240° et se poursuit jusque vers 280°.

Ils se dissolvent, sans résidu, dans l'acide acétique chlorhydrique en donnant une liqueur rouge-sang. Cette liqueur a permis, par addition de chlorure ferrique en solution acétochlorhydrique, de revenir aux cristaux du chloroferrate primitif, comme le montre le dosage du fer.

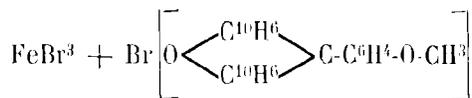
		Trouvé	Calculé
Substance	0,5026	Fe ² O ³ 0,0675	Fe = 9,39
			Fe = 9,56

La substance obtenue dans l'action de l'eau est sans doute l'oxyde.



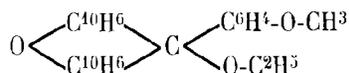
analogue à l'oxyde de bis-dinaphtopyryle de M. FOSSE et à l'oxyde de bis-phényldinaphtopyryle de M. WERNER.

Bromoferrate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Préparation.

En ajoutant, peu à peu, une solution acétobromhydrique filtrée de bromure ferrique à une solution rouge sang de bromure de méthoxyphényldinaphtopyryle préparée en dissolvant l'alcoolate



dans l'acide acétique bromhydrique, on obtient, en opérant à chaud, de beaux *cristaux rouge-sombre* à

reflets métalliques donnant par écrasement une poudre rouge brique.

Essorés, lavés à l'acide acétique tiède et séchés à l'étuve, ces cristaux soumis à l'analyse ont fourni les résultats suivants :

			Trouvé	
I	Substance	0,222	AgBr 0,213	Br = 41,88
II	»	0,494	Fe ² O ³ 0,051	Fe = 7,22
III	»	0,528	» 0,055	Fe = 7,35

Leur constitution peut donc être représentée par la formule précédente, qui exige :

$$\text{Br} = 41,94 \quad \text{Fe} = 7,32$$

Action de l'alcool.

Ce sel double se conduit à l'égard de l'alcool comme le chloroferrate. 0 gr. 6 de substance ont donné 0 gr. 30 environ d'alcoolate. La théorie indique 0 gr. 34.

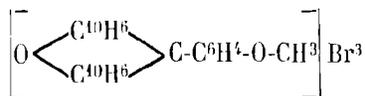
*Action du brome sur la solution acétobromhydrique
d'alcoolate de méthoxyphényldinaphtophényle*

A cette solution, maintenue tiède, nous avons ajouté peu à peu une solution acétique de brome renfermant, de cet halogène, une quantité telle qu'à la molécule d'alcoolate correspond un poids de brome légèrement supérieur à la molécule de ce corps.

Il se forme, dans ces conditions, des *cristaux rouges brillants* qui, essorés, lavés à l'acide acétique contenant un peu d'acide bromhydrique et séchés dans le vide, ont donné à l'analyse :

			Trouvé	
I	Substance	0,2745	AgBr 0,245	Br = 37,97
II	»	0,296	» 0,2643	Br = 37,99

Ces nombres correspondent à la formule du tribromure

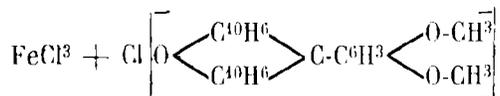


pour laquelle Br 38,26.

Action de l'alcool.

Les cristaux rouges obtenus fournissent, par action de l'alcool chaud, des cristaux blancs fondant à 232-234°. Il y a régénération de l'alcoolate initial.

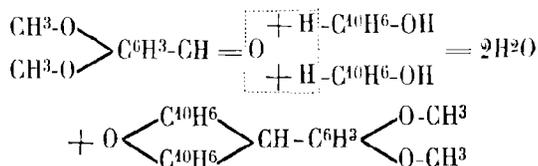
Chloroferrate de Diméthoxyphényldinaphtopyryle



Ayant chauffé, plusieurs jours, au bain marie, une solution acétique de β naphтол (2 molécules) et de méthylvanilline (1 molécule) additionnée de quelques centimètres cubes d'acide acétique saturé de gaz chlorhydrique, nous avons obtenu une masse cristalline. Le corps qui prend ainsi naissance, lavé à l'acide acétique et séché, présente une très légère coloration rose. Il fond au bain de mercure vers 170° et par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole; il fournit des cristaux blancs brillants dont le point de fusion en tube étroit est 171-173 (n. c.).

C'est, sans doute, le *diméthoxyphényldinaphtopyrane* formé d'après la réaction de CLAISEN (1).

(1) CLAISEN. *Ann. Chem. Lieb.*, 237, p. 265, 1887.



Ce corps se comporte, en effet, comme le méthoxyphényldinaphtopyrane, et il donne des dérivés analogues.

Mis en suspension dans l'acide acétique bouillant et oxydé par l'acide chromique en présence de chlorure ferrique, il fournit de beaux cristaux verts brillants de chloroferrate.

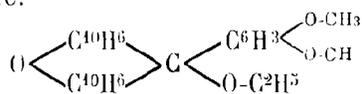
Ces cristaux sont un peu solubles, à chaud, dans la liqueur mère. Ceux qui se sont déposés après filtration et refroidissement ont donné à l'analyse :

	Trouvé		Calculé		
Substance	0,4495	Fe ² O ³	0,058	Fe = 9,02	Fe = 9,09

Action de l'alcool.

L'alcool décompose ce chloroferrate à froid. A chaud, cette décomposition est rapide et l'on obtient un corps blanc en paillettes nacrées, brillantes, rougissant rapidement à l'air humide et acide et dont le point de fusion est 219° (n.c.).

Ce corps est l'alcoolate de diméthoxyphényldinaphtopyryle.



comme l'établit l'analyse :

		Trouvé		Calculé	
Substance	0,2114	CO ₂	0,6230	C = 80,37	C = 80,51
		H ² O	0,1098	H = 3,76	H = 3,62

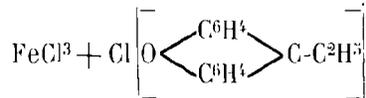
Cet alcoolate se dissout, sans résidu, dans l'acide acétique chlorhydrique en donnant une liqueur rouge-noir. Cette liqueur additionnée, à chaud, d'une solution acétochlorhydrique de chlorure ferrique, donne les cristaux verts brillants du chloroferrate précédent.

Analyse	Trouvé	Calculé
II Substance 0,2242 AgCl 0,2100	Cl = 23,14	Cl = 23,06
III » 0,412 Fe ² O ³ 0,0333	Fe = 9,05	Fe = 9,09

La solution rouge-noir, obtenue comme il vient d'être dit, précipite par addition des solutions acétochlorhydriques des chlorures, de platine, d'or, de mercure, d'uranyle. Ces précipités sont tous cristallisés et pourvus presque tous d'une riche coloration verte.

Nous avons également constaté la formation de sels doubles en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique et les chlorures précédents par les bromures de cadmium, d'or, de mercure, d'uranyle. Nous avons analysé quelques-uns de ces dérivés.

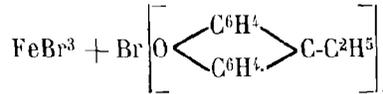
Chloroferrate d'Ethyl-Xanthyle



Paillettes jaune-vif brillantes.

Analyse	Trouvé	Calculé
Substance 0,197 AgCl 0,2764	Cl = 34,67	Cl = 34,86

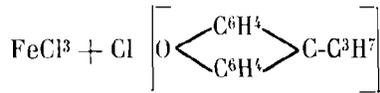
Bromoferrate d'Ethyl-Xanthyle



Cristaux rouge-brun.

Analyse			Trouvé	Calculé
I Substance	0,212	AgBr 0,272	Br = 54,59	} Br = 54,71
II »	0,2056	» 0,2642	Br = 54,68	
III »	0,410	Fe ² O ³ 0,0541	Fe = 9,23	Fe = 9,55

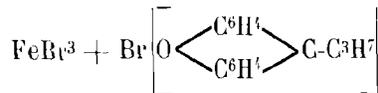
Chloroferrate de Propyl-Xanthyle



Cristaux jaunes qui ont fourni à l'analyse les nombres suivants :

			Trouvé	Calculé
I Substance	0,2295	Ag Cl 0,313	Cl = 33,70	} Cl = 33,70
II »	0,296	» 0,4025	Cl = 33,59	
III »	0,408	Fe ² O ³ 0,076	Fe = 13,27	Fe = 13,28

Bromoferrate de Propyl-Xanthyle



Cristaux rouge-foncé.

Analyse			Trouvé	Calculé	
I	Substance	0,293	AgBr 0,369	Br = 53,58	Br = 53,42
II	»	0,3104	Fe ² O ³ 0,041	Fe = 9,24	} Fe = 9,33
III	»	0,437	» 0,0576	Fe = 9,22	

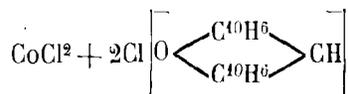
Remarque.

Ces sels doubles halogénés de Fer et d'Ethyl-Xanthyle ou de Propyl-Xanthyle s'obtiennent par la méthode décrite page 68.

COMPOSÉS DU COBALT

Pour doser le cobalt, nous avons utilisé l'action de l'alcool sur ces composés. Ce métal a été amené à l'état de sulfure, transformé en sulfate cobalteux $\text{SO}_4 \text{C}^0$ et pesé sous cette forme. Les résultats sont très bons, car le sulfure obtenu en milieu alcoolique est facile à recueillir et à laver.

Chlorocobaltite de Dinaphtopyryle



Préparation.

On prépare : 1° une solution de chlorure cobalteux en dissolvant 1 gr. de ce sel dans un peu d'eau, ajoutant 10 cmc. d'acide acétique et filtrant.

2° Une solution filtrée de 1 gr. de chlorure de dinaphtopyryle dans 20 cmc. d'acide acétique *légèrement* chlorhydrique.

Ces deux solutions, dont l'une est bleue et l'autre rouge, sont portées à une température voisine de l'ébullition et mélangées rapidement.

L'on obtient ainsi une liqueur verte dans laquelle de beaux *cristaux verts* prennent rapidement naissance. Ces cristaux, qui, par écrasement, donnent une poudre rouge, ont été essorés, lavés à l'acide acétique, séchés et analysés.

Analyse			Trouvé	Calculé
I Substance	0,2906	AgCl 0,216	Cl = 18,36	} Cl — 18,58
II »	0,2924	» 0,220	Cl = 18,59	
III »	0,298	SO ⁴ Co 0,0591	Co = 7,54	Co = 7,73

Action de l'alcool.

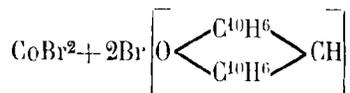
L'alcool décompose ce sel double en donnant de de l'éthanal et du dinaphtopyrane. Ce corps a été caractérisé par son point de fusion et son action sur les acides, notamment sur l'acide picrique.

Dans le dosage du métal, on additionne de quelques gouttes d'acide chlorhydrique la liqueur provenant de cette action de l'alcool sur le chlorure double, on sature par l'hydrogène sulfuré et l'on filtre pour séparer le dinaphtopyrane. La liqueur sulfhydrique qui passe renferme tout le cobalt et le laisse précipiter à l'état de sulfure par addition d'ammoniaque. Il suffit de recueillir ce sulfure et de l'amener à l'état de sulfate, forme sous laquelle on pèse le cobalt.

Remarque.

On opérant avec le chlorure de nickel, comme avec le chlorure de cobalt, l'on n'a pas observé la formation d'un sel double.

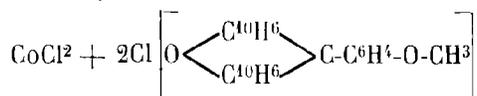
L'alcool agit sur le bromocobaltite de dinaphtopyryle (1).



comme sur le chlorocobaltite. Il y a dégagement d'aldéhyde et formation de dinaphtopyrane.

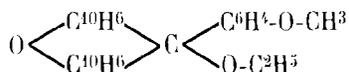
(1) R. FOSSE et L. LESAGE, loc. cit., p. 14.

Chlorocobaltite de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Préparation.

A une solution rouge sang de chlorure de méthoxyphényldinaphtopyryle obtenue en dissolvant 3 gr. de l'alcoolate



dans 15 cmc. d'acide acétique et 1 cmc. d'acide acétique chlorhydrique, puis filtrant, on ajoute, à chaud, une solution hydroacétique de chlorure de cobalt renfermant 0 gr. 6 de ce sel. Concentrant ensuite au bain-marie, on obtient une masse cristalline verte d'apparence peu homogène.

Plusieurs essais de cristallisation par dissolution dans l'acide acétique faiblement chlorhydrique et concentration n'ont pas fourni de bons résultats.

Le corps obtenu directement, essoré, lavé à l'acide acétique et séché à 110°, a donné à l'analyse les nombres suivants :

				Trouvé	
I	Substance	0,3002	AgCl	0,181	Cl = 14,89
II	»	0,2835	»	0,171	Cl = 14,90
III	»	0,5634	SO ⁴ Co	0,095	Co = 6,41

Ces nombres correspondent sensiblement à la formule ci-dessus, laquelle exige : Cl = 14,54 Co = 6,05.

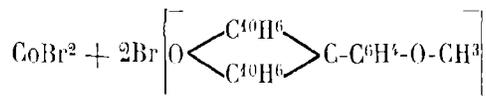
Action de l'alcool.

Pour doser le cobalt, nous avons traité 0 gr. 5634

du sel double par 50 cmc. d'alcool ordinaire dans un ballon muni d'un réfrigérant. L'attaque se produit à froid. A l'ébullition, elle est rapide et l'on obtient une liqueur bleue qui, par refroidissement, devient rose et laisse déposer des cristaux blancs. Ces cristaux sont constitués par l'alcoolate initial comme le montre leur point de fusion 234-235° au bain de mercure et leur solubilité dans l'acide acétique chlorhydrique en donnant une solution rouge. La formation de ce corps se produit conformément à une réaction déjà rencontrée qui prévoit la formation de 0 gr. 498 d'alcoolate. On en a recueilli 0 gr. 37.

Dans la liqueur mère qui renferme tout le cobalt, l'on a fait passer jusqu'à saturation un courant d'hydrogène sulfuré. Ayant ajouté ensuite un peu d'ammoniaque, le sulfure CoS s'est déposé. On l'a pesé sous forme de sulfate.

Bromocobaltite de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Préparation.

Si, dans la solution rouge sang de bromure de méthoxyphényldinaphtopyryle obtenue en dissolvant 2 gr. d'alcoolate de méthoxyphényldinaphtopyryle dans 50 cmc. d'acide acétique légèrement bromhydrique, on verse, à chaud, une solution verte de 2 gr. de bromure de cobalt dans l'acide acétique additionné

d'un peu d'acide bromhydrique il se forme de petits cristaux verts.

Essorés, lavés à l'acide acétique et séchés à 110° ces cristaux, dont on a obtenu 2 gr. 5, ont donné à l'analyse :

	Trouvé		Calculé	
I Substance	0,277	AgBr 0,1782	Br = 27,37	} Br = 27,75
II »	0,254	» 0,1643	Br = 27,52	
III »	0,467	SO ⁴ Co 0,0629	Co = 5,10	

Action de l'alcool.

L'alcool donne avec ce sel double, comme avec le chlorocobaltite, lentement à froid et rapidement à chaud, des cristaux blancs de l'alcoolate initial. La liqueur mère provenant de cette action a été utilisée également pour le dosage du cobalt.

Le chlorure et le bromure cobalteux s'unissent à quelques chlorures et bromures alcalins pour former des sels doubles.

On connaît des chlorocobaltites de Cæsium, de Lithium et deux bromocobaltites de Cæsium. Nos combinaisons, dont on peut les rapprocher, appartiennent à un type unique. Leur formule générale est :



COMPOSÉS DU ZINC

Pour doser le zinc, nous avons traité, en tube scellé, le corps étudié par l'acide azotique fumant afin de décomposer la matière organique. Le liquide provenant de cette action a été recueilli dans un vase de Bohême où le zinc a été précipité à l'état de carbonate au moyen du carbonate de soude. De ce carbonate l'on est passé à l'oxyde, qui permet le dosage du zinc par pesée.

L'on a obtenu des nombres un peu trop élevés, ce qui s'explique par ce fait que le carbonate de zinc se laisse laver difficilement.

Bromozincate de Phényldinaphtopyryle

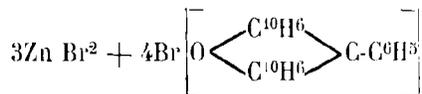
Si l'on ajoute, à chaud, une solution acétique faiblement bromhydrique de bromure de zinc à une solution acétobromhydrique de bromure de phényldinaphtopyryle, il se dépose, par refroidissement, *des cristaux rouges à reflets verts* donnant par écrasement une poudre rouge.

Essorés, lavés à l'acide acétique et séchés à 110°, ces cristaux ont donné à l'analyse :

				Trouvé
I Substance	0,300	AgBr	0,2345	Br. = 33,25
II »	0,292	»	0,2255	Br — 32,86
III »	0,313	»	0,2425	Br = 32,96

Aussi nous pensons pouvoir attribuer à ce sel

double une formule analogue à celle du *bromozincate de dinaphtopyryle* ⁽¹⁾ la suivante :

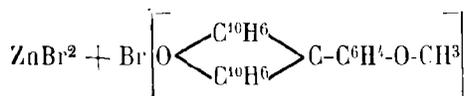


pour laquelle : Br = 33,00

Action de l'alcool.

L'alcool donne lentement à froid, rapidement à l'ébullition, des cristaux d'alcoolate de phényldinaphtopyryle que nous avons caractérisé par son point de fusion et sa solubilité dans l'acide acétochlorhydrique.

Bromozincate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Ce bromozincate, constitué par *des cristaux rouge-foncé à reflets verts*, se prépare comme le sel double correspondant de phényldinaphtopyryle.

Analyse	Trouvé	Calculé
I Substance 0,281 AgBr 0,224	Br = 33,92	} Br = 34,66
II » 0,262 » 0,209	Br = 33,94	
III » 0,3038 » 0,2465	Br = 34,52	
IV » 0,4246 ZnO 0,052	Zn = 9,83	} Zn = 9,44
V » 0,397 » 0,047	Zn = 9,50	

Action de l'alcool.

L'alcool, à l'ébullition, décompose ce bromure double en donnant l'alcoolate de méthoxyphényldi-

(1) R. FOSSE et L. LESAGE, loc. cit. p. 14.

naphitopyryle qui a été caractérisé par son point de fusion.

Les deux combinaisons précédentes n'ont pas même formule.

Elle se différencient également d'autres sels doubles de bases oxygénées du type



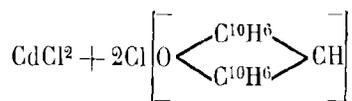
Les sels doubles résultant de l'union du chlorure et du bromure de zinc avec les chlorures et les bromures alcalins présentent la même variété, bien que le type



soit le plus fréquent.

COMPOSÉS DU CADMIUM

Chlorocadmiate de Dinaphtopyryle



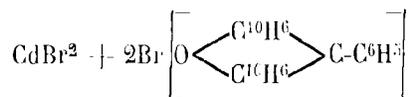
Ce chlorure double est constitué par des cristaux *rouges à reflets verts*, qu'on obtient par la méthode ordinaire.

Analyse	Trouvé	Calculé
I Substance 0,243 CO ₂ 0,5512	C = 61,86	C = 61,74
II » 0,301 AgCl 0,208	Cl = 17,07	}
III » 0,267 » 0,1835	Cl = 16,98	
IV » 0,2765 » 0,192	Cl = 17,15	

Action de l'alcool.

L'alcool décompose ce sel double. Il y a formation d'aldéhyde et de dinaphtopyrane que nous avons caractérisé : 1° par son point de fusion ; 2° par son action sur les acides

Bromocadmiate de Phényldinaphtopyryle



Jolies paillettes rouge foncé à reflets verts qu'on prépare par le processus habituel.

	Analyse		Trouvé		Calculé
I	Substance 0,256 AgBr 0,1675		Br = 27,84	}	Br = 27,90
II	» 0,284 » 0,186		Br = 27,86		
III	» 0,590 CdS 0,074		Cd = 9,76	}	Cd = 9,80
IV	» 0,4932 » 0,068		Cd = 9,59		

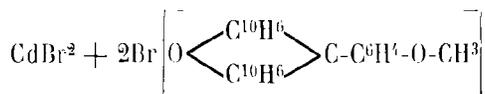
Action de l'alcool

Le traitement par l'alcool permet de revenir à l'alcoolate de base. Ce corps a été caractérisé : 1° par son point de fusion ; 2° par la formation de dioxychlorouranate.

Remarque.

La liqueur provenant de l'action de l'alcool renferme tout le cadmium ; après filtration, ce métal a été précipité par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure jaune que l'on a recueilli et pesé.

Bromocadmate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Ce bromure double s'obtient comme ceux déjà décrits. Il se présente sous forme de *beaux cristaux rouges à reflets verts*.

Les dosages de brome correspondent à la formule précédente, analogue à celle des bromocadmates préparés par M. FOSSE et nous (1).

	Analyse		Trouvé		Calculé
I	Substance 0,289 AgBr 0,1788		Br = 26,32	}	Br = 26,52
II	» 0,2686 » 0,1635		Br = 26,39		

(1) Loc. cit., p. 14.

Action de l'alcool.

L'alcool, en agissant sur cette combinaison, la décompose et régénère l'alcoolate de base. Nous avons caractérisé ce corps par son point de fusion et la formation de chloroferrate.

Nos sels doubles halogénés de Cadmiun et de bases oxygénées renferment donc, comme ceux que nous avons obtenus en collaboration avec M. FOSSE, *deux* molécules du chlorure ou du bromure de la base pour *une* molécule de chlorure et de bromure de cadmiun. Ils n'offrent qu'un type de combinaison :



Ces corps, parfaitement cristallisés et richement colorés, correspondent par suite au chlorhydrate de chlorure ou acide chlorocadmique $\text{CdCl}^2, 2\text{HCl} + 7\text{H}^2\text{O}$ et au bromhydrate de bromure, ou acide bromocadmique $\text{CdBr}^2, 2\text{HBr} + 7\text{H}^2\text{O}$ préparés par BERTHELOT (1).

Remarquons que les combinaisons formées par l'union des chlorures et des bromures alcalins avec le chlorure et le bromure de cadmiun possèdent des formules différentes. Ces composés appartiennent, en effet, à deux grandes classes de formules générales :

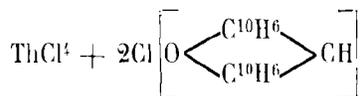


(1) BERTHELOT, C. R., 91, 1024. 1880.

Chlorothorate de Dinaphtopyryle

La *thorine* ThO^2 étant une base plus faible que les autres terres rares, le thorium peut être considéré comme l'élément acide de la série des métaux appartenant au groupe des terres rares. Aussi le tétrachlorure de thorium forme des chlorures doubles avec les chlorures de cæsium (1), de potassium (2), d'ammonium (3).

Il s'unit de même, très facilement, au chlorure de dinaphtopyryle pour donner une combinaison intéressante de formule :



Préparation.

L'on dissout, à chaud, 1 gr. 5 de chlorure de thorium dans 15 cme. d'acide acétique saturé de gaz chlorhydrique. La solution est ensuite additionnée d'acide acétique pour faire 30 cme.

Dans cette solution filtrée, placée au bain-marie, on fait tomber, goutte à goutte, une solution filtrée maintenue chaude de 2 gr. de chlorure de dinaphtopyryle dans 30 cme. d'acide acétique.

L'on obtient ainsi une *masse cristalline formée de petits cristaux rouges, brillants, à reflets dorés*. Ces cristaux, qui sont peu solubles dans la liqueur mère, ont été essorés, lavés à l'acide acétique et séchés dans le vide.

(1) WELLS et WILLIS, $\text{ThCl}_4, 3\text{CsCl} + 12\text{H}_2\text{O}$ et : $\text{ThCl}_4, 2\text{CsCl} + 11\text{H}_2\text{O}$.

(2) CHYDENIUS, $\text{ThCl}_4, \text{KCl} + 18\text{H}_2\text{O}$.

(3) CHYDENIUS, $\text{ThCl}_4, 8\text{A}_2\text{H}^4\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O}$.

Leur calcination donne une poudre blanche fixe qui est de la thorine pure inaltérable ce qui permet de doser aisément le thorium.

Analyse			Trouvé	Calculé
I Substance	0,2735	AgCl	0,231	Cl = 20,87
II »	0,3075	»	0,260	Cl = 20,92
III »	0,404	ThO ²	0,106	Th = 23,06
IV »	0,408	»	0,107	Th = 23,05
V »	0,311	»	0,0815	Th = 23,03

} Cl = 21,11
} Th = 23,08

Action de l'alcool.

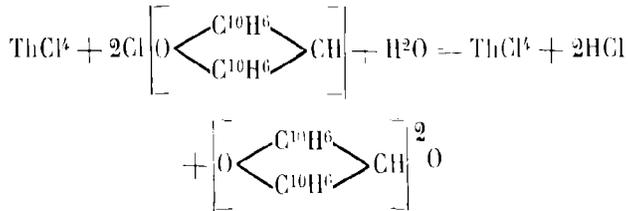
Ayant traité 0 gr. 5 de ce chlorure double à l'ébullition et au reflux par 30 cme. d'alcool, nous avons constaté le dégagement d'aldéhyde et la formation de dinaphtopyrane caractérisé : 1° par son point de fusion ; 2° par sa résistance aux acides ; 3° par son action sur le brome.

Théoriquement, il devait se former 0 gr. 278 de ce pyrane. L'on en a recueilli 0 g. 24.

Action de l'eau.

L'eau décompose, à froid, les cristaux de ce chlorure double et les remplace par une matière rougeâtre qui à l'ébullition devient rosée. Essorée et séchée à l'étuve, cette matière fond au bloc MAQUENNE de 240 à 250° en se décomposant. Elle est soluble, totalement, dans l'acide acétique en donnant une solution rouge à fluorescence verte. L'acide chlorhydrique étendu l'attaque à chaud et la liqueur rouge obtenue laisse déposer, par refroidissement, des cristaux rouge-doré de chlorure de dinaphtopyryle. Enfin, la calcination ne laisse aucun résidu.

Il y a donc formation d'oxyde de bis dinaphtopyryle qui prend naissance dans la réaction :



Ayant opéré sur 0 gr. 8 de chlorothorate, nous avons obtenu 0 gr. 43 de matière. Théoriquement il doit se former 0 g. 459 d'oxyde de bis-dinaphtopyryle. La réaction exprimée par l'équation précédente *semble donc rendre compte des faits*, mais elle doit être accompagnée de réactions secondaires, car la matière obtenue n'est pas totalement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Remarque.

Dans les conditions où se forme le chlorure double de thorium et de dinaphtopyryle, le chlorure de cérium CeCl^3 ne donne pas de précipité avec le chlorure de dinaphtopyryle. En passant par l'intermédiaire du composé précédent on peut donc, probablement, obtenir par simple calcination la thorine exempte d'oxydes de cérium.



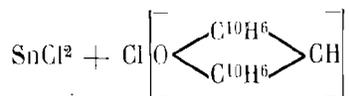
COMPOSÉS DE L'ÉTAIN

Analyse.

Après de nombreux tâtonnements, nous avons adopté, pour doser l'étain, un procédé assez simple donnant des résultats satisfaisants. Il consiste à traiter la substance, en tube scellé, par l'acide azotique fumant. La matière organique est détruite et l'étain est précipité, complètement, à l'état d'hydrates stanniques qu'on recueille avec soin et qu'on calcine au rouge vif pour obtenir l'oxyde SnO_2 .

Dans cette opération, le contenu du tube est versé dans un vase de Bohême où l'on réunit également les eaux de lavages. On filtre après avoir étendu d'eau et laissé reposer. Nous avons vérifié que la liqueur filtrante ne donnait pas de précipité avec l'ammoniaque et qu'un courant d'hydrogène sulfuré y produisait seulement un dépôt de soufre.

Chlorostannite de Dinaphtopyryle



Préparation.

Ce sel double se présente sous forme de jolis *cristaux rouges à reflets verts*. On l'obtient en mélangeant des solutions acétochlorhydriques chaudes de chlorure

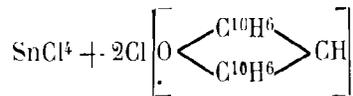
stanneux et de chlorure de dinaphtopyryle. Il répond à la formule précédente, comme le montre l'analyse :

			Trouvé		Calculé
I	Substance	0,294	AgCl	0,2482	Cl = 20,84
II	»	0,327	»	0,2755	Cl = 20,82
III	»	0,314	»	0,263	Cl = 20,69
IV	»	0,521	SnO ²	0,154	Sn = 23,29
					Sn = 23,50

Action de l'alcool.

Une petite quantité de ce chlorostannite a été chauffée au reflux avec de l'alcool. Dès l'ébullition, il s'est produit un dégagement d'aldéhyde reconnaissable à l'odeur. Après quelques heures d'ébullition les cristaux du sel double avaient complètement disparu et étaient remplacés par du dinaphtopyrane que nous avons caractérisé par son point de fusion et son action sur l'acide picrique.

Chlorostannate de Dinaphtopyryle



Préparation.

Ce chlorure double se prépare comme le précédent en remplaçant la solution de chlorure stanneux par une solution acétique de chlorure stannique.

Si les solutions sont concentrées, l'on obtient des *cristaux microscopiques rouges*. En opérant avec des solutions étendues, il se forme des *cristaux rouges à reflets verts*, donnant par écrasement une poudre rouge vif.

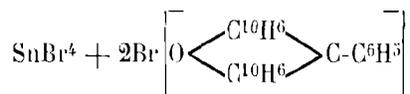
Analyse		Trouvé	Calculé
I Substance	0,3218 AgCl 0,307	Cl = 23,57	} Cl = 23,79
II »	0,317 » 0,3004	Cl = 23,41	
III »	0,659 SnO ₂ 0,107	Sn = 12,79 Sn = 13,31	

Action de l'alcool.

L'action de l'alcool est analogue à celle observée avec le chlorostannite. Il se dégage de l'aldéhyde et il se dépose du dinaphtopyrane.

Ayant traité 1 gr. 5 de sel double par 80 cmc. d'alcool nous avons recueilli environ 0 gr. 90 de matière. Théoriquement il doit se former 0 gr. 94 de dinaphtopyrane.

Bromostannate de Phényldinaphtopyryle



Préparation

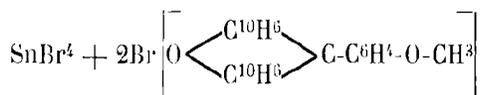
Ce sel double, de formule semblable à celle du bromostannate de dinaphtopyryle ⁽¹⁾, se prépare de la même manière.

Il est formé de *cristaux rouge-doré*, qui se précipitent immédiatement par le mélange des solutions tièdes des deux bromures ou qui se déposent par refroidissement quand on opère à une température voisine de celle de l'ébullition de l'acide acétique.

Analyse		Trouvé	Calculé
I Substance	0,265 AgBr 0,2266	Br = 36,38	} Br = 36,55
II »	0,374 » 0,235	Br = 36,49	

⁽¹⁾ R. FOSSE et L. LESAGE, loc. cit., p. 14.

Bromostannate de Méthoxyphényldinaphtopyryle



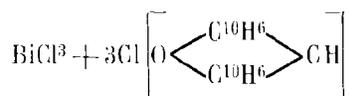
Ce bromure double est constitué par de beaux *cristaux rouge-doré* qu'on obtient en mélangeant les solutions acétiques faiblement bromhydriques des bromures simples portées à une température peu élevée ou par des *paillettes rouge-foncé à reflets verts métalliques* qui prennent naissance, par refroidissement, dans la liqueur résultant du mélange des mêmes solutions rendues très bromhydriques et portées à une température supérieure à 100°.

	Analyse		Trouvé	Calculé
I	Substance 0,370	SnO ² 0,041	Sn = 8,72	} Sn = 8,66
II	» 0,4015	» 0,045	Sn = 8,83	

Les sels doubles halogénés d'étain et de bases oxygénées sont donc des combinaisons cristallisées et anhydres dont les formules sont tout à fait analogues à celles des sels doubles correspondants des métaux alcalins.

COMPOSÉS DU BISMUTH, DE L'ANTIMOINE ET DE L'ARSENIC

Chlorobismuthite de Dinaphtopyryle



Préparation.

Ce sel double a été obtenu sous forme de jolis *cristaux rouges à reflets verts* en mélangeant, peu à peu, des solutions acétochlorhydriques filtrées et chaudes de chlorure de bismuth et de chlorure de dinaphtopyryle renfermant poids égaux des deux sels.

Analyse	Trouvé	Calculé
I Substance 0,3015	AgCl 0,2075	Cl = 17,00
II » 0,323	» 0,2149	Cl = 16,44
III » 0,300	» 0,2002	Bi = 16,49
IV » 0,343	Bi ² O ³ 0,061	Bi = 15,94
V » 0,3906	» 0,072	Bi = 16,52

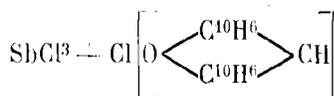
}	Cl = 16,82
}	Bi = 16,49

Action de l'alcool.

L'alcool, agissant à l'ébullition et au reflux, décompose ce sel double avec dégagement d'aldéhyde et formation d'une matière rougeâtre enchevêtrée de cristaux. Epuisée par le benzène, cette matière a fourni des aiguilles de dinaphtopyrane caractérisé par son point de fusion et son action sur les acides.

Dans le résidu insoluble, nous avons constaté la présence du bismuth et du chlore.

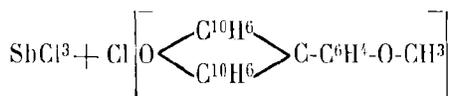
Chloroantimonite de Dinaphtopyryle



Cristaux rouge-vif à reflets dorés qu'on prépare comme le chlorure double précédent et que l'alcool décompose de même avec production d'aldéhyde et d'une matière rougeâtre formée de dinaphtopyrane et d'un résidu insoluble dans le benzène et contenant de l'antimoine.

Analyse		Trouvé	Calculé
I Substance 0,219	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 \text{ 0,374} \\ \text{H}^2\text{O} \text{ 0,057} \end{array} \right.$	G = 46,20	C = 46,40
II » 0,317		H = 2,89	H = 2,39
III » 0,3245	AgCl 0,3345	Cl = 26,07	Cl = 26,11
	» 0,343	Cl = 26,12	

Chloroantimonite de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Ce sel double qui possède une formule analogue à celle de la combinaison obtenue avec le chlorure de dinaphtopyryle, s'obtient de la même manière.

Il est formé de *cristaux rouges à reflets verts*.

Analyse		Trouvé	Calculé
I Substance 0,2832	$\left\{ \begin{array}{l} \text{AgCl} \text{ 0,243} \\ \text{Cl} = \text{21,20} \end{array} \right.$	Cl = 21,20	Cl = 21,84
II » 0,296		Cl = 21,12	

Bromoantimonite de Méthoxyphényldinaphtopyryle



Beaux cristaux vert-sombre.

Ce bromure double se prépare comme le bromo-antimonite de dinaphtopyryle. ⁽¹⁾ Toutefois, dans cette préparation, il convient d'opérer à une température inférieure à 100° et d'agiter constamment le vase où l'on effectue, lentement, le mélange des solutions de bromures simples. Faute de ces précautions, il se dépose une masse verte d'aspect huileux qui durcit par refroidissement et se trouve mélangée aux cristaux.

Ceux-ci peuvent aussi ne pas se former directement. Nous avons, généralement, observé la formation d'un précipité rouge brique se transformant brusquement en cristaux verts.

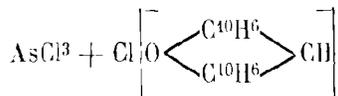
	Analyse		Trouvé	Calculé
I	Substance	0,2932 AgBr	0,269 Br = 38,77	Br = 38,68
II	»	0,3553 Sb ² O ³	0,0656 Sb = 14,56	Sb = 14,53

Remarque.

Pour amener l'antimoine à l'état d'antimoniate d'antimoine, nous avons procédé de la façon suivante : la substance a été traitée par l'acide azotique en tube scellé, et, après avoir étendu d'eau, nous avons séparé par filtration le produit solide obtenu. Ce produit a été calciné dans un creuset de porcelaine. Nous avons vérifié que la liqueur filtrante ne se troublait pas par addition d'une grande masse d'eau et que l'hydrogène sulfuré y produisait seulement un trouble opalin dû au soufre et résultant de la présence d'acide azotique.

⁽¹⁾ R. FOSSE et L. LESAGE, loc. cit., p. 14.

Chloroarsénite de Dinaphtopyryle



Il se prépare comme le chlorobismuthite et se présente sous forme de petits *cristaux rouge sombre brillants*.

Analyse.

L'arsenic a été précipité et pesé à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien après destruction préalable de la matière organique par l'acide azotique agissant en tube scellé.

			Trouvé	Calculé		
I	Substance	0,2535	AgCl 0,2914	Cl = 28,18	}	Cl = 28,48
II	»	0,264	» 0,301	Cl = 28,17		
III	»	0,295	2 MgAsO ₄ , AsO ₃ + H ₂ O	0,115 As = 13,35	}	As = 15,06
IV	»	0,2414	»	0,094 As = 13,32		

Action de l'alcool.

Ayant chauffé à l'ébullition et au reflux 0 gr. 5 de ce sel double avec 50 cme. d'alcool ordinaire nous avons obtenu un dégagement d'aldéhyde et la formation de dinaphtopyrane caractérisé : 1° par son point de fusion et 2° par son action sur le brome.

Poids de dinaphtopyrane recueilli : 0 gr. 25. Théoriquement, il devait s'en former 0 gr. 28.

Les combinaisons que nous venons d'étudier possèdent des formules comparables à celles des composés qui résultent de l'union des dérivés trichlorés et tri-bromés du bismuth, de l'antimoine et de l'arsenic avec les chlorures et les bromures alcalins.

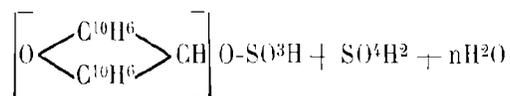
*Action de l'acide chlorhydrique sur le sulfate de dinaph-
topyryle (1) et action inverse de l'acide sulfurique sur
le chlorure de dinaphtopyryle.*

Dans les combinaisons complexes qu'ils forment, avec un grand nombre de chlorures et de bromures métalliques et métalloïdiques, les chlorures et les bromures de pyryle se comportent de la même façon que les sels halogénés des métaux alcalins, du potassium par exemple.

M. FOSSE a montré (2) que ce caractère métallique, commun à toute une série de composés et inhérent à leur constitution, à la présence du noyau pyranique, ne résultait pas seulement de l'existence de sels doubles, mais encore de l'allure que prennent les sels de pyryle en présence de divers réactifs minéraux.

C'est cette allure que nous avons également mise en évidence en étudiant l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfate de dinaphtopyryle et l'action inverse de l'acide sulfurique sur le chlorure de dinaphtopyryle.

I. *Action de l'acide chlorhydrique sur le sulfate
de dinaphtopyryle*



Le sulfate de dinaphtopyryle traité, à chaud, par une solution hydrochlorhydrique renfermant une partie d'acide chlorhydrique concentré pour 4 parties

(1) Préparé par MM. R. FOSSE et P. BERTRAND.

(2) FOSSE. Les sels de Pyryle ; brochure 1909.

d'eau, se dissout en totalité, et la solution filtrée laisse déposer, par refroidissement, des cristaux rouges à reflets verts métalliques.

L'on a fait subir ce traitement à 3 gr. de sulfate de dinaphtopyryle. Les cristaux obtenus ont été essorés, lavés avec une solution hydrochlorhydrique formée comme il a été dit et séchés dans du papier buvard.

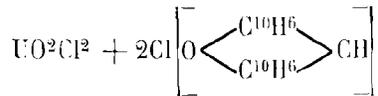
L'eau mère, de couleur rouge sang, additionnée de chlorure ferrique en excès, s'est décolorée et a laissé déposer de petits cristaux rouge orange brillants. On a filtré et, dans la liqueur jaune clair, on a versé, peu à peu, à chaud, une solution de chlorure de baryum. *On a ainsi obtenu du sulfate de baryum* presque blanc, dont le poids a été trouvé supérieur à 2 gr.

Quant aux cristaux qui s'étaient déposés, on les a remis en solution hydrochlorhydrique. A une partie de cette solution l'on a ajouté, à chaud, une solution hydrochlorhydrique de chlorure d'uranyle, à une autre partie une solution de chlorure ferrique.

Les corps formés dans ces deux opérations ont été essorés, lavés à l'acide acétique, séchés et analysés.

					Trouvé	
1°	I	Substance	0,2974	AgCl	0,1743	Cl = 14,48
	II	»	0,329	»	0,192	Cl = 14,42
	III	»	0,414	U ³ O ⁸	0,1188	U = 24,34

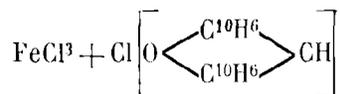
Le corps obtenu était le chlorure double



car pour cette formule Cl = 14,55 U = 24,47

					Trouvé
2°	I Substance	0,303	AgCl	0,363	Cl = 29,60
	II »	0,4237	Fe ² O ³	0,0695	Fe = 11,47

pour le chloroferrate



on a : Cl = 29,62 Fe = 11,67

De là on peut conclure que l'acide chlorhydrique a déplacé l'acide sulfurique du sulfate de dinaphtopyryle pour donner le chlorure de dinaphtopyryle.

Toutefois ce déplacement ne semble pas intégral par une seule opération.

Nous avons, en effet, constaté que les cristaux provenant du traitement du sulfate de dinaphtopyryle par la solution hydrochlorhydrique contenaient encore un peu d'acide sulfurique.

Séchés dans du papier buvard et placés trois jours dans le vide, ces cristaux ont été soumis à l'action de l'acide azotique en tube scellé à 180°.

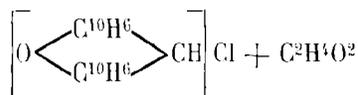
La liqueur provenant de cette action s'est troublée par addition, à chaud, de chlorure de baryum, et, par refroidissement, il s'est formé un dépôt très faible de sulfate SO⁴Ba.

Les cristaux de chlorure de dinaphtopyryle renfermaient donc un peu de sulfate non transformé ou avaient retenu mécaniquement de l'acide sulfurique.

Ces traces d'acide sulfurique sont éliminées par une deuxième cristallisation dans la solution hydrochlorhydrique. Répétant, en effet, l'essai précédent, l'on n'obtient plus de précipité avec le chlorure de baryum.

II. *Action de l'acide sulfurique sur le chlorure de dinaphtopyryle*

1 gr. de chlorure de dinaphtopyryle pur cristallisé de l'acide acétique et répondant à la formule :



a été traité par 10 cmc. d'acide sulfurique à 25 %. A chaud, tout le chlorure est entré en solution et l'on a obtenu une belle liqueur rouge-sang qui, filtrée, a laissé déposer, par refroidissement, de jolis cristaux rouge-doré.

Essorés, lavés à l'acide acétique et séchés dans le vide potassique, ces cristaux ont été soumis à l'analyse.

Trouvé

I Substance 0,3105 SO⁴Ba 0,2456 SO⁴H² = 33,22

Un essai à la perle ayant permis de déceler la présence d'un peu de chlorure, nous avons dosé l'acide chlorhydrique en même temps que l'acide sulfurique.

Trouve

I Substance 0,300 AgCl 0,0146 HCl = 1,22

La quantité d'acide chlorhydrique que renfermait le produit était donc faible.

Les eaux-mères de cristallisation recueillies, filtrées, puis additionnées d'une solution d'azotate d'argent, ont donné un précipité cailleboté de chlorure d'argent dont le poids a été trouvé égal à 0 gr. 290, correspondant à 0 gr. 071 de chlore. Le chlorure traité en renfermait 0 gr. 094.

De cet ensemble de faits, on peut déduire : *qu'à*

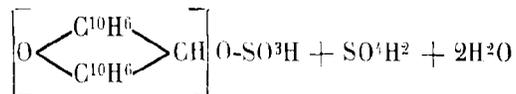
chaud l'acide chlorhydrique du chlorure de dinaphthopyrrole est déplacé par l'acide sulfurique avec formation de sulfate.

C'est une nouvelle méthode de préparation de ce corps à l'état cristallisé; nous l'avons en effet obtenu exempt d'halogène par une deuxième cristallisation dans la solution hydrosulfurique.

Placé six jours dans le vide sulfurique, ce produit a donné à l'analyse :

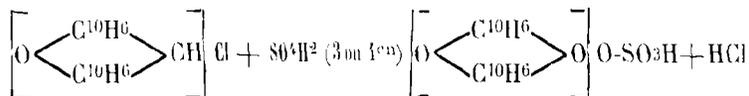
Trouvé

I Substance 0,3098 SO³Ba 0,2805 SO³H² = 38,05
 Nombre qui correspond à la formule :



pour laquelle SO³ H² = 38,28

Comme l'a fait remarquer M. R. FOSSE (1), ces transformations reversibles font prévoir l'existence, dans les solutions acides, des sels de pyrrole d'équilibres caractérisés par un certain partage de la base organique oxygénée entre les masses actives des acides antagonistes.



(1) R. FOSSE, loc. cit., p. 93.



CONCLUSION

La coloration des nombreuses combinaisons halogénées pyrylées que nous avons décrites les rapproche des plus belles matières colorantes connues : pyronines, rosamines, rhodamines, dont elles possèdent le noyau sans en avoir l'azote.

Nous ne nous sommes point préoccupés de faire une étude systématique de cette coloration. Il convient toutefois de faire remarquer qu'elle se modifie sous diverses influences.

Elle se fonce quand le poids moléculaire du chlorure ou du bromure pyranique s'élève.

Le chloroferrate de diphénopyryle $M=216,45$ est jaune ; celui de dinaphtopyryle $M=316,45$ est orange ; le chloroferrate de phényldinaphtopyryle $M=392,45$ est formé de paillettes rouge-mordoré brillantes.

L'introduction de groupements méthoxy $O-CH^3$ a pour effet d'accentuer d'une façon nette les reflets verts métalliques que souvent possèdent nos sels doubles. Ainsi le chloroferrate de méthoxyphényldinaphtopyryle est rouge-vif à reflets verts ; le même sel diméthoxylé est vert. Un changement d'aspect analogue s'observe avec les dioxychlorouranates correspondants.

L'action de l'alcool étant particulièrement intéressante nous avons fait agir ce corps sur un grand nombre de composés.

Dans tous les cas étudiés, nous avons constaté que : les sels de pyryle dérivant d'un pyrane dans lequel le groupe CH^2 est opposé à l'oxygène pyranique ont un

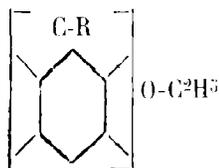


pouvoir oxydant remarquable et se comportent vis-à-vis de l'alcool, qu'ils transforment en aldéhyde, comme les peroxydes, les quinones et les sels de diazoïques.

Cette curieuse réaction, découverte par M. FOSSE, est accompagnée d'une réduction. Les deux atomes d'hydrogène provenant du passage de l'alcool en aldéhyde agissent, l'un sur le chlorure ou le bromure pyranique en enlevant l'halogène sous forme d'acide, l'autre par substitution sur le métal pour donner le carbure. Au contraire, les sels de pyryle dérivant d'un pyrane substitué dans le groupe CH^2



ne donnent pas cette réaction. Il se forme l'alcoolate correspondant à la base :



et cet alcoolate permet, par l'action des hydracides, le retour aux sels pyraniques.

Mais le plus grand intérêt des sels de pyryle réside dans leur existence même, car il est surprenant de voir des radicaux organiques, sans azote, se comporter fréquemment comme un métal alcalin, le potassium par exemple, et donner des sels doubles de formules comparables à celles des sels doubles que fournit ce métal.

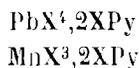
Le nombre de ces sels doubles n'est pas inférieur à celui des sels doubles potassiques.

Le tableau suivant des combinaisons que nous avons préparées, tableau dans lequel X désigne un atome d'halogène, chlore ou brome, et Py un radical pyryle, met nettement ce fait en évidence.

Composés du <i>Platine</i>	$\text{PtX}^4, 2\text{XPy}$
» de l' <i>Or</i>	AuX^4, XPy
» du <i>Cuivre</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CuX}^2, 2\text{XPy} \\ \text{CuX}^2, \text{XPy} \end{array} \right.$
» du <i>Mercure</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{HgX}^2, \text{XPy} \\ 3\text{HgX}^2, 4\text{XPy} \end{array} \right.$
» du <i>Plomb</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{PbX}^2, \text{XPy} \\ \text{PbX}^4, 2\text{XPy} \end{array} \right.$
» de l' <i>Uranium</i>	$\text{UO}^2\text{X}^2, 2\text{XPy}$
» du <i>Manganèse</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{MnX}^2, 2\text{XPy} \\ \text{MnX}^3, 2\text{XPy} \end{array} \right.$
» du <i>Fer</i>	FeX^3, XPy
» du <i>Cobalt</i>	$\text{CoX}^2, 2\text{XPy}$
» du <i>Zinc</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ZnX}^2, \text{XPy} \\ 3\text{ZnX}^2, 4\text{XPy} \end{array} \right.$
» du <i>Cadmium</i>	$\text{CdX}^2, 2\text{XPy}$

Composés du <i>Thorium</i>	$\text{ThX}^4, 2\text{XPy}$
» de l' <i>Etain</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SnX}^2, \text{XPy} \\ \text{SnX}^4, 2\text{XPy} \end{array} \right.$
» du <i>Bismuth</i>	$\text{BiX}^3, 3\text{XPy}$
» de l' <i>Antimoine</i>	SbX^3, XPy
» de l' <i>Arsenic</i>	AsX^3, XPy

Parmi ces combinaisons, nous signalerons celles auxquelles nous avons attribué les formules



Ces sels doubles prennent naissance dans l'action des chlorures de pyryle sur les solutions que l'on obtient en versant de l'acide chlorhydrique sur les bioxydes de plomb et de manganèse. Il est donc probable que ces solutions renferment le tétrachlorure de plomb et le trichlorure de manganèse.

SECONDE THÈSE
PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Symétrie des systèmes limités et des phénomènes

Vu et approuvé :
Lille, le 15 mai 1912
Le Doyen,
B. G. DAMIEN.

Vu et permis d'imprimer :
A Lille, le 15 mai 1912.
Le Recteur de l'Académie,
L'Inspecteur d'Académie délégué,
P. DUBUC.

Lille. — Imp. Centrale, 12, rue Lepelletier.
