

N<sup>o</sup> D'ORDRE  
18

# THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
MENTION : SCIENCES

PAR

Fazlollah CHIRVANI

Licencié ès Sciences, Ingénieur-chimiste.

---

1<sup>re</sup> THÈSE : ÉTUDE POLARIMÉTRIQUE DES COMPLEXES MÉTALLO-SACCHARIQUES ET MÉTALLO-GLUCONIQUES.

2<sup>e</sup> THÈSE : L'EFFET RAMAN.

---

Soutenues le 12 Mars 1937 devant la Commission d'Examen

MM. PARISELLE, *Président.*

PRÉVOST

CAU

DECARRIÈRE

*Examinateurs.*

---

PARIS-LILLE

IMPRIMERIE A. TAFFIN-LEFORT



N<sup>o</sup> D'ORDRE  
18

# THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ  
MENTION : SCIENCES

PAR

Fazlollah CHIRVANI

Licencié ès Sciences, Ingénieur-chimiste,

---

1<sup>re</sup> THÈSE : ÉTUDE POLARIMÉTRIQUE DES COMPLEXES MÉTALLO-SACCHARIQUES ET MÉTALLO-GLUCONIQUES.

2<sup>e</sup> THÈSE : L'EFFET RAMAN.

---

Soutenues le 12 Mars 1937 devant la Commission d'Examen

MM. PARISELLE, *Président.*

PRÉVOST  
CAU  
DECARRIÈRE } *Examinateurs.*



PARIS-LILLE

IMPRIMERIE A. TAFFIN-LEFORT

—  
1937

## UNIVERSITÉ DE LILLE

---

# FACULTÉ DES SCIENCES

---

MM.

Doyen . . . . .	MAIGE . . . . .	Botanique générale et appliquée.
Assesseur . . . . .	MALAQUIN . . . . .	Zoologie générale et appliquée.
Professeurs honoraires.	{ HALLEZ, CHATELET, BARROIS, BRUHAT, FOSSE, PASCAL, PAUTHENIER, PAILLOT, BÉGHIIN, CHAZY, PARISELLE, FLEURY.	
Maître de Conférences honoraire. . . . .	QUINET.	
	SWYNGEDAUW . . .	Physique et Électricité industrielles.
	GAMBIER . . . . .	Calcul différentiel et intégral.
	BERTRAND . . . . .	Paléobotanique.
	LERICHE . . . . .	Géologie générale et Géographie physique.
	DEHORNE . . . . .	Histologie et Embryologie comparées.
	PRUVOST . . . . .	Géologie et Minéralogie.
	JOUNIAUX . . . . .	Chimie analytique et agricole.
	CHAUDRON . . . . .	Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture.
Professeurs. . . . .	{ KAMPÉ DE FÉRIET.	Mécanique des Fluides.
	CHAPELON . . . . .	Analyse supérieure et Calcul des Probabilités.
	GALLISSOT . . . . .	Mathématiques appliquées et Astronomie.
	CAU . . . . .	Physique générale.
	LAMBREY . . . . .	Radiotélégraphie.
	PRÉVOST . . . . .	Chimie générale.
	MAZET . . . . .	Mécanique rationnelle et Mécanique expérimentale.
Professeurs sans chaire.	{ DOLLÉ . . . . .	Hydrogéologie.
	DUPARQUE . . . . .	Pétrographie des Roches Combustibles.
	LEFEBVRE . . . . .	Chimie de la Houille.
	DECARRIÈRE . . . . .	Chimie générale.
	FRANÇOIS . . . . .	Chimie générale.
	HOCQUETTE . . . . .	Botanique agricole.
Maitres de Conférences.	{ ROUELLE . . . . .	Mécanique physique et Électricité industrielle.
	MARTINOT-LAGARDE . . . . .	Mécanique des Fluides.
	ESCLANGON . . . . .	Physique.
Chargé de cours . . . . .	{ DUTERTRE . . . . .	Géologie générale et Géographie physique.
Chargé du Secrétariat de la Faculté des Sciences.	Mme BLANCARD DE LÉRY.	
Secrétaire honoraire . . . . .	LEBRUN.	

---

**A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE  
A LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE**

**En souvenir de l'affection qui nous unissait.**

**A MA FAMILLE**

**En témoignage de mes sentiments affectueux.**

وَأَنْجُونَكِ دَانِيُو

**AU GOUVERNEMENT IMPÉRIAL D'IRAN**

**En reconnaissance des sacrifices qu'il a consentis  
pour ma formation intellectuelle.**

**A MON MAITRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE  
MONSIEUR LE RECTEUR H. PARISELLE**

*Grâce à sa haute bienveillance et à son affection, j'ai réussi à poursuivre mes études de chimie.*

*J'éprouve un grand plaisir à pouvoir lui dire ici que tous les bienfaits dont il m'a comblé ont laissé en moi un souvenir ineffaçable. Je le prie d'accepter ma respectueuse reconnaissance.*

**A MONSIEUR CH. PRÉVOST**

**Professeur de chimie générale  
à la Faculté des Sciences de Lille.**

J'ai été très touché de l'excellent accueil qu'il m'a réservé et des encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

## **AU SERVICE DE CHIMIE GÉNÉRALE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE**

**En quittant la France, j'emporte le bon souvenir des heures que j'ai passées au contact de professeurs remarquablement affables et accueillants.**

Guidé depuis mon arrivée par mon maître, Monsieur le Recteur PARISELLE, et confié ensuite à Monsieur le Professeur PRÉVOST, j'ai pu profiter des conseils éclairés de MM. DE-CARRIÈRE et FRANÇOIS, Maîtres de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille.

En cette dernière phase de mes études, j'aurai la joie de me trouver au milieu de tous ceux qui se sont toujours montrés si affectueux pour moi.

Je suis heureux de leur adresser à tous mes remerciements très cordiaux et l'hommage de ma respectueuse sympathie.



ÉTUDE POLARIMÉTRIQUE  
DES COMPLEXES MÉTALLIQUES  
DES ACIDES SACCHARIQUE  
ET GLUCONIQUE



## INTRODUCTION

---

### **Application de la Polarimétrie à l'étude des réactions chimiques.**

En 1811, ARAGO (1) constata qu'en plaçant, entre un polariseur et un analyseur à l'extinction, une lame de quartz dont les faces parallèles sont perpendiculaires à l'axe optique, la lumière réapparaît. Partant d'une lumière monochromatique, on peut rétablir l'extinction en faisant tourner l'analyseur d'un angle convenable dans un certain sens. On dit que la lame de quartz a fait tourner dans ce sens le plan de polarisation de la lumière rectiligne et qu'elle est douée de pouvoir rotatoire ; suivant le sens de la rotation, le quartz est dit droit ou dextrogyre, gauche ou levogyre.

En 1815, BIOT (2) découvrit que des substances, telles que l'essence de térebenthine, produisent le même effet qu'une lame de quartz lorsqu'elles sont à l'état liquide et même à l'état de vapeur. On dit dans ce cas, que l'activité optique — propriété des molécules mêmes — est due à un pouvoir rotatoire moléculaire.

Pour mesurer la rotation que fait subir un corps actif au plan de polarisation, on place généralement la substance entre deux nicols croisés et on tourne l'un d'eux jusqu'à ce que l'on obtienne une nouvelle extinction du faisceau lumineux ; l'angle de rotation est lu sur un cercle gradué.

Le faible degré de précision d'une telle détermination a amené les chercheurs à employer le polarimètre à pénombre, appareil dans lequel on a adapté un dispositif pouvant partager le champ en deux plages à partir desquelles deux faisceaux polarisés dans des azimuts différents mais voisins, se propagent côté à côté. Lorsque la section principale de l'analyseur est perpendiculaire à la bissectrice de l'angle de pénombre, c'est-à-dire l'angle aigu formé par les azimuts, les deux plages vues à travers l'analyseur, sont presque éteintes et présentent des éclairements égaux ; une rotation très faible de l'analyseur pro-

duit dans ces conditions, entre les deux plages, un contraste suffisant pour que l'azimut de l'analyseur puisse être repéré à 1' près.

L'étude de l'activité optique des solutions aqueuses de deux corps dont l'un agit sur la lumière polarisée, tandis que l'autre reste inactif, a donné lieu à des travaux très intéressants ; elle a joué en particulier un rôle fondamental dans la détermination de la formule des complexes.

BIOT, dans un mémoire publié aux *Annales de Chimie et de Physique* (3), donne les résultats des recherches qu'il a entreprises sur le pouvoir rotatoire des liquides et sur ses applications ; il a étudié en particulier le système eau — acide tartrique — acide borique.

Les résultats, étendus par PASTEUR (4) à l'acide malique, conduisirent plus tard BIOT à admettre l'existence de « *combinaisons moléculaires en proportions continûment variables qui s'opèrent invisiblement dans les milieux liquides sans qu'aucune de leurs parties se sépare de l'ensemble* ».

GERNEZ (5) a reconnu que d'autres corps que l'acide borique se comportent de la même façon, c'est-à-dire accroissent le pouvoir rotatoire des acides-alcools actifs dans des proportions considérables ; pour certains d'entre eux, on observe, dès le mélange, une variation brusque et définitive du pouvoir rotatoire ; pour quelques autres la rotation obtenue tout d'abord, évolue et ne prend sa valeur finale qu'au bout de temps plus ou moins long : il y a mutarotation.

En étudiant le système eau — acide tartrique — molybdates alcalins, GERNEZ montre qu'il se forme au sein des liquides « *un nombre limité de composés* » parfois très stables et constitués d'un nombre entier de molécules de chaque substance ; les combinaisons les plus simples et les mieux définies possèdent ordinairement un pouvoir rotatoire moléculaire plus élevé que pour toute autre proportion et beaucoup plus grand que celui de l'acide actif pris à l'état pur.

AIGNAN (6) complète le résultat de BIOT et de GERNEZ et admet que la courbe représentative du pouvoir rotatoire, en fonction de la composition, doit révéler des points anguleux correspondant aux composés nouveaux qui prennent naissance dans la dissolution ; d'après lui, on doit obtenir des résultats analogues par l'étude des autres propriétés physiques du mélange, par exemple, par l'étude des densités, du pouvoir réfringent, etc..., comme SCHOUER (7) le démontre expérimentalement pour le diacétyltartrate d'éthyle.

Plus tard GROSSMANN et POETTER (8) ont confirmé les résultats de GERNEZ en étudiant en outre l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire.

Tous ces auteurs utilisaient le phénomène d'exaltation du pouvoir rotatoire que subissent les composés hydroxylés actifs quand on ajoute à leur solution aqueuse certains sels métalliques et une proportion appropriée de base.

Tandis que « *l'effet de sel* » est une modification de l'équilibre entre les molécules ou les ions existant dans la solution, le phénomène d'exaltation du pouvoir rotatoire peut être interprété par la formation de nouveaux composés, *véritables complexes organo-métalliques* qui possèdent une forte dissymétrie moléculaire, entraînant un changement notable dans le pouvoir rotatoire.

Cette activité optique a développé l'emploi du polarimètre et, depuis quelques années seulement, sur l'initiative de MM. DARMOIS et PARISELLE, la méthode polarimétrique est devenue l'un des procédés d'investigation les plus courants en même temps que des plus sûrs pour déterminer le mode de réaction d'un corps actif à l'état dissous, sur une autre substance.

Jusqu'à présent deux types de procédés sont employés \*.

- 1<sup>o</sup> Méthode de la neutralisation,
- 2<sup>o</sup> Méthode des variations continues.

#### A. — MÉTHODE DE LA NEUTRALISATION.

On étudie la variation du pouvoir rotatoire d'un mélange en proportions déterminées du corps actif et d'un sel de métal, en fonction de la quantité d'alcali ajoutée ; cet alcali libère l'hydroxyde métallique et peut salifier une ou plusieurs fonctions hydroxylées du corps actif.

Le diagramme  $\alpha = f(x)$ ,  $x$  désignant la quantité de base ajoutée, met en évidence des « *points singuliers* » dont les abscisses permettent de déterminer la composition des corps définis qui ont pu se former.

Cette méthode souvent recommandée est applicable quand on sait dans quelles proportions le corps actif et le métal doivent intervenir pour la formation du complexe. Dans le cas contraire, on donne à la composition du mélange des deux premiers corps, diverses valeurs simples.

---

\* PARISELLE. *Mémorial des Sciences Physiques*, 1936.

En représentant les différents mélanges par la formule générale :

$$(A, M^n)$$

où A représente l'acide actif, M le métal et n le nombre d'atomes, la composition de chacun d'entre eux est déterminée par la valeur de n.

Si l'on prépare, pour chaque valeur de n à étudier une série de solutions contenant toutes dans le même volume des quantités égales de A et M et une quantité x croissante de base, la mesure de la rotation  $\alpha$  pour chacune d'elles permet de construire la courbe :

$$\alpha = f(x).$$

La comparaison des coordonnées des « points singuliers » permet généralement de conclure.

Notons que les maxima et les minima observés n'indiquent la formation de complexes définis et leurs compositions que si les abscisses correspondantes sont indépendantes de la concentration globale de la solution et de la température ; sinon, elles correspondraient à une décomposition par l'alcali ou à un phénomène d'équilibre.

#### B. — MÉTHODE DES VARIATIONS CONTINUES DE JOB.

On peut déterminer les proportions suivant lesquelles le corps actif et le métal se combinent pour la formation des complexes en préparant divers mélanges de même volume, au moyen de deux solutions équimoléculaires du corps actif ou de ses sels et d'un dérivé du métal.

Supposons qu'un complexe se forme par le mélange des solutions, dans le même solvant, des deux constituants A et B. Il arrive fréquemment qu'une propriété convenablement choisie passe par un maximum pour un mélange d'une certaine composition. Job (9) admet que cette particularité est l'indice de la formation d'un complexe dont la formule correspond précisément à la composition du maximum.

Soient A et B deux corps qui peuvent réagir l'un sur l'autre en solution selon la réaction d'équilibre :



Prenons des solutions équimoléculaires de ces deux corps et mélançons-les en proportions variables.

Soit  $x$  la proportion moléculaire de A rapportée à une molécule-gramme de l'ensemble ; la concentration de B sera  $(1 - x)$ .

L'équilibre étant établi, les concentrations effectives des deux corps et du composé sont respectivement  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et l'on a :

$$\begin{aligned} x &= a + nc \\ (1 - x) &= b + mc \\ c &= K a^n b^m. \end{aligned}$$

Cherchons la composition du mélange pour lequel la concentration du composé défini est maximum. En différenciant les trois équations précédentes, on obtient :

$$\begin{aligned} dx &= da + ndc \\ -dx &= db + mdc \\ \frac{dc}{c} &= \frac{n da}{a} + \frac{m db}{b} \end{aligned}$$

$c$  est maximum si  $dc = 0$  ; d'où :

$$\frac{n da}{a} = -\frac{m db}{b}$$

ou

$$\frac{ndx}{a} = \frac{mdx}{b}$$

c'est-à-dire

$$\frac{a}{n} = \frac{b}{m}$$

soit

$$\frac{x - nc}{n} = \frac{(1 - x) - mc}{m}$$

d'où l'on tire

$$\frac{x}{n} = \frac{(1 - x)}{m}$$

La composition du mélange est précisément celle du composé défini.

Il n'en serait plus de même, si les deux solutions employées n'étaient pas équimoléculaires ; dans ce cas, la composition du mélange relative au maximum dépendrait de la constante d'équilibre  $K$  dont on pourrait obtenir ainsi la valeur.

Si donc la propriété du mélange ne dépend que du composé défini, elle passera par un maximum pour une composition correspondant à la formule du composé et c'est précisément le cas pour le pouvoir rotatoire.

Supposons que nous mesurions le pouvoir rotatoire d'un mélange formé d'un acide actif et d'un hydroxyde de métal et construisons la courbe de la rotation  $\alpha$  (fig. 1) obtenue en fonction de la composition du mélange ; la concentration  $x$  correspondant à la formule du composé défini est :

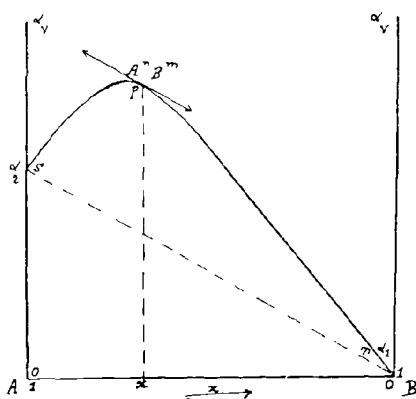


FIG. 1.

$$x = \frac{n}{n+m}$$

et le coefficient angulaire de la tangente à la courbe au point P correspondant est donné par l'expression :

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{\alpha_1 da}{dx} + \frac{\alpha_2 db}{dx} + \frac{\alpha_3 dc}{dx}$$

ou

$$\alpha = a\alpha_1 + b\alpha_2 + c\alpha_3$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  étant les valeurs que prendrait  $\alpha$  pour les constituants purs ; comme d'après ce qui précède on a :

$$dc = 0, \quad da = dx \quad \text{et} \quad db = -dx$$

il vient :

$$\frac{d\alpha}{dx} = \alpha_1 - \alpha_2$$

autrement dit, la tangente à la courbe au point P est parallèle à la droite ST, c'est-à-dire que l'écart maximum entre la valeur observée et la valeur calculée par la règle des mélanges correspond au mélange dont la composition est celle de l'espèce définie.

Si le diagramme donnant la rotation de ces mélanges en fonction de leur composition est une droite, c'est qu'il n'y a pas de réaction entre les deux corps utilisés ; s'il se forme au contraire un composé défini par réaction totale, on obtient deux droites formant un angle, la composition du complexe étant déterminée par l'abscisse du sommet de l'angle.

Enfin, si la réaction est équilibrée, on a une courbe et le composé formé correspond au maximum d'écart que présente cette courbe avec la « droite théorique » qui serait obtenue s'il n'y avait pas eu de combinaison.

L'étude de la formation d'un complexe par le mélange de deux solutions simples comprend donc deux phases :

1<sup>o</sup> L'étude de mélanges de deux solutions équimoléculaires qui fixera la formation des complexes ;

2<sup>o</sup> L'étude de mélanges de deux solutions non-équimoléculaires qui déterminera leur stabilité.

Dans les deux cas, les conclusions doivent être confirmées, soit en étudiant simultanément les variations du pH des solutions et en comparant les graphiques obtenus, soit en isolant à l'état de pureté les composés définis prévus par les courbes.

- 
- (1) ARAGO. *Mém. Inst.*, **12**, 1811, p. 93.
  - (2) BIOT. *Ann. de Chim. et Phys.*, **4**, 1815, p. 90 ; *Mém. Acad. Sciences*, **2**, 1818, p. 41 ; **13**, 1831, p. 39.
  - 3) BIOT. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, **59**, 1860, p. 229.
  - (4) PASTEUR. *Ann. de Chim. et de Phys.*, **59**, p. 244.
  - (5) GERNEZ. *J. de Physique*, 2<sup>e</sup> série, **6**, p. 383.
  - (6) AIGNAN. *Thèse de Sciences*, Paris, 1893.
  - (7) SCHOEUFER. *Zeitschrift f. Physik. Chem.*, **72**, p. 513.
  - (8) GROSSMANN et POETTER. *Ber.*, **38**, p. 3874 ; *Z. f. Physik. Chem.*, **56**, p. 577.
  - (9) P. JOB. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1928, 113 ; *C. R.*, **180**, 1925, p. 928 ;  
Ouvrage de JOB, Collection LANGEVIN, PERRIN, URBAIN, Doin et C<sup>ie</sup>,  
éditeur, 1926.

## **BUT ET DIVISION DÈ CE TRAVAIL**

---

Appliquant les deux méthodes précédentes, nous avons cherché à déterminer la constitution des complexes que peuvent former l'acide saccharique et l'acide gluconique avec divers métaux.

Partant des résultats déjà acquis dans ce domaine avec les acides-alcools plus simples : l'acide malique et l'acide tartrique, notre but a été de voir comment la constitution des complexes se trouvait modifiée du fait de l'augmentation du nombre des fonctions alcools du composé actif. Pour bien mettre en évidence l'influence de la nature du métal, chaque groupe de la classification de MENDELEIEFF a été étudié dans une partie distincte.

Cette étude est précédée d'un historique de la préparation des acides saccharique et gluconique et de la description du mode opératoire que nous avons utilisé pour obtenir ces composés actifs.

Les mesures ont été faites à l'aide d'un polarimètre Jobin et Yvon muni d'un monochromateur Bruhat éclairé avec une lampe à mercure en quartz. Chaque fois que nous avons pu, nous avons pris les rotations pour les raies jaunes ( $\lambda_1 = 0^{\mu},5790$ ,  $\lambda_2 = 0^{\mu},5769$ ) non dissociées, verte ( $\lambda_v = 0^{\mu},5461$ ) et indigo ( $\lambda_i = 0^{\mu},4358$ ) du mercure, de manière à déterminer la dispersion rotatoire de la solution.

La température de la chambre noire a été maintenue à 18° C. (à 1° près), le réglage étant réalisé par un radiateur et un ventilateur.

---

## CHAPITRE PREMIER

### Préparation de l'acide saccharique.

---

#### HISTORIQUE.

Depuis 1833, de nombreux travaux ont été publiés sur la préparation de l'acide saccharique et de ses sels, mais aucun mémoire ne fournit sur ce point un mode opératoire bien précis.

Nous avons jugé utile d'adoindre à des recherches polarimétriques portant sur des complexes de cet acide, une étude chimique ayant particulièrement pour but la mise au point de sa préparation avec un bon rendement.

Dans un mémoire présenté à l'Académie des Sciences sur les constitution des gommes, GUÉRIN-VARRY (10) déclarait que l'acide malique tiré des végétaux est absolument différent du nouvel acide que SCHEELE (11) avait obtenu pour la première fois et qu'il appelait « *acide malique artificiel* » ; en outre, il conclut que l'action de l'acide nitrique sur la gomme, le sucre, dans des circonstances bien déterminées, donne naissance à un nouvel acide qui se différencie de l'acide malique par l'analyse de ses sels ; il lui a donné le nom d' « *acide oxalhydrique* » et sa formule correspond à celle de l'acide tartrique moins une molécule d'eau.

A la suite de cette découverte, ERDMANN (12) d'après l'analyse d'un sel de plomb, prétendait que cet acide était une variété d'acide tartrique trouvé par BRACONNOT (13) et appelé par FRÉMY (14) acide métatartrique ; ce dernier existe en réalité à l'état libre et se transforme en acide tartrique ordinaire sous l'action de l'eau ; comme les acides tartrique et oxalhydrique ont la propriété de donner chacun avec la potasse, un sel acide difficilement soluble dans l'eau, ERDMANN (12) et LIEBIG (15) les ont déclarés identiques.

Plus tard, HESS (16) attribue à « *l'acide supposé exempt d'eau* » la constitution  $C^6H^4O^7$  d'où l'on a conclu à son isomérie avec l'acide mucique.

Ces recherches ne faisant pas complètement la lumière en ce qui

concerne la constitution chimique des sels, l'étude a été reprise par THAULOW (17). Comme les auteurs précédents, il obtient le même acide, qui fut appelé plus tard par DOBEREINER (18), « *acide saccharique* ».

Il oxyde, soit le glucose, soit l'amidon, par l'acide nitrique, sans attacher une attention spéciale à la concentration des corps réagissants, il s'est proposé de déterminer si, l'acide oxalique mis à part, d'autres acides que l'acide saccharique pouvaient se former dans les mêmes circonstances. Il faisait agir, sur la solution de glucose, l'acide nitrique dilué en portant la liqueur à l'ébullition ; la solution obtenue était neutralisée à l'aide de carbonate de calcium.

Il remarque que, suivant qu'il part du saccharate acide ou du saccharate neutre de potassium pour préparer un autre saccharate métallique, celui de plomb par exemple, il obtient un sel de composition et de propriétés différentes. C'est pour lui la raison pour laquelle ERDMANN (12) avait obtenu des sels mono-, di-, tri- et même pentaplombiques.

HESSE montre, par la suite, que l'acide saccharique ne peut être pentabasique et qu'on ne peut régénérer le saccharate acide de potassium quand on fait passer de l'hydrogène sulfuré sur le sel de plomb comme THAULOW (17) l'avait indiqué.

Plus tard, HEINTZ (19), élève de ROSE, prépare l'acide saccharique par l'action de trois parties d'acide nitrique de densité comprise entre 1,15 et 1,30, sur une partie de glucose en évitant une température élevée, dans le but de réduire au minimum la production d'acide oxalique. En neutralisant par le carbonate de potassium les acides formés et détruisant l'excès de ce sel par l'acide acétique en quantité suffisante pour qu'on en perçoive l'odeur, il réalisait ensuite la cristallisation, d'ailleurs facile, du saccharate acide de potassium ainsi formé. Une nouvelle cristallisation lui fournissait un sel blanc et pur.

Il conseille de passer par le sel de cadmium pour l'obtention de l'acide saccharique, le plomb donnant, d'après lui, des sels doubles de constitutions compliquées ; il déconseille, d'autre part, l'emploi du sel de baryum comme intermédiaire, une très faible dose d'acide sulfurique dans la régénération noircissant la solution d'acide saccharique lors des évaporations ultérieures.

En traitant le sel de cadmium par l'hydrogène sulfuré en vue d'arriver finalement à l'acide cristallisé, il a obtenu une solution qui, par

évaporation et dessication dans le vide sulfurique, lui a fourni une masse cassante ; celle-ci exposée à l'air s'emparait très rapidement de l'humidité et redevenait sirupeuse.

A l'aide de cet acide il a préparé les sels des différents métaux.

Un travail méthodique a été enfin exécuté par SOUST et TOLLENS (20) en vue de comparer les propriétés de l'acide saccharique avec celles de ses isomères : l'acide isosaccharique, obtenu par TIEMANN et HAARMANN (21) par oxydation de la glucosamine, et l'acide métasaccharique de KILIANI (22) produit l'oxydation de l'acide arabinose-carbonique.

Parmi les différents hydrates de carbone susceptibles d'être oxydés par l'acide nitrique en donnant l'acide saccharique, SOUST et TOLLENS ont donné la préférence à l'amidon, facile à obtenir et bon marché.

Les recherches de ces auteurs, notamment en ce qui concerne le mode de préparation, présentent une grande ressemblance avec celles de HEINTZ (19) ; leur étude apporte néanmoins des précisions assez utiles.

La préparation de cet acide se fait beaucoup mieux si l'on a recours à la décomposition du sel d'argent par l'acide chlorhydrique ; ils ont réussi à obtenir l'acide sous forme de cristaux ; séchés sur plaque poreuse à la température ambiante, ces cristaux perdent de l'eau et se transforment en la lactone correspondante.

Cette lactone ( $F = 129^{\circ}$ - $130^{\circ}$ ) est mise en évidence par dosage acidimétrique ; la quantité d'alcali équivalent est cependant trouvée un peu forte, la dissolution de la lactone dans l'eau donnant lieu à l'ouverture de la chaîne lactonique et au passage à l'état d'acide dibasique.

La perte progressive d'eau distingue ainsi l'acide saccharique de l'acide mucique et de l'acide isosaccharique dont on ne connaissait pas les lactones.

Les cristaux incolores de la lactone saccharique ont l'aspect d'aiguilles, mais apparaissent au microscope comme constitués de petites feuilles minces formant des triangles presque rectangles dont l'angle droit est généralement tronqué.

Ces deux auteurs admettent comme HEINTZ (19) qu'une nouvelle diminution du poids par dessication plus poussée provoque une caramelisation de la substance ; la masse prend une couleur de plus en plus foncée ; séchée et refroidie, elle forme une masse cassante, transparente, ayant une réaction très acide et réduisant la liqueur

de Fehling (analogie avec la double lactone de l'acide méta-saccharique).

Ils admettent d'autre part que l'acide saccharique peut former avec un métal monovalent M trois types de sels :

1<sup>o</sup> Sels acides d'acide dibasique C<sup>6</sup>H<sup>9</sup>O<sup>8</sup>M.

2<sup>o</sup> Sels neutres de la lactone monobasique C<sup>6</sup>H<sup>7</sup>O<sup>7</sup>M.

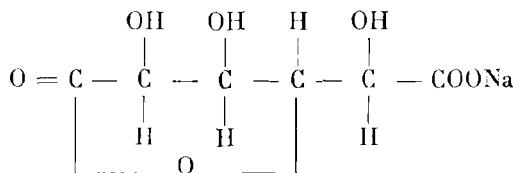
3<sup>o</sup> Sels neutres d'acide dibasique C<sup>6</sup>H<sup>8</sup>O<sup>8</sup>M<sup>2</sup>.

Dans presque tous les cas, c'est le sel acide de l'acide dibasique C<sup>6</sup>H<sup>9</sup>O<sup>8</sup>M qui peut se former, soit à l'état amorphe, soit avec des molécules d'eau.

D'autres auteurs ont essayé d'obtenir cet acide par oxydation du glucose en présence d'un autre agent : ainsi L. GRAF et E. JACOBY (23) considèrent que le mélange sulfo-nitrique oxyde le glucose et donne de l'acide saccharique.

DIAMALT (24) l'obtient en présence d'un oxydant et d'un catalyseur finement divisé tel que molybdène et platine.

KILIANI (25), en oxydant le glucose ou d'autres hydrates de carbone avec l'acide nitrique en présence d'acétate de sodium, prépare un sel anhydre, non réducteur vis-à-vis de la liqueur de Fehling. L'analyse de ce sel cristallisé l'a conduit à la monolactone du saccharate acide de sodium de formule :



qui s'ouvre plus facilement que son homologue monopotassique.

K. GARTER (26) a trouvé de l'acide saccharique sous forme de son sel de magnésium : C<sup>6</sup>H<sup>8</sup>O<sup>8</sup>Mg, 3H<sup>2</sup>O dans le latex de *Ficus elastica*.

Une solution de glucose, acidulée par l'acide sulfurique et soumise à l'électrolyse avec l'anode constituée par un serpentin en plomb, a conduit LOEB (27) à préparer de l'acide saccharique.

GANS et TOLLENS (28) signalent que le dextrose, ou tout autre hydrate de carbone capable de donner du dextrose, traité par l'acide nitrique ( $d = 1,15$ ) produit de l'acide saccharique, tandis que le lévulose, le galactose et le sorbose n'en donnent pas.

FÄBER et TOLLENS (29) traitent l'oxycellulose du coton par le

brome et le carbobonate de calcium ; dans le filtrat, ils trouvent de l'acide saccharique sous forme de saccharate de calcium :  $C_6H_{10}O_8Ca, H_2O$ .

Signalons enfin l'oxydation de l'acide nucléique en présence d'hydrate de baryte (30), de l'évervine par l'acide nitrique (31) et d'autres de moindre importance.

Parmi toutes ces méthodes nous avons donné la préférence à l'oxydation du glucose par l'acide nitrique ; tout en utilisant le mode opératoire indiqué par les auteurs précédents, calqué particulièrement sur celui de FISCHER (32) nous lui avons apporté cependant certaines précisions permettant d'obtenir un corps rigoureusement pur avec un rendement supérieur.

#### MODE OPÉRATOIRE.

Si les acides tartrique et malique existent à l'état pur dans le commerce, il n'en est pas de même pour l'acide saccharique qui est un produit de laboratoire.

La première tâche qui nous incombait était donc la préparation d'une quantité suffisante de ce corps dans un état de pureté aussi parfait que l'exigent les mesures polarimétriques.

Les auteurs cités plus haut et plus récemment FISCHER (32) ont décrit une méthode d'obtention, mais sans justifier les conditions du mode opératoire. Nous avons jugé utile de chercher quels sont les facteurs de la diminution du rendement lors de l'attaque du glucose par l'acide nitrique.

Notons que l'action d'une solution d'acide nitrique à différentes densités sur l'amidon nous a donné, après neutralisation par le carbonate de potassium, une masse complètement insoluble, souillant le saccharate acide de potassium formé et de propriété assez curieuse : alors qu'elle est soluble dans la potasse à froid, elle reprécipite à chaud. Nous n'avons pas pu tirer une conclusion nette des analyses effectuées sur ce corps.

Plusieurs opérations faites sur le glucose pur du Codex nous ont permis de constater que l'influence de la température et celle de la concentration des constituants du mélange (glucose et acide nitrique) sont prépondérantes. Une élévation de température contribue à scinder la molécule, surtout si la concentration en acide nitrique n'a pas été judicieusement choisie : d'après les manipulations que nous avons faites, nous pouvons affirmer que le rendement en acide

saccharique est favorisé par l'emploi d'une liqueur oxydante dont la densité ne dépasse pas 1,14 ; pour une concentration plus forte en acide nitrique, la molécule s'oxyde davantage et il se forme de plus en plus d'acide oxalique. Il est à remarquer qu'une telle densité sera seulement dans le cas du glucose ; pour réussir à oxyder la totalité de l'amidon, il faut avoir recours à une solution plus concentrée en acide nitrique ( $d = 1,16$  environ).

Signalons enfin qu'une agitation continue de la solution accélère notablement le départ des vapeurs nitreuses et se montre très influente.

En tenant compte de ces observations maintes fois répétées, nous avons adopté la technique suivante, voisine de celle de FISCHER.

On dissout 500 grammes de glucose dans un litre d'acide nitrique,  $d = 1,14$  ; il se forme immédiatement une liqueur jaune pâle (dans le cas d'amidon, une masse laiteuse devenant claire par chauffage).

On porte cette solution au bain-marie bouillant, jusqu'à ce qu'il s'en dégage des vapeurs rutilantes ; on abaisse alors la température vers  $55^\circ$  à  $60^\circ$  tout en agitant vigoureusement et constamment.

Lorsque le volume est réduit à un demi-litre environ, on ajoute de nouveau, à la solution, un demi-litre de la liqueur nitrique, précédemment préparée et on opère une nouvelle concentration jusqu'à réduction du volume à un demi-litre environ.

Si la liqueur de Fehling n'est pas réduite par cette solution sirupeuse, l'oxydation est terminée ; sinon, on doit ajouter encore de la solution oxydante, pour transformer intégralement le glucose restant ou l'acide gluconique formé intermédiairement, en acide saccharique.

Cet examen qualitatif à l'aide de la liqueur de Fehling est nécessaire, car il permet, d'une part d'éviter une nouvelle addition d'acide nitrique et d'autre part, la prolongation du chauffage si nuisible à l'acide saccharique.

La solution légèrement sirupeuse, ayant une teinte à peine brûnâtre, est neutralisée par du carbonate de potassium jusqu'au passage au rouge sang, (l'étude de ce changement de couleur n'a pas abouti à un résultat, susceptible de nous orienter dans l'élucidation de sa cause.)

L'excès de carbonate de potassium est détruit par de l'acide acétique concentré introduit jusqu'à odeur acétique perceptible : la deuxième fonction acide de l'acide saccharique est plus forte que celles

de l'acide carbonique et moins forte que celle de l'acide acétique ; du reste, la cristallisation du saccharate acide de potassium se fait plus facilement en milieu légèrement acétique.

Il faut avoir soin de ne pas trop diluer la solution, la chaleur lors d'une concentration ultérieure la rougissant davantage et entraînant inévitablement une diminution appréciable du rendement. Aussi avons-nous préféré les additions de carbonate de potassium en poudre ou en solution très concentrée, et l'acide acétique exempt d'eau ou bien mieux encore, l'emploi d'une solution sursaturée d'acétate de potassium.

On évapore en agitant continuellement, afin de favoriser le dégagement du gaz carbonique (dans le cas de carbonate de potassium) et on cesse de concentrer quand le volume de la liqueur atteint environ un demi-litre. En mettant le liquide dans un endroit frais et en remuant de temps en temps, on obtient au bout de quelques heures, des cristaux de saccharate acide de potassium sans avoir besoin d'amorcer la cristallisation.

Les cristaux, légèrement colorés par suite de leur présence dans les eaux-mères rouges, sont filtrés, lavés avec de l'eau refroidie, puis redissous dans le minimum d'eau chaude pour être soumis à une nouvelle cristallisation ; le traitement au noir animal n'est plus indispensable, les nouveaux cristaux étant blancs brillants et d'une pureté presque rigoureuse ainsi que l'indiquent les trois analyses suivantes :

	TROUVÉ POUR 100			CALCULÉ POUR 100
	1	2	3	
C	29,06	29,00	29,03	29,07
K	15,67	15,70	15,67	15,72

Ce mode opératoire nous a conduit à veiller avec soin à ce que la concentration ne soit pas trop poussée et à additionner en plusieurs temps la liqueur oxydante pour mieux surveiller la fin de la réaction et le changement de couleur qui se produit : nous avons arrêté l'évaporation quand le liquide exempt du glucose prenait une teinte paille, ce qui évite le traitement par le noir animal et une diminution de rendement.

Le rendement en produit pur, obtenu du premier jet est de 40 à 45 % environ ; mais les eaux-mères peuvent encore fournir par un traitement ultérieur, une quantité presque égale au quart de la précédente en produit moins pur.

Ce sel, fraîchement préparé, est soluble dans l'eau à 50° et beaucoup moins dans l'eau froide ; cependant le degré de solubilité change avec le temps, de sorte que la dissolution d'une même quantité doit se faire à une dilution plus grande et à une température plus élevée.

Ce fait est particulièrement confirmé par l'étude polarimétrique des complexes dans le cas des cristaux frais et dans celui des produits conservés depuis trois mois : pour une même quantité d'un sel de métal, prise en proportion équimoléculaire avec du saccharate acide de potassium frais, nous obtenons un pouvoir rotatoire spécifique différent de celui observé à partir du produit ancien. D'autre part, la neutralisation de la deuxième fonction acide par la potasse titrée nous a conduit à conclure que ce sel s'est transformé, avec le temps, en sa lactone.

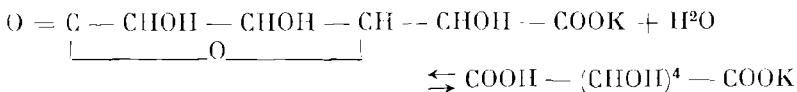
Cette chaîne lactonique ne s'ouvre que si on met ces cristaux dans de l'eau chaude vers 70° ; à une température plus basse, il s'établit un équilibre, entre le saccharate acide de potassium et sa lactone, au sein de la solution.

KILIANI (33) a constaté dans les mêmes conditions que la monolactone du saccharate acide de sodium se cristallise mieux et que la chaîne lactonique s'ouvre facilement.

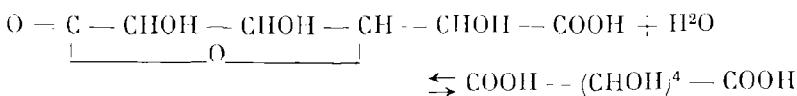
La même propriété existe pour la monolactone de l'acide saccharique, trouvée pour la première fois par SOHST et TOLLENS (20).

Récemment, K. REHORST (34) prétendait avoir fait cristalliser l'acide saccharique en ajoutant à la solution aqueuse de l'acide libre, un alcool à point d'ébullition élevé, tel que l'alcool butylique ou isobutylique mélangé avec de l'alcool amylique ; par évaporation du mélange, il distille d'abord l'eau, et l'acide se dépose sous forme cristalline.

Les schémas ci-après rendent compte de la façon dont la dissolution de l'acide cristallisé ou de la monolactone du saccharate acide de potassium donnent naissance à un équilibre entre un acide ou un sel libre et sa lactone.



et d'après SOHST et TOLLENS :



La solution d'acide saccharique fait tourner le plan de polarisation à droite ; fraîchement préparée, elle présente un pouvoir rotatoire :  $(\alpha)_D = 9,13^\circ$ , mais elle se lactonise avec le temps et la valeur du pouvoir rotatoire tend vers une limite :  $(\alpha) = 22,60^\circ$ .

Cette aptitude à se lactoniser nous a amené à utiliser couramment du saccharate acide de potassium fraîchement préparé.

A l'aide de ce sel nous avons pu reproduire les saccharates des autres métaux. Les analyses des cristaux recueillis fournissent des compositions conformes à celles indiquées par SOHST et TOLLENS (20) ; le sel anhydre de baryum  $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_8$  cité par HEINTZ (19) n'a pu être retrouvé.

Pour les métaux, tels que fer, aluminium, chrome, nickel et cobalt, les sels neutres sont incristallisables, ou bien ne peuvent se former, parce que ces métaux possèdent la propriété de donner des complexes comme nous le verrons plus loin.

#### SACCHARATE MERCUREUX.

Bien des auteurs ont étudié les différents sels de l'acide saccharique, mais aucun d'entre eux n'a pensé à préparer le sel mercureux.

On sait depuis longtemps que l'acide monobasique dérivant du glucose, l'acide gluconique, forme un sel mercureux bien cristallisé ; nous nous sommes demandés si l'acide saccharique est, lui aussi, capable de fournir un sel mercureux cristallisable et dans l'affirmative, si nous ne pourrions pas l'utiliser à la préparation de l'acide saccharique.

Nous avons ajouté à 10 grammes de saccharate acide de potassium, dissous dans l'eau chaude, la quantité nécessaire de nitrate mercureux préalablement pesé ; il se forme immédiatement un précipité blanc, légèrement brillant qui, après séparation par filtration, lavage complet dans l'eau froide où il est insoluble, puis dessiccation dans le vide sulfurique, peut être soumis à l'analyse. On ne peut avoir recours à une nouvelle cristallisation, car la solubilité du saccharate mercureux dans l'eau bouillante n'est que légèrement supérieure à celle du chlorure mercureux.

Les cristaux lavés à fond sont d'abord soumis au vide sulfurique ; nous avons constaté qu'au bout de 12 jours, à la température moyenne de  $16^\circ \text{ C.}$ , toute l'eau d'imprégnation était partie. La dessiccation est rendue parfaite dans l'étuve à vide où l'on élève la température

jusqu'à 60° C. environ. Nous avons vérifié que le poids de la substance ne change plus, même après un temps très long ; une température trop élevée risquerait de provoquer le noircissement de la substance par destruction superficielle.

De même, l'acide saccharique, préparé à partir d'un de ses sels, est traité par l'oxydule de mercure à froid ; le résultat obtenu est exactement le même.

Pour déterminer la composition de ce corps nous avons procédé au dosage du mercure suivant les méthodes déjà connues :

- 1<sup>o</sup> A l'état de sulfure,
- 2<sup>o</sup> A l'état de calomel.

Comme la précipitation du métal par l'hydrogène sulfuré n'est intégrale que s'il existe à l'état mercurique, il était indispensable que nous détruisions préalablement la substance par un oxydant, par exemple par un mélange sulfonitrique, afin de transformer complètement le sel mercureux en un sel mercurique ; or, ce passage n'est souvent pas facile, la carbonisation de la substance étant accompagnée de décrépitation, même quand on opère avec beaucoup de précautions ; d'où une perte inévitable en mercure, d'autant plus que ce dernier se sublime lorsqu'on élève la température pour chasser les vapeurs nitreuses et l'anhydride sulfurique.

Nous avons donc adopté le dosage sous forme de calomel, c'est-à-dire eu recours à la double décomposition du saccharate mercureux avec un chlorure soluble ou de l'acide chlorhydrique.

Ainsi 1,033 gr. de la substance, traités par l'acide chlorhydrique à froid et chauffés ensuite légèrement, nous ont donné un précipité blanc cristallin qui, lavé à fond à l'eau, puis à l'alcool et séché finalement à l'étuve, pèse 0,803 gramme.

TROUVÉ POUR 100 CALCULÉ POUR LE SACCHARATE MERCUREUX

Hg	65,80	65,90
	65,85	

Ce sel mercureux de l'acide saccharique mis en suspension dans l'eau bouillante et traité par un courant rapide et continu d'hydrogène sulfuré est transformé en acide saccharique avec mise en liberté du sulfure de mercure qu'on sépare par filtration.

La solution fortement diluée est soumise à l'ébullition prolongée pour chasser l'hydrogène sulfuré et l'on a finalement une liqueur acide qu'on titre à l'aide d'une base.

Ainsi le passage du sel mercureux à l'acide peut se faire aussi bien par l'addition d'un chlorure soluble que par l'action de l'hydrogène sulfuré.

L'emploi du sel mercureux de l'acide saccharique a l'avantage d'éviter l'action de l'acide sulfurique qui provoque une destruction partielle de l'acide.

Ce sel de formule  $C_6H_8O_8Hg^2$  est complètement insoluble dans l'eau froide, très légèrement dans l'eau chaude et se présente sous un aspect amorphe, sans eau de cristallisation. Mis en étuve, il se détruit vers 90° C. en devenant grisâtre, de l'oxydule de mercure couvrant alors nettement la surface de la substance.

- 
- (10) GUÉRIN-VARRY. *Ann. de Chim. et de Phys.*, **52**, 1833, p. 318.  
(11) SCHEELE. Voir GUÉRIN-VARRY.  
(12) ERDMANN. *Annalen der Chemie*, **21**, 1837, p. 3.  
(13) BRACONNOT. Voir THAULOW.  
(14) FRÉMY. Voir THAULOW.  
(15) LIEBIG. *Annalen der Chem.*, **113**, 1860, p. 5 ; **205**, 1880, p. 182.  
(16) HESS. *Annalen der Chem.*, **26**, 1838, p. 1.  
(17) THAULOW. *Annalen der Chem.*, **27**, 1838, p. 113.  
(18) DOEBEREINER. *Annalen*, **21**, p. 1 (Voir Erdmann).  
(19) HEINTZ. *Annalen der Chem.*, **51**, 1844, p. 117 ; — *Annalen der Physik*, **61**, 1844, 315 ; **111**, 1860, pp. 165 et 291 ; **105**, p. 211 ; **106**, p. 102 ; *J.*, 1858, p. 251 ; *J.*, 1859, p. 291 ; *J.* 1860, p. 260.  
(20) SOHST et TOLLENS. *Annalen der Chem.*, **245**, 1888, p. 1.  
(21) TIEMANN et HAARMANN. *D. Ch. G.*, **21**, p. 2148.  
(22) KILIANI. *Ber.*, **20**, p. 239.  
(23) GRAF I. et E. JACOBY. *Chem. Abst.*, **1923**, p. 3190.  
(24) DIAMALT. *Chem. Abst.*, **1917**, p. 3278.  
(25) KILIANI. *Ber.*, **56**, 1923, p. 2016 ; **58**, 1925, p. 2362.  
(26) K. GORTER. *R. Tr. Ch. Pays-Bas*, **31**, 1912, pp. 281-286.  
(27) LOEB. *Biochem. Zeit.*, **17**, 1909, pp. 132-144.  
(28) GANS et TOLLENS. *D. Ch. G.*, **21**, p. 2148.  
(29) FABER et TOLLENS. *D. Ch. G.*, **32**, 1899, pp. 2589-2601.  
(30) L. ALBERG. *Arch. f. Exp. Pathol.*, **51**, 1905, p. 239.  
(31) MÜLLER. *Zeit. Physikt. Chem.*, **20**, 1905, p. 7 ; **45**, pp. 265-298.  
(32) FIDCHER. *Ber.*, **23**, p. 2623 ; — *Guide de Préparations Organiques*, par H. DECKER et G. DUNANT, édition Gauthier-Villars, Paris 1907.  
(33) KILIANI. *Ber.*, **56**, 1923, p. 2016-2024.  
(34) REHORST K. *D. Ch. G.*, **61**, 1928, p. 163 ; **63**, 1930, p. 2279.

## CHAPITRE II

### Préparation de l'acide gluconique.

---

#### HISTORIQUE.

Depuis que l'emploi de cet acide s'est développé en thérapeutique, les chimistes ont essayé de mettre au point un procédé semi-industriel pour sa préparation.

Le sel de calcium est employé depuis quelques années dans le traitement de la tuberculose et du cancer (35), en injection intramusculaire ; le sel de magnésium a une action anti-anaphylactique (36).

Pour ces raisons et d'autres d'ordre scientifique, la préparation de cet acide a préoccupé les chercheurs. Certains d'entre eux, apportèrent des modifications dans les procédés d'oxydation du glucose, sans d'ailleurs pouvoir améliorer nettement le rendement en acide ; d'autres, au contraire, tâchèrent de trouver une méthode capable d'étendre son emploi à l'industrie.

Nous décrirons uniquement comment s'obtenait cet acide par oxydation des hydrates de carbone à l'aide d'un agent minéral, sans mentionner les procédés électrolytiques et biochimiques plus récemment trouvés.

En 1862, BARTH et HASSIWETZ (37) ont décrit un nouvel acide qu'ils avaient obtenu par l'action du brome et de l'oxyde d'argent sur le lactose et l'ont appelé « acide gluconique ».

Se basant sur ce mode d'oxydation, plusieurs auteurs après eux essayèrent de le préparer, soit par l'action du chlore sur la solution d'un sucre, soit par l'action du brome sur des hydrates de carbone.

HASSIWETZ et HABERMANN (38) l'ont obtenu en attaquant le d-glucose, ou sucre à canne, par le chlore ou le brome (39-40). L'oxydation du d-glucose par l'iode en solution dans le borax (41), du maltose (42), de la dextrine (43), du glycogène (44-45) par le brome a fait l'objet de nombreuses publications. Ajoutons l'oxydation du d-glucose, du d-mannose, ou du d-fructose par l'hydroxyde de cuivre en présence de soude (46-47), celle à chaud d'une solution de d-glucose

par l'oxyde rouge de mercure en présence d'eau de baryte (48) et celle du d-glucose par le ferricyanure de potassium (49); on pourrait en citer d'autres de moindre importance.

Ces méthodes ne donnant pas satisfaction, FISCHER (50), KILIANI (39) et KLEEMAN (51) ont repris la suite des travaux effectués précédemment et admis que l'action de deux parties de brome sur une partie de glucose à froid, avec agitation continue et au bout de quelques jours donne naissance à l'acide gluconique.

Ce procédé amélioré plus tard par FISCHER (52) a été considéré comme le seul pouvant fournir de l'acide pur. Cet auteur chassait l'excès de brome par ébullition et puis neutralisait la solution par le carbonate de plomb; il se formait du gluconate de plomb soluble à chaud qu'il séparait par filtration du carbonate de plomb en excès.

La liqueur, après décomposition du gluconate par l'hydrogène sulfuré et filtration, est soumise à une ébullition prolongée qui chasse l'excès d'hydrogène sulfuré, et finalement neutralisée par du carbonate de calcium; on filtre et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Après 24 heures de repos, le gluconate de calcium se dépose sous forme de cristaux blancs que l'on soumet à une cristallisation.

Cette méthode présente des inconvénients d'ordre technique:

a) L'attaque du glucose par l'eau de brome (ou l'eau de chlore) exige un temps très long et est incommodé en raison des propriétés nocives de ces gaz.

b) L'acide bromhydrique formé ne peut être éliminé, car la neutralisation de cet acide par le carbonate de plomb donne à chaud du bromure de plomb, mélangé au gluconate de plomb qui a pris naissance; ce dernier soluble à chaud est donc toujours souillé de bromure de plomb qui est un peu soluble; d'où non élimination intégrale du brome.

c) Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans le filtrat, on obtient, à côté de l'acide gluconique, de l'acide bromhydrique; ce dernier, à chaud détruit l'acide actif libéré comme NIEBEL (53) l'a signalé; d'autre part, la neutralisation par le carbonate de calcium donne du bromure de calcium qui rend impure la solution de gluconate de calcium.

d) Tous les sels de l'acide gluconique, sauf le sel mercureux, ont une tendance marquée à la sursaturation et la cristallisation, même amorcée, demande beaucoup de temps.

e) Les sels obtenus se cristallisent différemment, donnant, suivant le cas, un sel anhydre ou un sel hydraté, ou bien même des sels de compositions variées comme  $C^6H^{10}O^7Ca$  décrit par HASSIWETZ (37) et  $(C^6H^{11}O^7)^2Ca$  cité par KILIANI (39).

En raison de ces faits, les auteurs ont cherché à améliorer cette méthode, tout au moins partiellement ; jusqu'à présent deux modifications ont été envisagées :

1<sup>o</sup> Maurice PICHON (54) propose, dans l'oxydation du glucose par le brome, d'éliminer l'excès de celui-ci par un courant d'air et d'oxyder ensuite l'acide bromhydrique formé par l'eau oxygénée à 5 % ; l'acide gluconique est traité, après cette opération, comme précédemment par le carbonate de calcium.

Bien que supprimant la majeure partie des opérations à effectuer dans le procédé de FISCHER, ce mode opératoire présente à son tour des inconvénients : l'emploi d'un assez grand volume d'eau oxygénée, la destruction en partie de l'acide gluconique et la cristallisation de ce dernier sous forme de son sel de calcium.

2<sup>o</sup> A. LING et D. NANJI (55) admettent que lorsqu'on oxyde le glucose par le brome, la vitesse de la réaction décroît par suite de la diminution de la concentration en brome et l'accumulation de l'acide bromhydrique.

Ils proposent d'ajouter à une solution de 20 % de glucose contenant du bromure de calcium, 0,025 % de nitrate de cobalt destiné à servir de catalyseur.

Otto RUFF (56) conclut à son tour que la quantité de brome nécessaire à l'oxydation du d-glucose est voisine de la quantité théorique et que c'est dans ces conditions qu'on a un rendement meilleur en acide pur.

D'autres méthodes d'oxydation (57-58-59-60-61-62) ont été pratiquées, mais peu intéressantes, leur rendement étant minime.

Nous avons donc été obligé d'avoir recours à l'ancienne méthode d'oxydation par l'oxyde jaune de mercure qu'HEFFTER (63) préconisait : après avoir maintenu à chaud une solution de 10 % de glucose en présence d'oxyde jaune de mercure, il réussit à faire cristalliser un sel bien blanc, dont l'analyse correspond à la composition :  $(C^6H^{11}O^7)^2Hg^2$ .

A. BLANCHETIÈRE (64), en répétant l'expérience d'HEFFTER, n'a pas retrouvé les faits signalés par ce dernier ; en opérant jusqu'à ce que la solution ne réduise plus la liqueur de Fehling, il n'a pas pu

mettre en évidence une combinaison de mercure dans la solution. La solution acide obtenue, neutralisée par du carbonate de calcium, lui a donné du gluconate de calcium.

Léonce BERT (65), à la suite de cette assertion, reprend le travail d'HEFFTER, dans les mêmes conditions que lui et conclut définitivement que l'état de l'oxyde jaune de mercure joue un rôle prépondérant lors de cette oxydation et que, suivant qu'on emploie de l'oxyde fraîchement préparé ou ancien, on obtient respectivement du gluconate mercureux ou de l'acide gluconique à l'état libre.

En plus d'une confirmation relative à ce mode d'oxydation, nous avons cherché, d'autre part, dans quelles conditions nous pourrions augmenter le rendement.

Opérant de la même façon qu'HEFFTER et Léonce BERT, nous avons constaté que la totalité du glucose était transformée en gluconate mercureux, mais la quantité d'oxyde jaune introduite était légèrement insuffisante ; il est probable que ce dernier fait, soit en corrélation avec la vivacité des réactions à cette température.

Le mode opératoire que nous avons adopté est le suivant :

Dans un ballon de 500 cc., muni d'un réfrigérant, on verse une solution de glucose contenant 20 à 25 grammes de ce corps dans 200 cc. d'eau, avec de l'oxyde jaune de mercure mis en suspension dans l'eau ; nous chauffons progressivement pour atteindre la température de 70° à 75° C.

Quand la masse commence à gonfler, nous abaissons la température et la maintenons à 45°-50°. La petite quantité de gluconate mercureux formé catalyse la réaction, de sorte que, si on n'abaissait pas la température, le ballon se remplirait de bulles qui monteraient aussitôt dans le réfrigérant.

Nous agitons très fréquemment et quand la solution devient grise, nous ajoutons de nouveau de l'oxyde, jusqu'à ce que, après la dernière addition de cet oxyde, la liqueur de Felhing ne soit plus réduite par une prise d'essai débarrassée de son mercure par l'hydrogène sulfuré.

La solution, se trouvant en présence de mercure, d'oxydule de mercure et d'oxyde jaune de mercure mis en excès, est filtrée ; on obtient une liqueur jaune paille qu'on soumet à une évaporation jusqu'à un volume de 100 cc. environ. On laisse séjourner dans un endroit frais, le gluconate mercureux se déposant sous forme de cristaux blancs et brillants ; une nouvelle cristallisation n'a pas été

indispensable, l'analyse des cristaux séchés à l'étuve donnant comme composition exactement celle du gluconate mercureux :

TROUVÉ	CALCULÉ POUR $(C^6H^{11}O^7)Hg^2$
Hg. %      50,38	50,64

HEFFTER soumettait la solution de ce sel à l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré et quand tout l'acide était libéré, séparait par filtration le sulfure de mercure formé ; il faisait bouillir le filtrat pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré et obtenait finalement de l'acide gluconique.

Bien que l'hydrogène sulfuré et l'acide chlorhydrique se comportent de la même façon vis-à-vis de ce sel, nous avons eu recours à la double décomposition du gluconate mercureux par l'acide chlorhydrique titré ; le chlorure mercureux insoluble est séparé et nous faisons sur la liqueur un essai qualitatif en vue de savoir si la solution contient encore du mercure.

L'acide obtenu est dosé en présence de phénolphtaléine avec retour en arrière après addition d'un excès d'alcali titré ; il est en effet en équilibre avec sa lactone dont la chaîne ne s'ouvre pas facilement ; ou bien, sa solution est soumise à une dessiccation dans le vide sulfurique en présence d'un alcool à point d'ébullition élevé, pour obtenir sa lactone à l'état cristallisé.

Notons que plusieurs auteurs ont trouvé tout récemment des méthodes permettant de faire cristalliser la lactone de l'acide gluconique : par chauffage sous pression réduite, suivie d'une cristallisation dans l'alcool (66) ; par l'action d'un agent déshydratant distillable (67) ; par la neutralisation de l'acide gluconique à l'aide de bicarbonate de soude et la décomposition du gluconate de sodium formé par l'acide acétique (68) ; par distillation d'un mélange d'acide gluconique et d'éther glycolique (69) ; par une simple évaporation au bain-marie (70), (71).

Signalons enfin que HEDENBERG (72) a obtenu la lactone  $\delta$  ( $F = 150^\circ$ ) par cristallisation dans l'alcool absolu, tandis que K. REHORST (34) ajoute à la solution aqueuse de l'acide libre, un mélange d'alcool éthylique et d'alcool isobutylique et obtient, dit-il, l'acide cristallisé ( $F = 132^\circ$ ). NEFF (73) prétend faire cristalliser deux sortes de lactones : la première est une  $\gamma$ -lactone de pouvoir rotatoire moléculaire 61,9 et avec  $F = 130-135^\circ$  ; la deuxième est une  $\delta$ -lac-

tone dont le pouvoir rotatoire varie par suite de l'hydratation et pour laquelle  $F = 150^\circ\text{-}152^\circ$ .

Dans une opération bien conduite et avec les précautions que nous avons prises, le rendement atteint 75-80 % en produit pur ; d'autre part, ce procédé est avantageux, car la réaction se fait d'elle-même, la manipulation est facile et le prix de revient, en récupérant le mercure utilisé est moindre qu'avec les autres procédés d'oxydation en milieu aqueux.

Toutes les fois que nous avions besoin de cet acide chimiquement pur, nous avons eu recours à ce procédé ; les produits achetés dans le commerce sont généralement impurs et l'on ignore la nature des impuretés à en éliminer par recristallisation.

- 
- (35) SCHÜRCH. *Ch. Abst.*, 1934, p. 1773.  
BUTTURINI. *Bull. Soc. Ch. Ital. Biol. Sper.*, 1932, p. 104.  
LÉONARDO-DONATELLO. *Ch. Abst.*, 1934, p. 5882.  
WODLINGER. *Ch. Abst.*, 1934, p. 6249.  
DRYERRE et GREIG. *Ch. Abst.*, 1935, p. 7469.  
PASTERNACK R. *Ch. Abst.*, 1932, p. 3878.
- (36) DI MATTEI, etc. *Bull. Soc. Ch. ita. Biol. Sper.*, 7, 1932, p. 1.  
(37) BARTH et HÜASSIWETZ. *Annalen*, 155, 1870, p. 123.  
(38) HABERMANN. *Annalen*, 162, 1872, p. 297.  
(39) KILIANI. *Annalen*, 205, 1880, p. 182.  
(40) GRIESCHAMMER. *Annalen*, 215, 1882, p. 193.  
(41) ROMIN. *Fr.*, 36, p. 349.  
(42) HERZFELD. *Annalen*, 220, 1888, p. 347 ; — *Annalen Chem. Phar.*, 245, p. 482.  
(43) HABERMANN. *Annalen*, 162, 1872, p. 297.  
(44) NIEBEL. *H.*, 29, p. 482.  
(45) CHITTENDEN. *Annalen*, 182, 1876, p. 206  
(46) NEF. *Annalen*, 357, 1907, pp. 267, 276 et 281.  
(47) HÖNIG. *M.*, 3, p. 663.  
(48) HERZFELD. *Annalen*, 245, p. 27.  
(49) TABUGI et NICCHIOTTI. *G.*, 27, II, p. 31.  
(50) FISCHER. *Ber.*, 23, 1890, pp. 801, 2615 et 2625.  
(51) KLEEMANN. *Ber.*, 17, p. 1298.  
(52) FISCHER. *Guide de Préparation Organique*, édit., Gauthier-Villars, Paris 1907.  
(53) NIEBEL. *Z. Physik. Chem.*, 19, p. 7 ; 29, p. 482.  
(54) Maurice PICHON. *Bull. Soc. Pharmacie*, 37, 1930, p. 51.  
(55) LING et NANJI. *J. Soc. Chem. Ind.*, 14, 1922, p. 28.  
(56) Otto RUFF. *D. Ch. G.*, 32, p. 2273 ; 25, 1899, p. 9.  
(57) TEMPUS. *D. Ch. G.*, 57, 1924, pp. 787-791.  
(58) HÖNIG. *Bull. Soc. Ch.*, 38, 1923, p. 606 ; — *Ber.*, 62, 1929, p. 1434.  
(59) UPSON. *W. J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1925, pp. 3019-3024.  
(60) TANRET. *Bull. Soc. Ch.*, 27, 1903, p. 959.  
(61) URBAN et HAGGLAND. *Ber.*, 62, 1929, pp. 2046 et 437.  
(62) GOEBEL. *J. Bioch.*, 72, 1927, pp. 809-814.

- (63) HEFFTER. *Ber.*, **22**, 1889, p. 1049.
  - (64) A. BLANCHETIÈRE. *Bull. Soc. Ch.*, **33**, 1923, p. 345.
  - (65) Léonce BERT. *Bull. Soc. Ch.*, **33**, 1923, p. 733.
  - (66) NEF. *Ch. Abst.*, **1914**, p. 1741.
  - (67) PASTERNACK. *Ch. Abst.*, **1932**, p. 737.
  - (68) BRACKENBURY. *J. Am. Soc. Ch.*, **55**, 1933, p. 2512.
  - (69) PROSKOURIAKOFF. *J. Am. Soc. Ch.*, **56**, 1934, p. 996.
  - (70) FISCHER. *D. Ch. G.*, **23**, 1890, p. 2625.
  - (71) TOLLENS. *D. Ch. G.*, **23**, 1890, p. 2991.
  - (72) HEDENBERG. *J. Am. Soc. Ch.*, **37**, 1915, pp. 345-372.
  - (73) NEF. *Annalen*, **403**, 1914, pp. 204-383.
-

## PREMIÈRE PARTIE

---

### COMPLEXES DU GROUPE DE L'ANTIMOINE, DE L'ARSENIC ET DU BISMUTH

---

#### CHAPITRE PREMIER

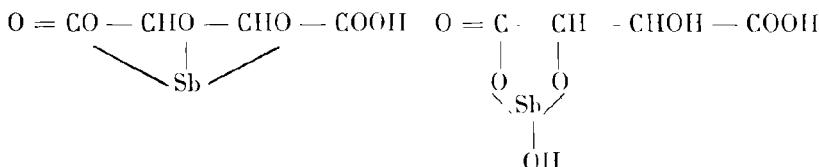
##### Émétiques antimonio-sacchariques.

---

###### PRÉLIMINAIRE.

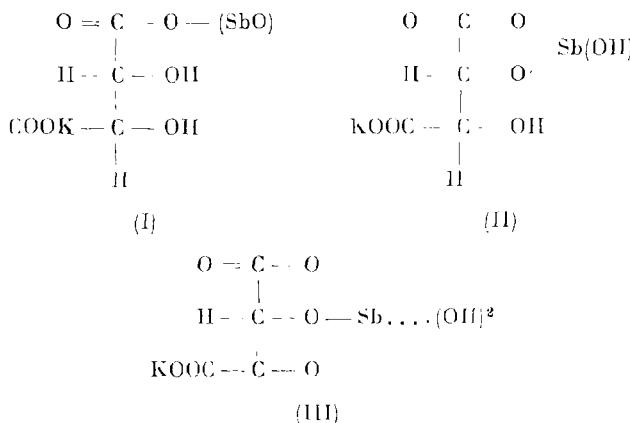
Depuis que BIOT (2) (3) et GERNEZ (5) ont reconnu que l'addition de certains sels aux composés hydroxylés actifs provoque un accroissement du pouvoir rotatoire, nombreux furent les travaux effectués, en particulier sur les acides tartrique et malique.

Les uns (74 à 78) admettaient que les émétiques de l'acide tartrique ne doivent pas être considérés comme des sels doubles, que ce sont les sels alcalins d'éthers acides de l'acide tartrique ; les autres considéraient, par l'étude du pouvoir rotatoire, que la fixation d'un oxyde métallique sur un composé polyhydroxylé est une simple réaction d'éthérification ou bien engendre un corps à la fois sel et éther de l'acide antimonieux conformément aux schémas (79 à 89).



En 1931, REIHLEN et HEZEL (88), en particulier, après avoir obtenu des sels de cations essentiellement grands tels que l' $\alpha$ -phényl-

éthyl-ammonium déduisent de leur étude cryoscopique que la formule (I) de PÉLIGOT (90) actuellement admise n'est pas correcte, les radicaux hydroxylés devant participer à la formation des complexes.

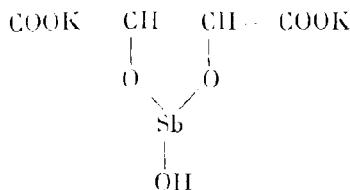


La formule (II) tient compte de cette nécessité, mais n'explique pas pourquoi les acides mésotartrique et malique ne donnent pas une combinaison antimonylée correspondant à l'émétique.

Il ne reste, d'après eux, que la formule (III) qui se différencie de celle de SCHIFF (91) par une molécule d'eau rattachée par une valence auxiliaire que peut prendre l'atome d'antimoine.

Retenant une observation de GUNTZ (92) sur l'action de la potasse sur l'émétique ordinaire, M. DARMOIS (93) par une étude polarimétrique montre que la courbe de neutralisation correspondante présente deux cassures nettes : l'une se rapporte à la formation du tartrate neutre, provenant de la décomposition de l'émétique ; l'autre met en évidence un nouveau composé lévogyre formé d'acide tartrique et de potasse, dont la stabilité dépend de la concentration.

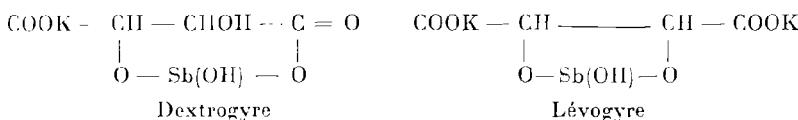
Un travail récent, plus complet et non publié entrepris par VERDURE (94), sous la direction de M. PARISELLE, au laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Lille, en vue du diplôme d'études supérieures, comble cette lacune et confirme l'existence de ce complexe lévogyre : tandis que l'émettique proprement dit est un tartrate de potassium et d'antimoyle, fortement dextrogyre, instable en milieu basique, ce composé lévogyre est stable en milieu nettement alcalin ; il renferme, lui aussi, un atome d'antimoine pour une molécule d'acide actif, mais tous les oxhydriles doivent y être salifiés ; sa formule de constitution serait donc :



Cette hypothèse est valable, car les fonctions acides de l'acide tartrique étant salifiées, l'hydroxyde d'antimoine ne peut se fixer que sur les deux autres oxhydriles de l'acide actif. Une nouvelle addition de base coupe le cycle fermé et le pouvoir rotatoire change à nouveau de signe.

Il nous semble d'après le travail de M. DARMON, complété par celui non publié de MM. PARISELLE et VERDURE, que la formule de l'émetteur doit être recherchée dans la formation d'un cycle qui change de position suivant la concentration des ions hydrogène.

Les deux formules suivantes nous en rendent compte :



Nous verrons que l'étude des complexes de l'acide saccharique apporte une confirmation frappante de l'exactitude de cette conclusion.

Comme la présence de sels alcalins, tels que les chlorures, les sulfates et les nitrates n'influe pas sensiblement sur le pouvoir rotatoire de l'acide saccharique, nous avons transformé le saccharate acide, sel de composition bien déterminée, en saccharate neutre par l'addition d'une quantité d'alcali titré, ou en acide saccharique par la dose correspondante d'acide chlorhydrique.

L'hydrolyse du trichlorure d'antimoine en solution aqueuse nous a amené à mettre ce corps en liqueur chlorhydrique. Nous avons préparé la solution contenant, par litre, 4 molécules d'acide chlorhydrique pour une molécule de trichlorure d'antimoine.

A l'aide de cette liqueur et de la solution de saccharate neutre nous avons cherché comment variait le pouvoir rotatoire spécifique apparent d'une solution renfermant des quantités variables d'acide saccharique et de trichlorure d'antimoine, lorsqu'on y ajoutait des proportions croissantes et convenables de potasse titrée.

Pour plus de facilité, dans le cours de ce travail, les formules schématiques  $\text{S}\text{aH}_2$ ,  $\text{SaKH}$ ,  $\text{SaK}^2$  et  $(\text{SbCl}_3, 4\text{HCl})$  représentent respectivement

ment l'acide saccharique, le saccharate acide, le saccharate neutre de potassium en solution et la liqueur chlorhydrique de trichlorure d'antimoine.

MESURES PRÉLIMINAIRES.

2 grammes de SaKII, soit 1/125 de molécule, sont dissous dans 8 cc. de ( $SbCl_3$ , 4HCl) ; la solution claire donne par addition progressive de potasse, un précipité qui tend à disparaître, quand nous avons ajouté 28 cc. de potasse 2N ; il reste cependant un léger louche qui empêche une mesure exacte.

Nous donnons dans le tableau (I) les valeurs  $\alpha_v$  du pouvoir rotatoire trouvées pour la raie verte du mercure, quand on augmente la dose de potasse dans la liqueur primitive. A côté de la rotation lue  $\alpha_v$  figure dans le tableau,  $\alpha_v^{50}$ , qui indique que nos mesures ont été ramenées au volume 50 cc.

TABLEAU I.

KOII (2N)	$\alpha_v$	$\alpha_v^{50}$	KOII (2N)	$\alpha_v$	$\alpha_v^{50}$
27,5	ppté	ppté	31,5	28,90	28,60
28	— 0,20	0,18	32	29,20	29,20
29	7,52	7,07	33	28,30	28,87
30	12,90	12,38	36	14,11	15,24
31	25,10	24,06	45	0,90	1,13
31,5	27,25	26,97	50	0,58	0,78

La dispersion D de cette solution est normale, car nous avons :

$$\alpha_j = 27,85, \quad \alpha_v = 32,50, \quad \alpha_i = 59,75.$$

$\alpha_j$  et  $\alpha_i$  désignant respectivement les rotations obtenues pour les raies jaune et indigo du mercure. On a :

$$D = \frac{\alpha_j}{\alpha_j} = \frac{56,80}{25,67} = 2,21.$$

Nous observons aussi le phénomène de mutarotation d'ailleurs très net.

Pour étudier et préciser en même temps la position du maximum de rotation, nous avons préparé une solution de même concentration, mais en lui ajoutant de suite, la quantité de potasse correspondant à ce maximum, soit 32 cc. ; après 24 heures, nous mesurons :

$$\alpha_j = 27,85, \quad \alpha_v = 32,50, \quad \alpha_i = 59,75.$$

A 15 cc. de cette solution, nous avons ajouté 15 cc. d'eau ; nous avons constaté que la loi de dilution de BIOT est satisfaite,  $\alpha_v$  ayant la valeur 16,08, sensiblement la moitié de la précédente.

Le tableau (I) montre que l'alcali produit un précipité qui disparaît complètement lorsque la totalité de l'acide chlorhydrique de ( $SbCl_3$ , 4HCl) est neutralisée et que l'hydroxyde d'antimoine est libéré.

La liqueur, contenant à ce moment un léger louche en suspension, possède un faible pouvoir rotatoire négatif; l'addition de potasse fait croître très rapidement cette rotation et la solution devient

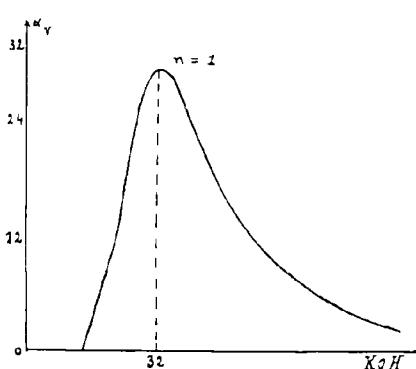


FIG. 2, a.

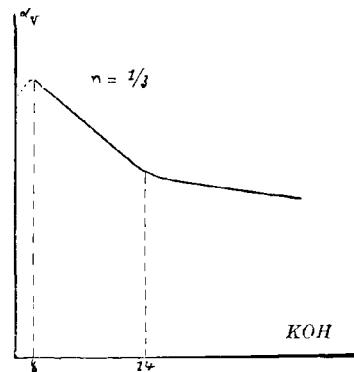


FIG. 2, b.

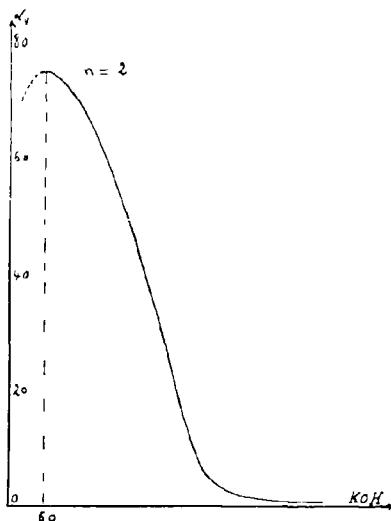


FIG. 2, c.

parfaitement limpide. Quand la deuxième fonction acide de  $SaKH$  est salifiée, le pouvoir rotatoire passe par un maximum, un excès d'alcali le faisant décroître (fig. 2, a).

Nous observons, aussi bien dans l'ascension que dans la descente du pouvoir rotatoire, le phénomène de mutarotation.

Cette mesure conduit à admettre, qu'il peut exister deux combinaisons : l'une, faiblement lévogyre, est un saccharate double de potassium et d'antimoine de formule :  $\text{SaK}(\text{SbO})$  ; l'autre, très fortement dextrogyre, correspond au saccharate neutre dans lequel un des oxhydriles alcooliques est remplacé par le radical ( $\text{SbO}$ ).

Cependant la courbe à molarité totale constante, dite aussi courbe des variations continues de Job, appliquée aux mélanges de  $\text{SaK}^2$  et de ( $\text{SbCl}_3$ , 4HCl), nous montre ci-après l'existence d'un maximum correspondant à un pouvoir rotatoire considérable et duquel nous avons déduit, que le deuxième composé ne peut être le complexe défini ; il est très vraisemblable que nous nous trouvions en présence d'un mélange de  $\text{SaK}^2$  et d'une combinaison à deux atomes d'antimoine.

#### MÉTHODE DES VARIATIONS CONTINUES APPLIQUÉE AU MÉLANGE $\text{SaK}^2$ , $\text{Sb(OH)}^3$ .

Nous avons montré mathématiquement que cette méthode ne peut avoir une signification exacte que si les deux solutions à mélanger sont équimoléculaires.

N'ayant pu réaliser une liqueur monomoléculaire de  $\text{SaH}^2$  ou de  $\text{SaK}^2$ , nous avons été amené à préparer une solution contenant une demi-molécule de  $\text{SaK}^2$  par litre et à ramener la liqueur de ( $\text{SbCl}_3$ , 4HCl) au même titre que celle du sel actif.

Nous avons dissous 6,2 grammes de  $\text{SaKH}$ , soit 1/40 de molécule dans 25 cc. de potasse N et ajouté de l'eau, jusqu'au volume 50 cc., réalisant ainsi une solution (A) demi-moléculaire de  $\text{SaK}^2$ . D'autre part, à 16 cc. de solution ( $\text{SbCl}_3$ , 4HCl) sont ajoutés 6 cc. d'acide chlorhydrique 2N et 10 cc. d'eau en vue d'obtenir une solution (B) de même titre que (A).

A l'aide des deux liqueurs (A) et (B), nous avons préparé une série de solutions de compositions indiquées dans les deux premières colonnes du tableau (2) ; tandis que la troisième colonne représente le nombre de centimètres cubes de potasse 2N nécessaire pour libérer entièrement l'hydroxyde d'antimoine, la quatrième donne le nombre de centimètres cubes d'eau que nous avons ajouté pour les ramener dans tous les cas, au même volume 25 cc. Une dernière colonne montre les

rotations obtenues pour les dilutions doubles, c'est-à-dire après avoir ajouté 25 cc. d'eau à chacune des solutions.

La courbe (fig. 3), donnant les rotations de ces divers mélanges, se compose de deux parties : l'une, s'écartant peu de l'axe des concentrations, part de la rotation faible du saccharate neutre et aboutit

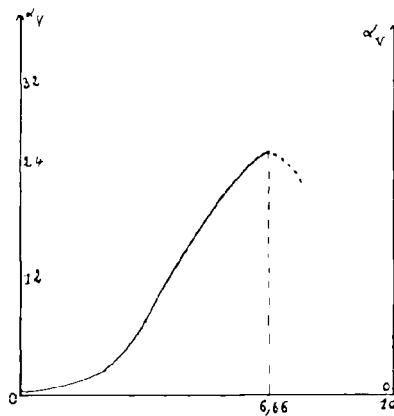


FIG. 3.

à un point correspondant à la formation d'un sel double de formule  $3\text{SaK}^2 \cdot \text{Sb}(\text{OH})^3$ ; l'autre, rapidement ascendante, part du point précédent et s'arrête à la limite de solubilité, c'est-à-dire à l'abscisse correspondant à la dissolution de deux molécules d'hydroxyde d'antimoine dans une molécule de saccharate neutre :  $\text{SaK}^2 \cdot 2\text{Sb}(\text{OH})^3$ .

TABLEAU 2.

(A)	(B)	KOH (2N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_v$	$\alpha_v$ DILUTION
8	2	3,88	11,10	2,10	0,38
7,5	2,5	4,85	10,15	3,12	1,35
6,66	3,33	6,45	8,55	7,80	3,85
5	5	9,68	5,32	17,35	8,41
4	6	11,63	3,37	23,55	11,60
3,33	6,66	12,90	2,10	25,13	12,40
2	8	15,50	0,00	ppté	ppté

Ce diagramme met donc en évidence deux complexes dont nous avons pu confirmer l'existence par l'étude des courbes de neutralisation. Il montre nettement qu'il n'y a pas de combinaison correspondant à des proportions équimoléculaires des réactifs.

COURBES DE NEUTRALISATION.

1) Pour  $n = 1/3$ .

3 grammes de SaKII, soit 12/1000 de molécule, dissous dans 18 cc. d'eau, sont additionnés de 4 cc. de solution (SbCl<sup>3</sup>, 4HCl) ; il se produit un précipité qu'il faut laisser au repos pendant quelques heures dans le but de faciliter la dissolution ultérieure et de réduire le temps que demande la mutarotation due à la formation d'un composé instable.

Après 24 heures de repos, nous avons ajouté de la potasse 2N qui dissout au fur et à mesure ce précipité, et nous obtenons finalement une solution transparente après addition de 8 cc. d'alcali.

Le tableau (3) mentionne les rotations trouvées pour une solution stable, c'est-à-dire qui a été mise au repos, et celles que nous avons obtenues après le mélange et l'addition de potasse.

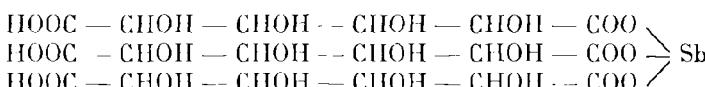
TABLEAU 2.

KOH(2N)	$\alpha_V$	$\alpha_V$	$\alpha_V^{50}$	KOH(2N)	$\alpha_V$	$\alpha_V$	$\alpha_V^{50}$
imméd. après 24 h.				imméd. après 24 h.			
8	2,46	6	3,60	16	0,96	3,05	2,32
10	2,08	5,08	3,20	18	0,75	2,72	2,18
12	1,60	1,35	2,94	20	0,60	2,52	2,10
14	1,35	3,40	2,40	22	0,55	2,30	2,04
14,25	1,23	3,40	2,40	25	0,44	1,97	1,85

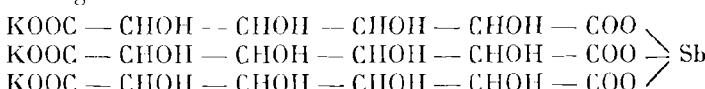
Ces mesures nous montrent combien le temps influe sur le pouvoir rotatoire des composés, l'équilibre pouvant être considéré comme atteint après 24 heures.

La courbe représentative (fig. 2, b) en fonction de la quantité de potasse ajoutée comporte deux cassures.

L'une correspond au commencement de la dissolution de l'hydroxyde d'antimoine dans l'acide saccharique ; il y a formation d'un sel normal dans lequel l'atome d'antimoine s'est fixé sur trois fonctions acides de SaH<sup>2</sup>.



La deuxième caractérise la formation d'un sel double stable en milieu légèrement alcalin, mais qui s'hydrolyse quand la quantité d'alcali augmente :



2) Pour  $n = 2$ .

2 grammes de SaKH sont dissous dans 16 cc. de solution de (SbCl<sub>3</sub>, 4HCl) ; à la liqueur claire, nous avons ajouté 60 cc. de potasse di-normale, quantité nécessaire pour obtenir la dissolution de l'hydroxyde qui se forme abondamment au début, mais qui tend à disparaître vers la fin de l'addition.

La solution limpide présente une mutarotation nette qui mérite d'être étudiée.

Les diverses valeurs de  $\alpha_v$  mentionnées dans les colonnes du tableau (4), dépendent de l'intervalle de temps indiqué entre deux mesures.

TABLEAU 4.

KOH (2N)	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha_v^{50}$
	1 m.	5 m.	10 m.	1 h.	3 h.	24 h.	
60	24,60	28,30	34,42	40,02	43,76	49,85	75,76
61	48,47	48	47,65	46,53	45		73,38
62	44,60	43,29	42	41,42	39,52		65,52
64	37,75	36,50	34	33,12	29,73		52,08
68	26,65	20,50	10,35	5,34			9,89
70	22,90	1,15	1,15				2,02
72	1,10	1,00	1,10				2,02

La comparaison des tableaux (1), (3) et (4) fait donc constater que le mélange contenant une molécule de SaK<sup>2</sup> et deux molécules d'hydroxyde d'antimoine forme un complexe défini, stable en milieu neutre, possédant un pouvoir rotatoire moléculaire considérable. Ce dernier est calculé en rapportant le pouvoir rotatoire obtenu à une molécule de substance active dans 100 cc. à l'aide de la formule :

$$[\alpha]_M = \frac{10 \cdot \alpha}{l \cdot c}$$

où  $l$  désigne la longueur du tube en décimètres et  $c$  le nombre de molécules de la substance dans le volume 100 cc.

Nous avons donc :

$$[\alpha]_M^V = \frac{49,85 \cdot 76 \cdot 248}{2 \cdot 2 \cdot 100} = 2367$$

avec une dispersion normale :

$$D = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \frac{93,50}{43,25} = 2,16.$$

L'étude de la courbe relative au tableau (4) (fig. 2, c) nous montre

en outre qu'il suffit d'une minime quantité d'aleali en excès pour détruire partiellement ce composé dont la concentration dans la solution est d'autant plus faible que l'excès de base est plus grand : 12 cc. de potasse 2N font décroître le pouvoir rotatoire pour aboutir finalement à la rotation du saccharate neutre, d'où une destruction progressive accompagnée de mutarotation.

La courbe a une allure régulière ; elle commence dès la dissolution de l'hydroxyde, due à la formation du complexe et décroît aussitôt qu'une goutte d'aleali est introduite en excès, pour aboutir à une valeur fixe ; le pouvoir rotatoire observé étant celui du saccharate neutre de potassium.

#### ESSAIS DE PRÉPARATION DU COMPLEXE DIANTIMONIQUE.

Jusqu'en 1933, aucun travail n'avait été fait sur les complexes de l'acide saccharique et de l'antimoine ; cependant KLEIN et HENDERSON (95) ont étudié la courbe de fixation de  $Sb^3O^3$  sur l'acide saccharique, en fonction de la neutralisation, mais n'ont pu obtenir qu'un sirop incristallisable.

Plus tard BONNAVES (96) a pu fixer l'hydroxyde d'antimoine fraîchement précipité sur le saccharate neutre et a obtenu un corps cristallisé de formule :  $KC_6H_8O_8(SbO)$ ,  $1/2H_2O$ .

En 1935, M. P. DUQUÉNOIS (97) étudiait les émétiques de la plupart des acides-alcools, entre autres celui de l'acide saccharique.

Se trouvant en désaccord avec la Note que nous avons publiée dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (98), il a essayé d'isoler l'émétique saccharique.

Aussi bien en dissolvant l'hydroxyde d'antimoine dans le saccharate neutre qu'en fixant cet oxyde sur le saccharate acide de potassium et en neutralisant par un aleali, il ne réussit pas à obtenir un composé diantimonique, mais il a isolé à l'état cristallin un produit qui n'était autre que l'émétique de Bonnaves, analogue à celui de l'acide mucique.

En se basant sur l'orientation spatiale particulière des oxhydriles de l'acide saccharique, il déclare invraisemblable que le cycle hétérogène puisse se former sur les carbones placés en position  $\beta$  l'un par rapport à l'autre.

Bien que nous n'ayons pas plus réussi que M. DUQUÉNOIS à isoler l'émétique saccharique mis en évidence par la méthode polarimé-

trique, nous devons mentionner nos recherches sur ce point, afin d'écartier l'hypothèse d'un émétique mono-antimonique.

L'hydroxyde d'antimoine est précipité par l'ammoniaque et lavé pendant quelques jours jusqu'à élimination intégrale de l'acide chlorhydrique. L'oxyde ainsi préparé est mis à l'état humide en présence d'une solution de saccharate neutre, versé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant ; après un léger chauffage, nous avons constaté, dans le filtrat, un changement de couleur provenant très probablement de la destruction partielle du saccharate neutre ; l'évaporation du filtrat donne une masse incristallisable contenant une petite quantité d'antimoine, la teneur en ce métal étant inférieure à la proportion théorique de cet élément dans  $[SaK^2, Sb(OH)^3]$ .

Après avoir répété maintes fois les expériences, dans des conditions différentes, nous avons pu constater que plusieurs facteurs influent considérablement sur la préparation de ce complexe.

1<sup>o</sup> Il faut, autant que possible, maintenir une température voisine de 25° C., le saccharate neutre ne pouvant rester inaltéré à chaud.

2<sup>o</sup> La courbe de neutralisation montre que le complexe ne peut être intégralement formé qu'en milieu rigoureusement neutre ; dans ces conditions, l'oxyde d'antimoine doit être exempt d'acide chlorhydrique résiduel et utilisé sous forme d'une suspension dans l'eau, aisément réalisée par agitation. La transformation de SaKH en SaK<sup>2</sup> doit se faire en respectant les proportions aussi exactement que possible.

3<sup>o</sup> La dissolution de l'hydroxyde dans le saccharate neutre se fait avec lenteur, au point que pour arriver à dissoudre un atome d'antimoine dans la solution d'un molécule de saccharate neutre il faut attendre bien longtemps et maintenir la liqueur constamment agitée.

Nous verrons que l'influence du temps est beaucoup plus nette et mieux mise en évidence dans le cas de l'émétique gluconique.

Au cours de plusieurs expériences, nous n'avons pas réussi à dissoudre complètement la quantité de cet oxyde nécessaire pour obtenir le complexe prévu par le procédé polarimétrique. Cependant la pesée de l'oxyde d'antimoine résiduel après 32 jours d'attente (aucune perte n'ayant eu lieu lors des différentes manipulations faites à partir d'une quantité déterminée de trichlorure d'antimoine) nous a montré une dissolution correspondant à la formule théorique  $[SaK^2, 14/10 Sb(OH)^2]$ .

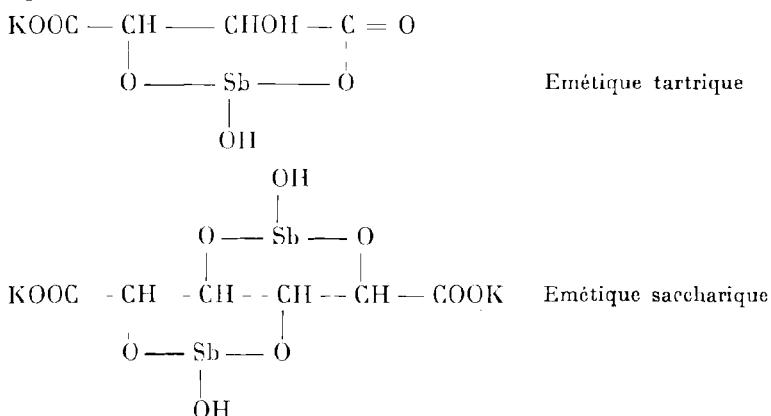
L'évaporation de la solution filtrée nous a donné un sirop incristallisable.

En tous cas, le corps trouvé par BONNAVES et signalé de nouveau par DUQUÉNOIS est sans doute l'un de nos complexes, mais ne peut être l'émétique de l'acide saccharique, car le pouvoir rotatoire du complexe diantimonique est beaucoup plus grand que celui du mono-antimo-nique et cela n'est vraisemblable que s'il y a formation de cycles hétérogènes comme dans le cas de l'émétique ordinaire. Or, une cyclisation n'est possible dans la molécule du composé formé, à cause de l'orientation spatiale de l'acide saccharique, que si la molécule a subi, par l'introduction de deux molécules d'hydroxyde, une certaine torsion qui provoque une exaltation considérable du pouvoir rotatoire.

Ce n'est donc pas l'arrangement des molécules qui conduit généralement à l'acceptation d'un composé et à l'établissement des formules ; ce sont plutôt les propriétés physico-chimiques du corps formé qui doivent entrer en ligne de compte pour suggérer un schéma de formule de constitution.

En résumé, nous croyons pouvoir conclure que la fixation de deux atomes d'antimoine sur le saccharate neutre l'oriente, grâce à des rotations conformes au principe de la liaison mobile, vers une constitution particulière.

Bien que ces résultats anticipés soient le point de départ d'une étude plus complète, nous avons donné à l'émétique saccharique la formule de constitution suivante, analogue à celle de l'émétique tartrique :



Elle a l'avantage d'expliquer le pouvoir rotatoire vraiment considérable, de ce corps, la présence d'un cycle hétérogène étant une cause d'exaltation bien connue du pouvoir rotatoire.

---

## CHAPITRE II

### Complexes antimonio-gluconiques.

---

Si les travaux publiés sur la préparation de cet acide sont nombreux et variés, il n'en est plus de même pour les complexes qu'il donne avec les oxydes métalliques.

En 1924, TIMON-DAVID (99) a constaté que divers sels de l'acide gluconique, tels que les gluconates de plomb, de potassium, d'ammonium, de sodium et de calcium dissolvent facilement l'oxyde d'antimoine ou l'hydrate cuivrique ; il a pu faire cristalliser une solution de gluconate de plomb qui s'était, dit-il, saturée à chaud en 24 heures d'oxyde d'antimoine et il donne, après analyse, au composé la constitution suivante :



De même, il obtient un gluconate cupro-ammoniacal et un autre cupro-potassique.

En 1930, la propriété biochimique de l'acide gluconique a intéressé les chimistes et plusieurs brevets, surtout américains, ont paru sur les sels simples ou les complexes, obtenus par dissolution d'un hydroxyde dans cet acide ou dans l'un de ses sels.

H.-J. FISCHER (100) applique le procédé polarimétrique à la détermination de la teneur en gluconate de calcium ; il se sert de l'acétate d'urane qui produit un accroissement du pouvoir rotatoire : lorsque la solution est saturée d'acétate d'urane, la rotation est une fonction linéaire de la concentration jusqu'à 2 % de gluconate de calcium.

Un autre (101) fait agir l'hydrate de bismuth préparé par précipitation d'une liqueur de sous-nitrate par la soude sur l'acide gluconique en présence d'une base et obtient par évaporation dans le vide un sel cristallin qui sert pour l'anesthésie locale par injection intramusculaire.

Henrich JUNG et Hans SCHMIDT (102) ont étudié la formation des complexes d'antimoine, d'arsenic, de plomb et ont réussi à les préparer à l'état cristallin.

Wilhelm TRAUBE, Fritz KUHBIER et Hans HARTING (103) ont préparé un sel complexe, le ferrigluconate de sodium, de pouvoir rotatoire moléculaire 176° pour la racine jaune du sodium.

PROSKOURIAKOFF et R.-J. TITHÉRINGTON (104) par action à chaud de trois molécules de gluconate de calcium sur une molécule de sulfate ferrique, précipitent à l'état amorphe un corps de formule :  $C_6H^{13}O^9Fe$ , qui est le sel basique de l'acide ferrigluconique, nettement acide au tournesol ; la solution de ce composé ne donne pas lieu à la précipitation de fer par addition d'un alcali.

GRIEG et H. DRYERRE (105) dissolvent l'acide borique dans le gluconate de calcium et indiquent la formation d'un nouveau composé, de propriétés spéciales dans lequel en particulier le bore n'est pas décelable par la couleur de sa flamme.

Un autre (106) fait remarquer que l'acide gluconique en présence d'acide molybdique donne un pouvoir rotatoire assez grand et que le maximum a lieu lorsqu'une molécule est combinée à une demi-molécule d'acide molybdique.

Nous ne pouvons donner aucun détail sur ces travaux dont l'origine bibliographique est un brevet ou bien un bulletin avec les explications trop restreintes.

L'étude polarimétrique du mélange d'acide gluconique et d'hydroxyde d'antimoine en proportions variables a été faite en utilisant la courbe des variations continues de Job et la courbe de neutralisation.

La solution d'acide actif est préparée au moyen de deux produits, d'origines différentes : nous avons d'une part acheté de la lactone gluconique que le commerce livre à l'état cristallisé et dont nous avons vérifié la pureté à l'aide du point de fusion et par analyse titrimétrique ; d'autre part, nous avons oxydé le glucose par l'oxyde jaune de mercure et décomposé le sel mercureux formé par l'acide chlorhydrique comme nous l'avons décrit précédemment ; chacune des solutions a été dosée à l'aide d'un alcali en présence de phénol-phthaléine par la méthode du titrage en retour : l'acide y est en équilibre avec la lactone correspondante ; on y met une quantité connue, trop forte, de liqueur alcaline titrée afin d'ouvrir la chaîne lactonique, puis on en neutralise l'excès avec un acide titré ; du volume d'acide versé, on déduit la teneur de la solution en acide gluconique.

La liqueur chlorhydrique de trichlorure d'antimoine qui a servi

à l'étude des complexes antimonio-sacchariques a été utilisée pour les complexes antimonio-gluconiques.

Une mesure préliminaire nous a conduit à admettre que l'acide gluconique ne dissout pas l'hydroxyde d'antimoine même pour  $n = 1/4$ ; par exemple, en ajoutant 1 cc. de liqueur monomoléculaire de ( $\text{SbCl}_3 \cdot 4\text{HCl}$ ) à 4 cc. d'acide gluconique (symbole ici adopté, GH) de même titre, nous obtenons une solution claire qui se trouble au fur et à mesure que nous libérons l'hydroxyde par la soude dinormale; le précipité formé, par l'addition de 3,5 cc. de soude, ne disparaît pas, ce qui indique qu'il n'y a pas de combinaison; si, par contre, nous neutralisons l'acide actif du mélange, il en résulterait une dissolution, fait valable pour les autres mélanges jusqu'à  $n = 3/4$  au delà de cette valeur, la disparition du précipité demande des temps croissants jusqu'à  $n = 3/2$ , c'est-à-dire jusqu'à ce que soit atteinte la limite de solubilité de l'hydroxyde d'antimoine dans le gluconate de sodium.

Pour appliquer la méthode des variations continues de Job, nous avons dû attendre longtemps afin d'obtenir le maximum de la courbe et le complexe correspondant, comme le tableau (5) le montre.

Les mélanges d'acide gluconique normal et ( $\text{SbCl}_3 \cdot 4\text{HCl}$ ) monomoléculaire sont préparés de manière à avoir dans 10 cc. du mélange,  $x$  cc. de GH et  $(10 - x)$  cc. de ( $\text{SbCl}_3 \cdot 4\text{HCl}$ ); puis nous neutralisons les acides qui y sont contenus par la soude dinormale et ramenons finalement au même volume 50 cc. à l'aide d'eau distillée. Les diverses valeurs de  $\alpha$  marquées sur le tableau (5) représentent les variations du pouvoir rotatoire en fonction du temps.

TABLEAU 5.

GH(N)	( $\text{SbCl}_3 \cdot 4\text{HCl}$ )(N)	NaOH(2N)	H <sup>2</sup> O	Imméd.	24 h.	48 h.	120 h.	14 jours
8	2	11	29	2,05	2,05	2,00	2,00	2,00
7,5	2,5	12,5	27,5	2,29	2,40	2,72	2,92	3,00
7	3	14	26	3,44	5,05	6,09	6,40	6,52
6,66	3,33	15	25	5,09	6,56	7,40	7,67	7,75
6	4	17	23	9,33	11,10	11,76	11,98	12,08
5	5	20	20	ppté	17,80	18,84	19,00	19,17
4	6	23	17	ppté	ppté	louche	27,48	
3,33	6,66	25	15	ppté	ppté	ppté	ppté	ppté

En partant d'une solution monomoléculaire de gluconate de potassium, nous obtenons exactement le même tableau avec des rotations

légèrement plus faibles. En traçant la courbe (fig. 4) du pouvoir rotatoire en fonction de la composition, nous observons deux points

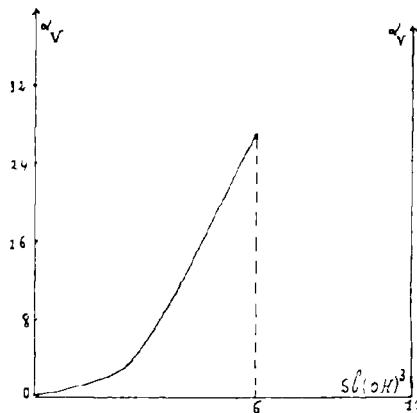


FIG. 4.

singuliers dont l'un correspond à la formation du véritable complexe, tandis que l'autre est un point de transition se rapportant à une réaction secondaire.

Le premier a l'abscisse  $n = 3/2$ , c'est-à-dire est relatif à la limite de dissolution de trois molécules d'hydroxyde d'antimoine dans deux molécules de gluconate de sodium ou de potassium.

Le deuxième correspond à  $n = 1/3$ , mais n'est probablement qu'un sel formé de gluconate alcalin sur lequel est fixé un atome d'antimoine.

Ces résultats sont confirmés par l'étude de la neutralisation des mélanges en proportions variables d'acide gluconique et de trichlorure d'antimoine au moyen d'un alcali titré.

#### COURBES DE NEUTRALISATION.

##### 1) Pour $n = 1/3$ .

A 6 cc. d'acide gluconique, nous ajoutons 2 cc. de  $(\text{SbCl}_3 \cdot 4\text{HCl})$ ; lorsqu'on introduit de la potasse, il se produit un précipité qui disparaît après addition de 15 cc. de potasse normale; il reste cependant un léger louche et nous avons ajouté encore un centimètre cube d'alcali pour avoir une solution complètement limpide.

Le tableau (6) indique les rotations fournies par une telle liqueur sous l'influence de potasse; les pouvoirs rotatoires observés ont été

rapportés par un simple calcul, à ceux relatifs à 4 cc. d'acide actif demi-moléculaire afin de pouvoir comparer avec les rotations obtenues pour d'autres valeurs de  $n$  et pour le volume 50 cc.

TABLEAU 6.

KOH(N)	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_i$	$\alpha_v^{50}$
15	louche	louche	louche	—
16	0,40	0,44	0,56	0,15
17	0,51	0,69	0,98	0,23
18	0,96	1,43	2,00	0,48
19	1,97	2,13	3,70	0,71
19,5	2,05	2,25	3,94	0,75
20	2,05	2,25	3,94	0,75
21	1,07	1,27	2,74	0,42
23	—	0,74	—	0,25
28	—	0,74	—	0,25
36	—	0,7	—	0,25

La courbe représentative, donnant les rotations observées en fonction de l'alcali ajouté, passe par un maximum lorsque l'hydroxyde est libéré et que l'acide gluconique est neutralisé (fig. 5, a).

2) Pour  $n = 1/2$ .

A 4 cc. de gluconate neutre de potassium demi-moléculaire, nous avons ajouté un centimètre cube de ( $SbCl_3$ , 4HCl) monomoléculaire ; il se forme une liqueur claire qui devient louche par addition de potasse, puis on obtient un précipité qui disparaît lorsqu'on a versé environ 6 cc. de l'alcali.

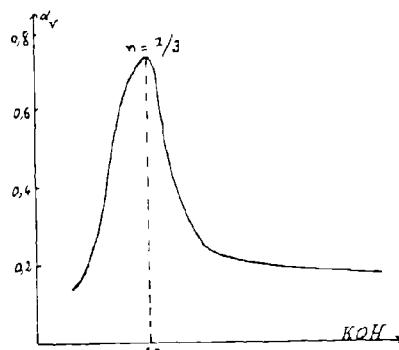


FIG. 5, a.

TABLEAU 7

KOH(N)	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_b$	KOH(N)	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_i$
5	ppté	ppté	ppté	7,50	1,05	1,30	2,24
6	0,50	0,55	1,08	8	0,12	0,15	0,18
6,75	2,40	2,84	5,10	9	—	0,07	—
7	2,58	2,95	5,25	12	—	0,07	—
7,25	2,25	2,52	4,55				

Le maximum obtenu correspond encore à la libération de l'hydroxyde et à la neutralisation de l'acide actif (fig. 5, b).

3) Pour  $n = 2/3$ .

4 cc. de GK (gluconate de potassium) M/2 sont additionnés de 1,33 cc. de liqueur d'antimoine. La neutralisation par l'alcali donne

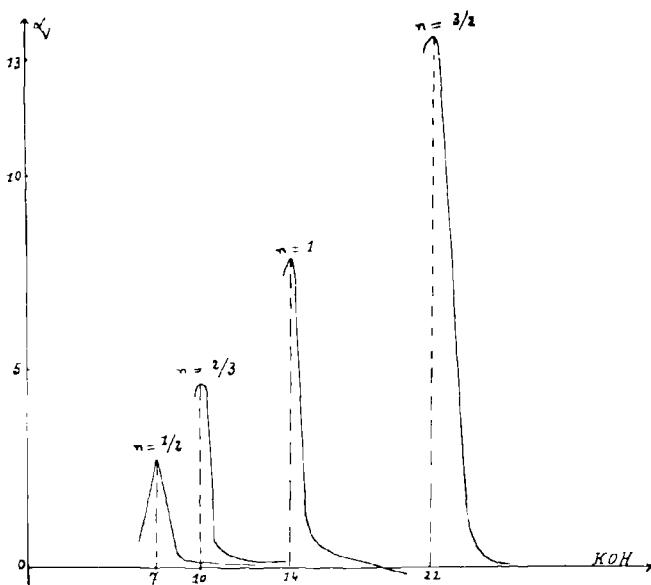


FIG. 5, b.

un précipité qu'on peut faire disparaître par agitation, bien qu'il soit plus persistant que dans le cas des mélanges précédents (fig. 5, b).

TABLEAU 8

KOH(N)	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_i$	KOH(N)	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_i$
7,30	ppté	ppté	ppté	10	0,61	0,72	1,40
8,30	ppté	ppté	ppté	11	0,07	0,07	0,07
9	3,83	4,35	7,95	14	0,00	0,00	—
9,30	4,21	4,90	8,88	16	0,00	—	—
9,75	3,84	4,40	8,35	20	—	—	—

Nous observons des rotations plus grandes que précédemment et le maximum est relatif à la neutralisation de l'acide gluconique (fig. 5, b).

4) Pour  $n = 1$ .

De même 4 cc. de GK M/2 ajoutés à 2 cc. de ( $SbCl_3$ , 4HCl) nous donnent un précipité volumineux par addition d'alcali, mais la disparition de ce précipité demande un temps assez long.

TABLEAU 9.

KOH(N)	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_i$	KOH(N)	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_i$
12	ppté	ppté	ppté	14,50	3,97	4,53	8,35
13	ppté	ppté	ppté	15	0,90	1,14	1,89
13,50	ppté	ppté	ppté	17	0,05	0,05	0,05
13,75	6,38	7,29	13,25	19	—	0,05	—
14	6,99	8,06	14,85	21	—	0,04	—
14,25	6,79	7,84	14,50	25	—	0,00	—

Le tableau correspondant obtenu avec l'acide gluconique lui-même, donne encore des rotations encore plus grandes en valeur absolue pour le composé lévogyre qui a tendance à se former en milieu nettement alcalin (fig. 5, b).

5<sup>o</sup> Pour  $n = 3/2$ .

A 4 cc. de gluconate de potassium demi-moléculaire nous ajoutons 3 cc. de la liqueur chlorhydrique de trichlorure d'antimoine ; la solution claire est additionnée progressivement de potasse normale qui produit un précipité abondant très persistant ; en agitant constamment afin de favoriser la dissolution de ce précipité, nous avons constaté que le temps est un facteur important et qu'il faut longtemps pour que la solution devienne claire ; c'est ainsi que nous avons dû, pour atteindre ce résultat, maintenir l'agitation de la liqueur pendant environ 14 jours ; il restait cependant un léger louche que nous avons fait disparaître par addition de quelques gouttes d'alcali mis en excès.

TABLEAU 10.

KOH(N)	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_i$	KOH(N)	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_i$
20	ppté	ppté	ppté	23,50	—	1,20	—
21	8,03	13,16	17,25	24	—	0,15	—
21,25	8,47	13,62	17,92	25	—	0,08	—
21,50	8,07	13,28	17,35	26	—	0,03	—
22	—	11,70	—	28	—	0,03	—
22,50	—	7,85	—	30	—	0,03	—
23	—	3,92	—	—	—	—	—

Les courbes (fig. 5, b) représentant les rotations observées en fonction de la quantité d'alcali ajoutée ont toutes un maximum et une allure régulière ; dans chaque cas, le point singulier s'obtient après avoir libéré l'hydroxyde d'antimoine et neutralisé l'acide gluconique ; mais alors que pour les valeurs de  $n < 1$ , nous constatons que les rotations sont assez faibles, pour  $n > 1$ , nous observons une exalta-

tion du pouvoir rotatoire de la molécule, moins forte cependant que celle constatée dans le cas de l'émétique saccharique.

Il en résulte que l'acide gluconique peut, par molécule, dissoudre jusqu'à 3/2 atomes d'antimoine pour donner un complexe stable en milieu basique et de pouvoir rotatoire très élevé : l'écart maximum avec la droite de non combinaison et le maximum maximorum trouvé lors de la neutralisation des divers mélanges, confirment ce résultat (fig. 4) et (fig. 5, b).

L'action de l'aleali sur un tel complexe est aussi efficace que sur l'émétique saccharique ; pour une très faible dose, le pouvoir rotatoire croît encore, tandis qu'un grand excès provoque une décroissance pour aboutir finalement à une valeur fixe, due à la destruction totale du composé et à la libération du gluconate alcalin.

De cette étude, nous pouvons conclure que l'acide gluconique peut former deux types de complexes :

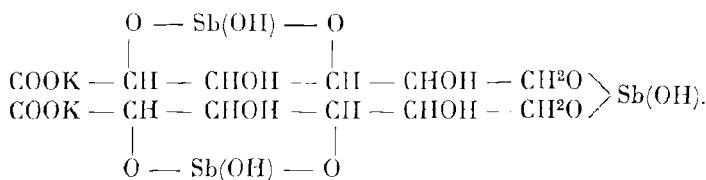
Le premier, dextrogyre, dérive du gluconate de potassium dans lequel sont dissous 3/2 atomes d'antimoine ; sa formation est une fonction du temps et de l'agitation ; son pouvoir rotatoire moléculaire est considérable, ce qui indique encore l'hétérogénéité de la molécule du complexe avec la cyclisation probable.

$$[\alpha]_M^V = \frac{13,62 \times 50 \times 2000 \times 2}{2 \times 4 \times 100} = 3405$$

sa dispersion est normale :

$$D = \frac{18,00}{8,5} = 2,10$$

sa formule probable de constitution est :



Ajoutons à ce composé un autre moins actif, formé par la dissolution d'un atome d'antimoine dans trois molécules de gluconate de potassium ; quand on ajoute de l'aleali au mélange correspondant à  $n = 1/3$ , il se produit un précipité d'hydroxyde d'antimoine persistant, d'où impossibilité de donner naissance à un sel normal ; une nouvelle addition d'aleali neutralise l'acide actif contenu dans le

mélange et fait disparaître ce précipité ; ce qui nous conduit à admettre que le métal se fixe sur les trois oxhydriles d'alcool primaire et le métal alcalin sur la fonction acide de l'acide gluconique pour former un sel qui peut être considéré à la fois comme un sel ou comme un complexe ; son pouvoir rotatoire est :

$$[\alpha]_M^V = \frac{3 \times 50 \cdot 1000}{2 \times 2,5 \cdot 100} = 300.$$

Le deuxième type est un composé lévogyre, de très faible pouvoir rotatoire et plus stable en milieu basique ; il prend naissance quand un atome d'antimoine est dissous dans une solution alcaline de gluconate alcalin dans le rapport  $n = 1$ . C'est un gluconate de potassium et d'antimonyle de constitution probable :



et de pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_M^V = - \frac{0,04 \cdot 50 \cdot 2000}{2 \cdot 4 \cdot 100} = - 5.$$

---

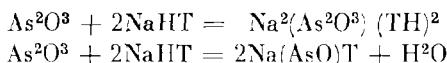
## CHAPITRE III

### Complexes arsenio-sacchariques

Comme pour l'antimoine, les travaux publiés sur les complexes de l'acide arsénieux avec les tartrates alcalins sont nombreux.

MITSCHERLICH (107) considérait que l'anhydride arsénieux se comporte de la même façon vis-à-vis de l'acide tartrique que l'oxyde d'antimoine. PELOUZE (87) a réussi, le premier, à préparer un tel complexe et lui a attribué la formule :  $C^4H^4O^6(AsO)K$ ,  $2\frac{1}{2}H^2O$ .

L'étude a été reprise par KAHLENBERG (84), LANDOLT (85), HENDERSON (108), BAUDRAN (76), GROSSMANN (86) et très récemment par JACKSON et BRITTON (89). Ces derniers montrent par une étude polarimétrique et électrométrique, que le complexe défini s'obtient quand un atome d'arsenic est en présence d'un atome de métal alcalin ; en particulier ils admettent l'une des deux réactions suivantes :



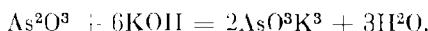
qui donnent le corps trouvé par HENDERSON (108).

Dans ce qui suit, nous allons voir que l'acide saccharique donne le même complexe, avec la seule différence que dans le composé saccharique, le caractère métalloïdique de l'arsenic est plus marqué et le complexe arsénite monobasique persiste ; la combinaison stable ne peut se former que s'il y a dans la composition trois atomes de métal alcalin.

#### PRÉPARATION DE LA SOLUTION D'ARSÉNITE POTASSIQUE.

Presque toujours, les arsénites alcalins vendus dans le commerce contiennent des impuretés dont l'élimination n'est généralement pas facile. Afin d'éviter toute erreur, nous avons préparé une solution d'arsénite de potassium en dissolvant 24 gr. 75, soit 1/8 de molécule d'anhydride arsénieux  $As^2O^3$ , dans 211 cc. 8 de potasse, 3,54 N et amené ensuite le volume de la liqueur à 500 cc. ; nous avons ainsi,

une solution contenant une demi-molécule d'arsénite de potassium par litre :



En réalité, la solution préparée contient l'arsénite dipotassique et une molécule de potasse.

A l'aide de cette liqueur d'arsénite et d'une solution de saccharate neutre, nous avons cherché comment variait le pouvoir rotatoire des divers mélanges de ces deux solutions par addition progressive d'acide chlorhydrique normal. Nous avons constaté que le maximum du pouvoir rotatoire était toujours obtenu lorsque la quantité d'acide versé ramenait l'arsénite de potassium à l'état d'arsénite monobasique, c'est ce qui ressort des courbes de neutralisation.

#### COURBES DE NEUTRALISATION.

##### 1) Pour $n = 1$ .

A 5 cc. d'une solution demi-moléculaire de  $\text{SaK}^2$ , nous ajoutons 5 cc. de liqueur d'arsénite ( $\text{AsO}^3\text{K}^2\text{H} + \text{KOH}$ ) également demi-moléculaire. (Tableau 11.)

La courbe représentative (fig. 6) monte régulièrement pour atteindre un maximum, relatif à la formation d'un composé mono-arsénieux, mais où le rapport atomique As/K doit être égal à  $1/3$ , c'est-à-dire que la combinaison définie provient de l'union d'une molécule de saccharate neutre avec une molécule d'arsénite monobasique.

##### 2) Pour $n = 3/2$ .

A 5 cc. de même solution de  $\text{SaK}^2$ , nous avons ajouté 7,5 cc. de la solution d'arsénite de potassium. La courbe correspondante (fig. 6) porte deux cassures nettes : elles se rapportent respectivement à la transformation de l'arsénite potassique en di- et monobasique. Or, ces mêmes mesures faites après 96 heures

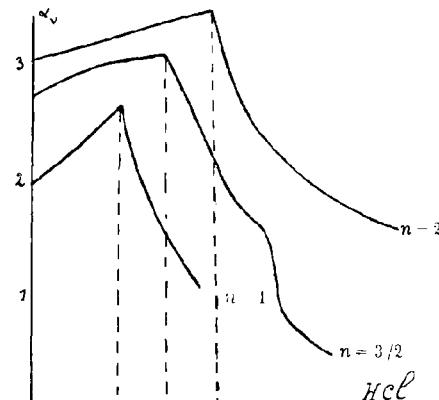


FIG. 6.

indiquent, d'une part, l'absence de la première cassure et, d'autre part, la persistance de l'arsénite monobasique dans la formation du complexe (fig. 6).

3) Pour  $n = 2$ .

Enfin nous avons ajouté à 5 cc. de  $\text{SaK}^2$ , 10 cc. d'arsénite de potassium. La courbe représentative (fig. 6) met en évidence après stabilisation un maximum correspondant toujours à l'arsénite monobasique.

TABLEAU 11.

$n = 1$			$n = 3/2$		
$\text{HCl(N)}$	$\alpha_v$	96 h.	$\text{HCl(N)}$	$\alpha_v$	96 h.
1(KOH)	2,20	1,86	1(KOH)	2,62	2,62
0	2,31	1,97	0	2,75	2,68
2,5	2,43	2,28	2,5	2,95	2,85
3	2,48	2,35	3,75	3,13	2,95
4	2,52	2,42	5	3,05	2,99
5	2,67	2,60	6,25	3,17	3,03
5,25	2,43	2,46	7,5	3,18	3,09
6,25	1,98	1,92	8,75	2,85	2,65
7,5	1,37	1,37	10	2,15	2,10
8	1,16	1,20	11,25	1,58	1,70
9	1,10	1,02	12,5	1,40	1,47
10	1,00	léger dépôt	13,75	1,22	0,68
12,5	0,84	dépôt crist.	16,25	1,00	0,43

$n = 2$

$\text{HCl(N)}$	$\alpha_v$	96 h.
1(KOH)	2,97	2,98
0	3,05	3,03
2,5	3,17	3,10
5	3,33	3,26
7,5	3,42	3,30
9	3,35	3,37
10	3,45	3,42
11	3,17	2,98
12	2,45	2,45
15	2	1,96
20	1,60	1,60

Il y a donc lieu de penser d'après cette étude que le composé défini se forme par la dissolution d'une molécule d'arsénite monobasique dans le saccharate neutre, ce qui nous conduit tout naturellement à la courbe de Job correspondante (tableau 12).

TABLEAU 12.

$SaK^2 \frac{M}{2}$	$AsO^3K^3 \frac{M}{2}$	HCl(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_v$
7,5	2,5	2,5	12,50	1,95
6,66	3,33	3,33	11,66	2,36
6	4	4	11	2,53
5	5	5	10	2,68
4	6	6	9	2,38
3,33	6,66	6,66	8,93	2,25
2,5	7,5	7,5	7,5	1,77

La courbe des variations continues (fig. 7) fait nettement ressortir que l'acide arsénieux se combine à l'acide saccharique pour donner un complexe où les constituants, acide actif, arsenic et métal alcalin interviennent proportionnellement aux nombres 1, 1 et 3.

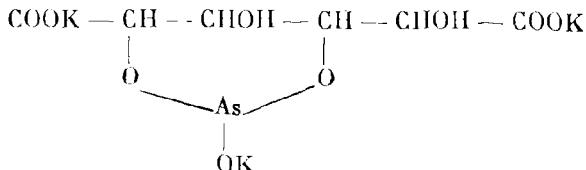
Il possède un pouvoir rotatoire moléculaire :

$$[\alpha]_M^v = \frac{2,60 \cdot 25 \cdot 2000}{2 \cdot 5 \cdot 100} = 130$$

et une dispersion :

$$D = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \frac{4,25}{2,25} = 1,88.$$

La formule suivante :



semble assez plausible.

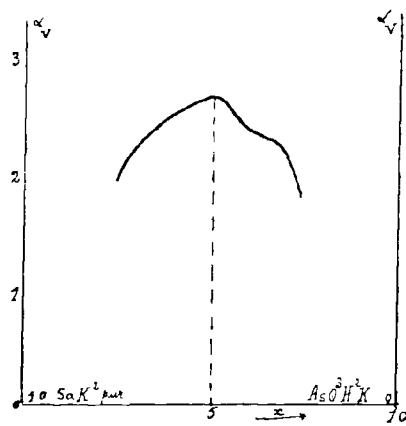


FIG. 7.

## CHAPITRE IV

### Complexes saccharo-bismuthyles.

---

Comme tous les sels de bismuth ont une tendance marquée à l'hydrolyse nous avons préparé une liqueur chlorhydrique de trichlorure de bismuth contenant trois molécules d'acide chlorhydrique pour une molécule de trichlorure, c'est-à-dire répondant à la composition ( $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{HCl}$ ).

Le mode de préparation d'une telle solution est exactement calqué sur celui de la liqueur de trichlorure d'antimoine. Nous dissolvons 157,5 grammes de ce corps rigoureusement pesé, dans 375 cc. d'acide chlorhydrique 4N, puis complétons à 500 cc.

Nous avons tout d'abord cherché quelle est la limite de solubilité de l'hydroxyde de bismuth dans la solution d'acide saccharique ou d'un sel alcalin de cet acide, lorsqu'on ajoute à leurs différents mélanges des quantités progressives d'un alcali titré. En prenant des proportions variables d'acide saccharique et de trichlorure de bismuth en solution chlorhydrique et versant de la potasse titrée, nous obtenons un précipité qui persiste jusqu'à ce qu'on ait ajouté une quantité déterminée de base.

Pour  $n = 2$ , cette redissolution a lieu ; au delà de cette limite, le précipité obtenu est permanent même lors de l'addition d'un excès d'alcali.

De cette étude méthodique, nous avons conclu que l'hydroxyde de bismuth ne se dissout pas dans l'acide saccharique ; tandis que les solutions claires obtenues par la dissolution de cet oxyde dans le saccharate acide sont instables, (instabilité qui croît d'autant plus facilement que la proportion de cet oxyde dans le mélange est plus grande), la dissolution dans le saccharate neutre présente une stabilité assez marquée et les liqueurs restent limpides en permanence.

La seule courbe qui pourrait donc nous intéresser est celle relative à  $\text{SaK}_2 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3$ .

La solution de trichlorure de bismuth est ramenée au même titre que celle du saccharate neutre, en en diluant un volume déterminé

à l'aide d'eau distillée et sans qu'il y ait formation d'un précipité par hydrolyse ; 50 cc. de solution monomoléculaire de  $(\text{BiCl}_3, 3\text{HCl})$  sont étendus à 100.

Comme dans les deux autres cas, nous avons préparé des mélanges contenant dans 9 cc.,  $x$  cc. de  $\text{SaK}^2$  et  $(9 - x)$  cc. de  $(\text{BiCl}_3, 3\text{HCl})$  ; en neutralisant l'acide chlorhydrique des diverses solutions par la potasse 2N et amenant celles-ci au même volume, nous obtenons le tableau (13) et la courbe correspondante du pouvoir rotatoire en fonction de la composition molaire. Toutes nos mesures ont été faites dans les mêmes conditions, à la température constante  $18^\circ \text{C.}$ , avec un tube de 2 décimètres et pour le volume 50 cc. Toutes les rotations ont été mesurées après équilibre atteint pour chacune des solutions, la mutarotation ayant cessé.

TABLEAU 13.

$\text{SaK}^2 \frac{\text{M}}{2}$	$(\text{BiCl}_3, 3\text{HCl}) \frac{\text{M}}{2}$	KOH(2N)	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_i$
6,75	2,25	6,75	33,25	1	1,16	2,05
6	3	9	32	1,55	1,83	3,25
5,4	3,6	10,8	30,2	1,83	2,13	3,75
5,25	3,75	11,25	29,75	2,05	2,21	3,98
4,5	4,5	13,50	27,5	2,40	2,75	5,23
3,75	5,25	15,75	25,25	3,58	4,12	7,85
3	6	18	23	6,34	7,15	13,45
2	7	21	20		précipité	

La courbe (fig. 8) donnant les rotations de ces mélanges présente deux cassures nettes : l'une, est le point final d'un segment de droite partant d'un point situé sur l'axe des concentrations et qui indique lui-même le pouvoir rotatoire du saccharate pur ; elle correspond à la composition  $3\text{SaK}^2, \text{Bi(OH)}_3$ . L'autre, beaucoup plus élevée, est la limite de solubilité et met en évidence le composé désiré  $\text{SaK}^2, 2\text{Bi(OH)}_3$ .

L'existence de ces deux composés a été confirmée par l'étude des mélanges variables d'acide saccharique avec le trichlorure de bismuth, en fonction de la quantité

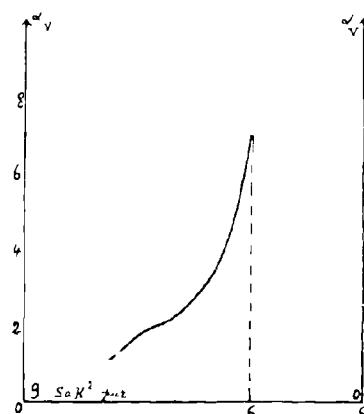


FIG. 8.

d'alcali ajoutée. En partant donc d'un même volume d'une solution demi-moléculaire de  $\text{SaK}^2$ , soit 10 cc., nous avons ajouté progressivement et respectivement 1,66, 5, 7,5 et 10 cc. de  $(\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{HCl})$ , puis à chacune, de la potasse 2N pour amener finalement au même volume 50 cc. Comme précédemment,  $n$  indique le rapport du nombre d'atomes de métal au nombre de molécules d'acide actif.

#### COURBES DE NEUTRALISATION.

1)  $n = 1/3$ .

A 10 cc. de solution demi-moléculaire de  $\text{SaK}^2$  nous ajoutons 1,66 cc. de  $(\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{HCl})$ ; nous obtenons de suite un précipité blanc d'hydroxyde de bismuth; au fur et à mesure de l'addition de potasse, le précipité diminue et il finit par disparaître quand le volume d'alcali versé correspond à la transformation de l'acide en sel acide, c'est-à-dire lorsqu'on a ajouté presque 2,5 cc. de potasse 2N. La solution claire obtenue possède un pouvoir rotatoire relativement faible. (Tableau 14.)

La courbe représentative (fig. 9, a) part du point où la dissolution

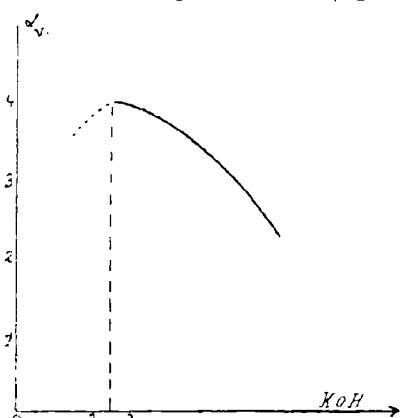


FIG. 9, a.

s'est faite, dissolution due à la formation d'un sel double normal de formule  $(\text{SaK})_3\text{Bi}$ , puis descend vers l'axe des abscisses, ce qui indique l'hydrolyse des sels de bismuth.

2)  $n = 1$ .

Deux essais ont été indispensables; le premier va jusqu'à la neutralisation de l'acide chlorhydrique par la quantité voulue de potasse ajoutée progressivement, ce qui fournit des rotations droites; dans le deuxième, l'addition d'un excès d'alcali donne une liqueur stable, mais la neutralisation de cet excès diminue cette stabilité et fait apparaître un pouvoir rotatoire négatif. Ainsi,

lorsque nous libérons l'hydroxyde de bismuth et qu'une fonction acide de  $\text{SaH}^2$  est neutralisée, la liqueur s'éclaireit, mais ne tarde pas à devenir louche et enfin opaque.

TABLEAU 14.

$n = 1/3$						
KOH(2N)	$\alpha_v^{25}$	$\alpha_v^{50}$	KOH(2N)	$\alpha_v^{25}$	$\alpha_v^{50}$	
2,25	ppté	ppté	4	3,75	1,87	
2,50	4,08	2,04	5	3,38	1,69	
3	3,98	1,99	6	2,86	1,43	
3,50	3,89	1,94	7	2,23	1,12	
$n = 1, \text{ a}$						
KOH(2N)	$\alpha_v$	HCl(N)	$\alpha_v$	$\alpha_v$	$\alpha_v$	$\alpha_v$
			Imméd.	1 m.	2 m.	5 m.
13	ppté	0,50	4,73	4,73	—	—
13,80	— 2,98	0,75	4,86	4,80	—	—
14	— 2,63	1	4,78	4,67	4,60	—
14,50	1,52	1,50	4,12	3,85	3,24	— 2
14,75	3	2	— 1,03	— 1,24	— 1,43	— 1,59
15	4,82	2,50	— 2,70	— 2,87	— 2,96	— 3
15,25	4,90	2,75	— 2,60	— 2,75	louche	ppté
16	4,62	3	— 2,25	louche	ppté	
18	3,53	3,25	ppté	ppté		
20	2,87					
25	1,85					
$n = 3/2, \text{ d}$						
KOH(2N)	$\alpha_v^{50}$	KOH(2N)	$\alpha_j^{50}$			
20	ppté	23	ppté			
21	— 4,79	23,2	— 3,43			
22	5	24	4,30			
22,2	8,94	24,8	6,36			
22,4	11,45	25	7,28			
22,5	13,30	25,60	8,37			
23	13,10	26	8,30			
24	11,60	27	8,14			
26	9,84	30	6,93			
30	6,45	35	5,31			
32,5	3,14	40	4,78			
40	1,80	42,50	4,16			
$n = 2$						
KOH(2N)	$\alpha_v^{50}$	KOH(2N)	$\alpha_v^{50}$			
26	ppté	31,5	19,76			
27	— 1,99	32	19,52			
27,40	— 1,90	34	18,94			
28	— 0,28	40	18,60			
29	8,09	50	17,38			
29,50	13,24	60	12,73			
30	20	70	7,33			
30,50	20,22	80	4,95			
31	20,05	90	1,78			

Cette dissolution suivie de précipitation nous a amené à admettre qu'il existe probablement, en plus du composé dextrogyre, une combinaison instable et lévogyre.

a) A 10 cc. d'une solution demi-moléculaire de  $\text{SaK}^2$ , nous ajoutons 5 cc. de  $(\text{BiCl}_3, 3\text{HCl})$ , puis de la potasse 2N jusqu'à ce que nous observions au polarimètre une rotation invariable. (Tableau 14, a.)

b) 10 cc. de la même solution, additionnés de 16 cc. de potasse 2N et de 5 cc. de  $(\text{BiCl}_3, 3\text{HCl})$ , sont traités par l'acide chlorhydrique titré, versé peu à peu, afin que la liqueur ne perde pas rapidement sa stabilité. (Tableau 14, b.)

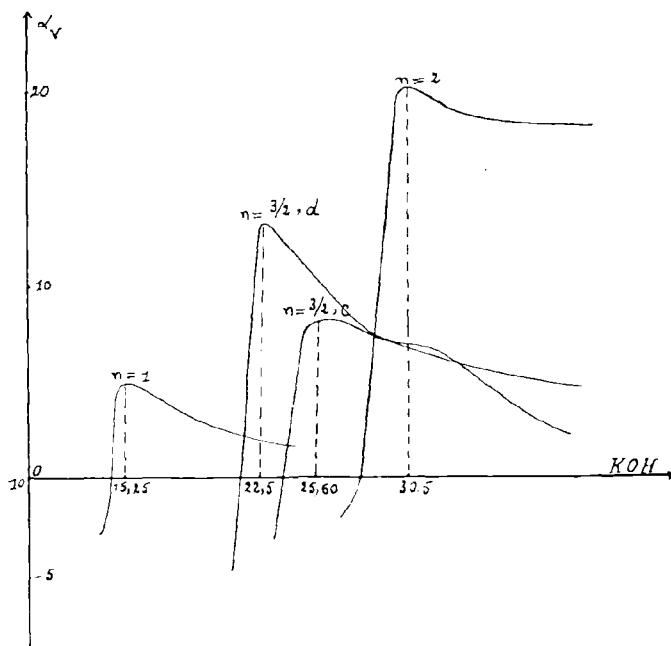


FIG. 9, b.

Notons que les rotations négatives observées ne correspondent nullement aux valeurs réelles, la précipitation au bout de quelques minutes ne permettant pas d'attendre suffisamment pour que la mutarotation cesse et que l'équilibre soit atteint.

Les courbes relatives à ces deux essais présentent deux points singuliers ; l'un est un maximum indiquant l'existence d'un composé dextrogyre ; l'autre, un minimum, représente la combinaison instable ayant un pouvoir rotatoire négatif (fig. 9, b).

3)  $n = 3/2$ .

En partant de 10 cc. de solution demi-moléculaire de  $\text{SaK}^2$  ou de 1 gr., 25 de  $\text{SaKH}$ , nous obtenons encore un maximum et un minimum, comme dans le cas précédent (tableau 14, c et d), (fig. 9, b).

4)  $n = 2$ .

10 cc. de  $\text{SaK}^2$  sont ajoutés à 10 cc. de ( $\text{BiCl}_3$ , 3HCl) ; aucun trouble ne se produit, l'alcali contenu dans la molécule de  $\text{SaK}^2$  n'étant pas suffisant pour libérer l'hydroxyde de bismuth ; dès qu'on introduit quelques gouttes de potasse 2N, la liqueur commence à devenir louche, puis par une nouvelle addition de base, de plus en plus foncée et nous obtenons finalement le précipité ; lorsque la quantité de base versée correspond à la libération de la totalité de l'hydroxyde et à la neutralisation d'une seule fonction acide de  $\text{SaH}^2$ , le précipité disparaît momentanément et il réapparaît après quelques secondes ; spécifions que le volume d'alcali utilisé à cet effet est très légèrement supérieur à la valeur théorique, comme c'était le cas du reste pour  $n = 3/2$  et pour  $n = 1$ .

La réapparition du trouble permanent est si rapide qu'aucune mesure valable ne nous semblait possible. Les valeurs insérées dans le tableau ne sont donc que les rotations observées au moment de la disparition du précipité : le pouvoir rotatoire croît encore en valeur absolue, mais l'instabilité de la solution ne permet pas d'étudier l'influence du temps. (Tableau 14.)

Une nouvelle addition de potasse fait redissoudre le précipité ainsi formé et la liqueur claire, à l'inverse de la précédente, reste constamment stable ; son pouvoir rotatoire augmente jusqu'à un certain moment, puis décroît sous l'influence d'un excès de base.

Les rotations observées pour les diverses valeurs de  $n$  et mentionnées au tableau 14 nous rendent compte que les maxima ont lieu quand l'hydroxyde de bismuth a été libéré et que les deux fonctions acides de  $\text{SaH}^2$  sont intégralement salifiées.

Toutes les solutions possèdent nettement le phénomène de mutarotation avec une instabilité qui croît avec la concentration de l'oxyde

dans le mélange. Voici les rotations trouvées au bout de 24 heures pour trois valeurs principales de  $n$ .

$n$	V 1 heure	V 24 heures
1	4,25	5,12
3/2	7,15	8,25
2	15,85	22,80

L'allure des courbes (fig. 9, b) nous montre aussi que toutes les solutions ne sont stables en présence d'un excès de base que si cet excès est petit.

Le maximum maximorum a lieu pour  $n = 2$ , fait confirmé par l'étude des variations continues. Le pouvoir rotatoire moléculaire de ce composé est :

$$[\alpha]_M^V = \frac{22,80 \cdot 50 \cdot 2000}{2 \cdot 10 \cdot 100} = 1140$$

sa dispersion est normale :

$$D = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \frac{42,50}{19,84} = 2,18.$$

Cependant l'étude des différents mélanges en fonction de l'alcali ajouté met en évidence un complexe lévogyre dont l'instabilité ne nous a pas permis de faire une étude précise.

Aussi bien par libération de l'hydroxyde avec la quantité nécessaire de potasse que par addition d'une forte dose d'alcali suivie d'une neutralisation exacte par l'acide chlorhydrique de l'excès de cet alcali de façon à revenir finalement au terme [SaKH, Bi(OH)<sup>3</sup>], nous n'avons pas pu obtenir des valeurs relativement voisines du pouvoir rotatoire, même en opérant dans le tube polarimétrique dans le but de réduire le temps.

Nous avons de même observé que la mutarotation est assez grande et pour  $n = 3/2$ , nous avons obtenu au bout de trois minutes une rotation franchement supérieure, en valeur absolue, le pouvoir rotatoire passant de — 3,30 à — 4,07 ; une attente plus longue provoque un louche abondant.

Les rotations trouvées pour  $n = 2$  ne permettent pas de conclure si le complexe lévogyre se forme avec 3/2 ou 2 atomes de bismuth.

D'autre part, l'application de la méthode de Job ne semble pouvoir nous mener à une conclusion nette, étant donné la mutarotation des mélanges ; nous pouvons à priori admettre que la combinaison

gauche ne peut exister pour  $n = 1$ , car, dans les mêmes conditions de durée et d'opération et malgré son instabilité plus grande, le pouvoir rotatoire négatif observé est plus grand pour  $n = 3/2$  que pour  $n = 1$ .

Les mesures effectuées pour d'autres valeurs de  $n$  (1,6, 1,7, 1,8, 1,9) nous ont montré une décroissance du pouvoir rotatoire au fur et à mesure que la valeur  $n$  augmentait.

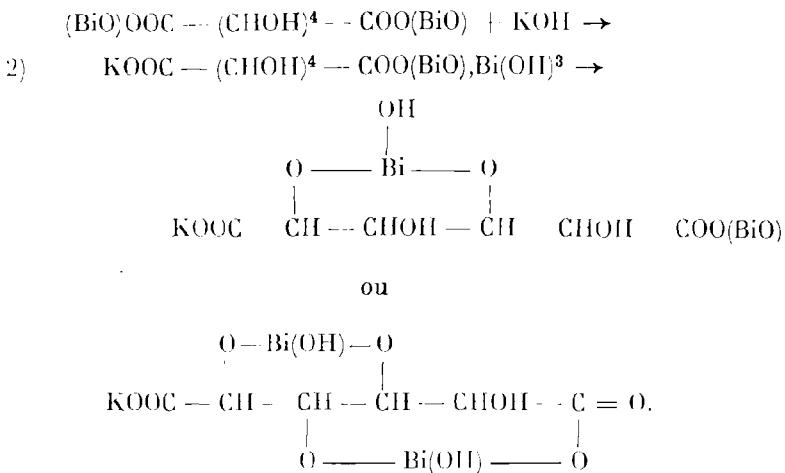
$n$	1,6	1,7	1,8	1,9	2
$\alpha_v$	-2,86	-2,12	-2,03	-1,99	-1,95

Bien que le pouvoir rotatoire moléculaire pour  $n = 3/2$  soit beaucoup plus grand en valeur absolue dans les mêmes conditions d'opération que celui correspondant à chacune des autres proportions, il est prématué d'admettre que le complexe lévogyre résulte de la dissolution de trois molécules d'hydroxyde dans deux molécules de saccharate acide de potassium. Il est plus vraisemblable d'émettre l'hypothèse suivante :

Le saccharate de bismuthyle de formule  $C_6H^{18}O^8 \cdot 2BiO$ , existe à l'état amorphe et a été préparé par HEINTZ (19); ce corps, insoluble dans l'eau froide, est soluble dans la potasse en excès; si la quantité de base ajoutée à ce corps correspondait au déplacement de bismuth fixé sur les deux fonctions acides de  $SaH^2$ , on se trouverait en présence du complexe dextrogyre dont nous avons expliqué la formation; si au contraire nous ne neutralisions qu'une seule fonction acide de  $SaH^2$  par une base titrée, nous obtiendrions une liqueur qui se troublerait instantanément.

Cette dissolution nous fait admettre que l'alcali a décomposé le sel de bismuthyle en saccharate acide de potassium et hydroxyde de bismuth; celui-ci se fixe immédiatement sur les oxyhydriles alcoolique et acide en donnant la combinaison lévogyre; il ne peut en être autrement, car, la solution obtenue transparente momentanément, possède un pouvoir rotatoire négatif, tandis que le saccharate acide de potassium est dextrogyre et le fait de la dissolution prouve à lui seul que deux atomes de bismuth sont combinés à une molécule de  $SaKH$ .

En résumé, la solution instable obtenue par la dissolution de deux molécules de  $Bi(OH)^3$  dans le saccharate acide alcalin démontre la formation d'un complexe lévogyre suivant le cycle :



Si nous filtrions le précipité formé et que nous mesurions la rotation du filtrat, nous observerions un pouvoir rotatoire gauche, dû à ce que la liqueur contient encore du bismuth en proportion équimoléculaire suivant la réaction (2).

## CONCLUSION

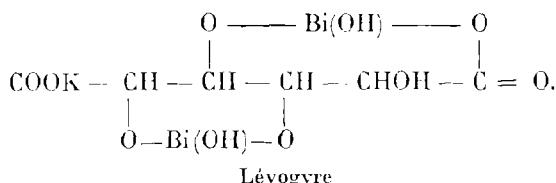
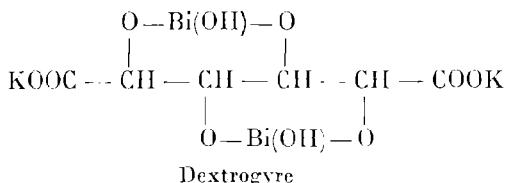
En partant d'une solution chlorhydrique de trichlorure de bismuth, avec l'acide saccharique, on peut arriver à mettre en évidence, par neutralisation des divers mélanges, l'existence de trois points remarquables :

Le premier correspond au point d'inflexion de la courbe de Job, c'est-à-dire à un saccharate double de potassium et de bismuth ; son sel acide n'a pas pu être obtenu.

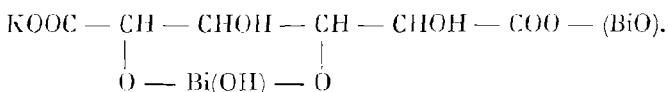
Le deuxième se rapporte à un véritable complexe dextrogyre, où deux atomes de bismuth sont fixés sur les fonctions hydroxylées du saccharate neutre alcalin, en formant deux cycles hétérogènes comme l'émétique d'antimoine ; il possède un pouvoir rotatoire moléculaire assez considérable et se montre résistant en milieu légèrement alcalin ; par contre, il se détruit progressivement sous l'influence d'un excès de base ; c'est l'effet de l'hydrolyse, comme l'allure des courbes nous le démontre.

Le troisième se rattache probablement au sel monopotassique du composé précédent, très instable, dont la mise en évidence nous a été impossible.

Nous attribuons à ces deux complexes les formules de constitution suivantes :



ou bien ce qui semble plus rationnel pour la combinaison lévogyre :



Cette étude montre l'analogie que présentent les composés du bismuth avec ceux de l'antimoine ; elle nous apporte un appui frappant en faveur de la constitution que nous avons admise pour l'émettique saccharique.

Au contraire, les complexes bismuthyo-sacchariques se différencient nettement de ceux relatifs à l'acide tartrique signalés par SCHWARZENBERG (109), SCHNEIDER (110), BAUDRAN (76), MONTEMARTINI (111) et ROSENHEIM (80) et où le rapport acide : métal est égal à 1.

Enfin l'arsenic, bien qu'appartenant au même groupe de la classification de MENDELEIEFF paraît franchement dissemblable de l'antimoine et du bismuth aussi bien dans ses complexes tartriques que dans ceux qu'il forme avec l'acide saccharique.

Sa fonction métalloïdique plus marquée lui confère plus d'affinité pour les bases et c'est ce qui explique le caractère assez particulier du seul complexe que nous avons pu mettre en évidence.

- (74) JUNGFLEISCH. *Bull. Soc. Chim.*, **40**, 1883, p. 98 ; **29**, p. 244.  
(75) CLARKE F. W. et STALLO. *D. Ch. G.*, **13**, p. 1787 ; **16**, 1883, p. 2986 ;  
*J. Soc. Chem.* ; **12**, p. 319.  
(76) BAUDRAN. *Thèse de Doctorat*, Paris 1900.  
(77) SOUBEYRAN et CAPITAINE. *J. de Phar.*, **25**, p. 742.  
(78) PRUNIER. *Bull. Soc. Chim.*, **23**, 1900, p. 101.  
(79) KOHLSCHÜTTER. *D. Ch. G.*, **34**, 1901, p. 3822.  
(80) ROSENHEIM. *Z. Anorg. Chem.*, **48**, 1906, p. 205 ; **26**, 1901, p. 257 ; **35**, 1903,  
pp. 424-438.  
(81) BOUGAULT. *Bull. Soc. Ch.*, **35**, 1906, p. 338 ; — *C. R.*, **142**, 1906, p. 585.  
(82) HADRIECH. *Z. Phys. Chem.*, **12**, 1893, p. 494.  
(83) SWANBERG. *Nobel Instit.*, **3**, 1918, n° 26, p. 1.  
(84) KAHLENBERG. *Z. Phys. Chem.*, **17**, 1895, p. 527 ; **17**, 1898, p. 603.  
(85) LANDOLT. *Ber.*, **6**, 1873, p. 1077.  
(86) GROSSMANN. *Ber.*, **36**, 1903, p. 1606 ; **37**, 1904, p. 84 ; **38**, 1905, p. 3874 ; —  
*Z. f. Phys. Chem.*, **54**, 1906, p. 385 ; **56**, 1906, p. 577 ; **57**, 1907, p. 533.  
(87) PELOUZE. *Annales de Ch. et de Phys.*, **6**, 1842, p. 63.  
(88) REHLEN et HEZEL. *Annalen*, **487**, 1931, p. 213.  
(89) JACKSON et BRITTON. *J. Am. Soc. Chem.*, **1934**, pp. 1002, 1048 et 1055.  
(90) PÉLIGOT. *Annales de Ch. et de Phys.*, **20**, p. 289.  
(91) SCHIFF. *Annalen*, **104**, 1857, p. 329 ; **125**, 1863, p. 143.  
(92) GUNTZ. *Annales de Ch. Phys.*, **13**, 1883, p. 388.  
(93) DARMOIS. *C. R.*, **177**, 1923, p. 49.  
(94) VÉDURE. *Diplôme d'Etudes Supérieures*, Lille.  
(95) KLEIN et HENDERSON. *C. R.*, **96**, 1883, p. 1803 ; **97**, 1884, p. 1437.  
(96) BONNAVES. Voir n° (97).  
(97) DUQUÉNOIS. *Thèse de Doc. en Phar.*, Strasbourg, **1935**.  
(98) PARISELLA et F. CHIRVANI. *C. R.*, **199**, 1934, p. 203.  
(99) TIMON-DAVID. *Bull. Soc. Ch.*, **36**, 1924, p. 956.  
(100) FISCHER J., etc. *J. Assoc. Agr. Chem.*, **15**, 1932, p. 461.  
(101) BREVET. *Ch. Abst.*, **1933**, p. 3293.  
(102) JUNG et SCHMIDT. *Ch. Abst.*, **1933**, p. 2161 ; **1934**, p. 7432.  
(103) WILHELM-TRAUBE, etc. *Ber.*, **66**, 1933, pp. 1545-1556.  
(104) PROSKOURIAKOFF, etc. *J. Am. Soc. Chem.*, **56**, 1934, p. 996.  
(105) GRIEG et DRYERRE. *Ch. Abst.*, **1935**, p. 7469.  
(106) BREVET. *Ch. Abst.*, **1935**, p. 2149.  
(107) MISCHERLICH. *Annales de Ch. Phys.*, **13**, p. 388.  
(108) HENDERSON. *J. Am. Soc. Chem.*, **67**, 1895, p. 103.  
(109) SCHWARZENBERG. *Annalen der Chem. Phar.*, **59**, p. 244 ; — *Annales de  
Chim. et de Phar.*, **12**, p. 377.  
(110) SCHNEIDER. *Annalen der Chem. Phar.*, **88**, p. 45.  
(111) MONTEMARTINI. *Gazz. Chim. Ita.*, **30**, 1900, p. 421.

## DEUXIÈME PARTIE

---

### ÉTUDE DES COMPLEXES DE QUELQUES MÉTAUX DIVALENTS : PLOMB ET NICKEL

---

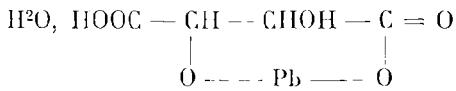
#### CHAPITRE PREMIER

---

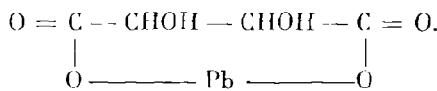
##### Complexes plombo-sacchariques.

Des recherches sur les complexes plombo-tartriques ont été faites par KAHLENBERG (112), mais les conclusions en sont peu nettes.

M. PARISELLÉ (113) s'est proposé de rechercher par voie polarimétrique les complexes définis que peuvent donner les diverses variétés de tartrate de plomb avec les alcalis. En partant des solutions d'acide tartrique et de nitrate de plomb, il a réussi à mettre en évidence l'existence de deux variétés de tartrate de plomb de propriétés chimiques et de constitutions différentes : alors que l'une est un sel hydraté, se formant lentement en fines aiguilles, la deuxième est une poudre cristalline, sans action sur la phtaléine, provenant de la transformation de la première. Il lui a semblé raisonnable d'attribuer à ces deux variétés des formules de constitutions différentes liées par la réaction :



Acide plombo-tartrique

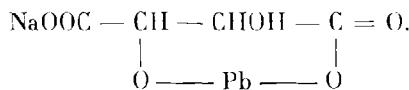


Tartrate de plomb

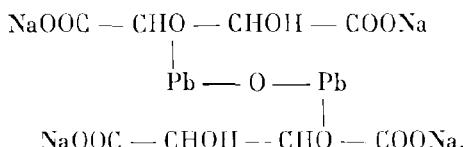
L'étude systématique de l'influence de la dilution et des proportions

variables des divers mélanges d'acide tartrique et de nitrate de plomb l'a conduit aux conclusions suivantes :

1<sup>o</sup> Lorsqu'on ajoute de la soude à un mélange équimoléculaire, il se forme d'abord un premier complexe lévogyre monosodé de formule :



2<sup>o</sup> Un excès convenable de soude donne le complexe dextrogyre tétrasodique :



3<sup>o</sup> Un grand excès de soude fait changer de nouveau le signe du pouvoir rotatoire et donne naissance à un complexe héxasodique.

4<sup>o</sup> En remplaçant dans les expériences précédentes la soude par l'ammoniaque, on obtient des résultats nettement différents : alors que la solubilisation du tartrate de plomb a encore lieu pour une proportion déterminée d'ammoniaque, la rotation reste négative et croît en valeur absolue lorsqu'on augmente la dose de cet alcali ; le premier composé lévogyre existe encore, mais il subsiste en présence d'un excès de la base faible.

Pour voir si les résultats précédents se généralisaient dans le cas d'un acide-alcool à chaîne plus longue, nous avons étendu ces recherches aux acides saccharique et gluconique (136).

#### PRÉPARATION DE LA SOLUTION D'UN SEL DE PLOMB.

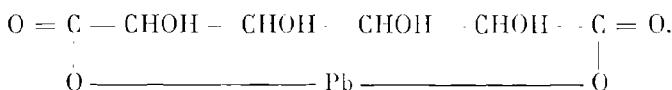
La solution demi-moléculaire de nitrate de plomb est préparée en en dissolvant 82, 80 grammes dans la quantité suffisante d'eau et ramenant ensuite au volume 500 cc. Le dosage du plomb se fait par la méthode habituelle, en le précipitant sous forme de sulfate de plomb.

L'acide saccharique est employé à l'état de saccharate neutre : on neutralise une quantité déterminée de saccharate acide de potassium par la potasse titrée et on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge pour avoir une solution de même titre que la précédente.

L'étude méthodique des quantités de potasse à verser dans les

mélanges en proportions variables de ces deux solutions pour obtenir un précipité d'hydrate de plomb permanent, puis, une redissolution de ce précipité nous a conduit à constater que cet alcali ne peut dissoudre l'hydroxyde de plomb au sein d'une solution de saccharate neutre que jusqu'à concurrence de deux atomes de plomb pour une molécule de  $\text{SaK}_2$ ; au delà, on obtient un précipité persistant.

Lorsqu'on ajoute de la potasse à un mélange en proportion équimoléculaire d'acide saccharique et de nitrate de plomb, on constate la formation d'un précipité insoluble, dès la neutralisation de l'acide nitrique contenu dans le sel de plomb; l'analyse de ce précipité nous donne la composition d'un sel neutre de formule :



Cependant, HEINTZ (19) admet que l'addition d'un sel soluble de plomb à un saccharate acide ou à un saccharate neutre donne des sels de compositions différentes : ainsi, en partant du saccharate acide d'ammonium et en milieu acétique, il obtient à 80° le sel neutre ci-dessus, tandis que le chauffage avec un saccharate neutre lui a fourni un corps insoluble de formule :  $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^8\text{Pb}^3$ .

Nous avons cherché comment le mélange équimoléculaire de cet acide avec le nitrate de plomb ou le sel neutre précédent se comporte polarimétriquement quand on lui ajoute une quantité progressive d'alcali.

En dissolvant 2,5 grammes, soit 1/100 de molécule de  $\text{SaKH}$ , dans 20 cc. d'une solution demi-moléculaire de nitrate de plomb, nous obtenons un précipité blanc qui se transforme en une masse gélatineuse au bout de quelques minutes ; c'est le saccharate neutre de plomb.

L'addition de potasse N fait augmenter le volume du précipité par suite de la mise en liberté croissante d'hydroxyde de plomb, provenant du sel neutre qui avait pris naissance, la solution alors se prenant en masse. Au fur et à mesure que nous ajoutons de l'alcali, nous observons les mêmes aspects dans l'ordre inverse : transformation de la masse en précipité gélatineux, puis disparition de celui-ci pour donner une liqueur transparente.

Le tableau (15) donne les rotations observées après la solubilisation totale de l'hydroxyde :

TABLEAU 15.

KOH N)	$\alpha_v$	$\alpha_v^{50}$	KOH(N)	$\alpha_v$	$\alpha_v^{50}$
observe			observe		
25	ppté	ppté	31	0,82	0,34
26	2,75	— 2,52	32	0,93	0,96
27	— 1,75	— 1,84	33	1,00	1,06
28	— 0,95	0,90	34	1,00	1,08
29	— 0,15	0,14	35	1,00	1,10
30	0,50	0,50	40	1,00	1,12

Les résultats de ces mesures préliminaires relatives à  $n = 1$  nous montrent que l'addition d'un alcali au saccharate de plomb donne naissance à deux composés de signe contraire ; le premier est un sel monobasique lévogyre instable, mais contrairement à ce qui s'est passé pour le bismuth, nous avons pu le mettre en évidence, la solution restant transparente un temps suffisant. Nous verrons que cette instabilité croît avec la valeur de  $n$ , de sorte que pour  $n = 2$ , il faut envisager un autre moyen pour nous assurer de la constance du résultat.

Le deuxième complexe, lui, est une combinaison dipotassique, mais à l'encontre du premier, il a une stabilité considérable vis-à-vis des bases.

Pour rechercher la composition de ces complexes nous avons appliqué la méthode des variations continues de Job.

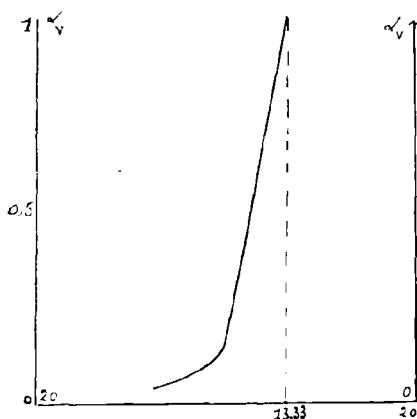


FIG. 10.

La solution demi-moléculaire de saccharate neutre est préparée en dissolvant 12,4 grammes, soit  $1/20$  de molécule de SaKH, dans 50 cc. de potasse N et ramenant finalement au volume 100 cc.

La solution de nitrate de plomb utilisée est de même titre que celle du sel actif.

La seule courbe capable de nous orienter dans la détermination des complexes serait celle relative à  $\text{SaK}^2$ ,  $\text{Pb(OH)}^2$ ,

la solubilisation de l'hydroxyde de plomb dans l'acide saccharique n'étant guère possible et les mélanges correspondant à  $[\text{SaKH}, \text{Pb(OH)}^2]$  donnant des solutions sur lesquelles on ne peut pas étudier l'influence du temps (fig. 10) (tableau 16).

Nous ajoutons une deuxième courbe pour bien montrer que l'excès d'alcali ne réagit pas sur la stabilité du complexe ; au contraire, le pouvoir rotatoire croît en même temps avec la quantité de base versée (tableau 17).

1)  $\text{SaK}^2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^2$ .

TABLEAU 16.

$\text{SaK}^2 \frac{\text{M}}{2}$	$(\text{NO}_3)^2 \text{Pb} \frac{\text{M}}{2}$	KOH(N)	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_v$	$\alpha_v$
				Immédiate	24 h.
15	5	5	15	0,03	0,04
14	6	6	14	0,04	0,04
13,33	6,66	6,66	13,33	0,04	0,04
12	8	8	12	0,04	0,08
10	10	10	10	0,12	0,15
8	12	12	8	0,16	0,73
6,66	13,33	13,33	6,66	0,32	1,04
6	14	14	6	pptré	pptré

2)  $\text{SaK}^2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^2$  avec l'excès de potasse.

TABLEAU 17.

$\text{SaK}^2 \frac{\text{M}}{2}$	$(\text{NO}_3)^2 \text{Pb} \frac{\text{M}}{2}$	KOH(N)	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_v$	$\alpha_v$
10	5	10	5	0,40	0,43
7,5	7,5	13	2	0,77	0,80
5	10	15	0	1,62	1,75
4,5	10,5	15	0	pptré	pptré

Ici encore le maximum a lieu pour  $n = 2$ .

En étudiant d'une façon précise la courbe de neutralisation du mélange relatif à  $n = 2$ , nous notons à titre de comparaison les variations du pouvoir rotatoire pour les autres valeurs de  $n$ .

COURBES DE NEUTRALISATION.

1) Pour  $n = 2$ .

Aux différents flacons contenant chacun 10 cc. d'une solution demi-moléculaire de  $\text{SaK}^2$ , nous ajoutons 20 cc. de nitrate de plomb, puis de la potasse normale en quantité croissante pour amener finalement au même volume 50 cc.

Le tableau (18) nous montre que l'excès d'alcali stabilise le complexe formé tout en donnant lieu à une anomalie vis-à-vis de la loi de dilution de Bior.

TABLEAU 18.

KOH(N)	$\alpha_V$	$\alpha_V$	$\alpha_V$	$\alpha_V$	$\alpha_V$
	Immédiate	Dilution $\frac{1}{2}$			
15	— 1,62	— 0,47	20	1,35	0,36
16	— 2,88	— 1,03	22,5	1,63	0,42
17	— 1,96	— 0,70	25	2,04	0,49
18	— 0,09	0,00	30	2,18	0,53
19	0,50	0,12	35	2,32	0,64

Toutes les solutions doublées de volume à l'aide d'eau, donnant des rotations différent de la moitié de la valeur initiale, ce qui établit l'influence de la concentration. Nous observons de même que le composé lévogyre se forme lorsqu'une fonction acide de  $SaH^2$  est salifiée. Ainsi en dissolvant 1 gr., 25, soit 1/200 de molécule de  $SaKII$ , dans 20 cc. de potasse normale et en lui ajoutant 20 cc. de nitrate de plomb, par portions de 5 cc., nous constatons une dissolution intégrale de l'hydroxyde de plomb formé dans le saccharate acide et une rotation négative.

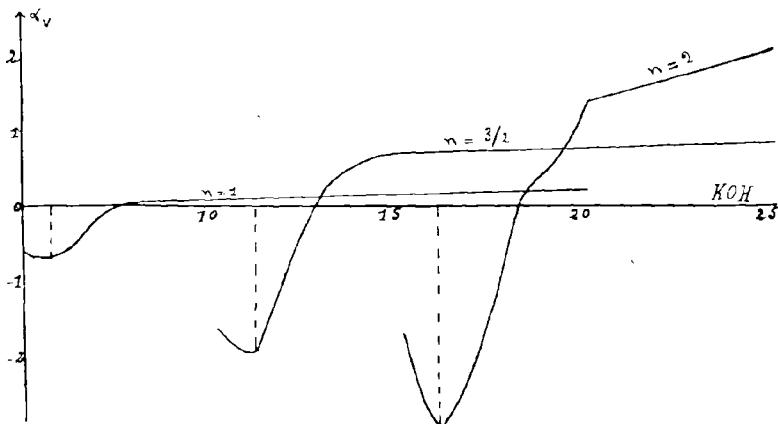


FIG. 11.

Cet ordre d'opérations est nécessaire et évite la formation de grumeaux très difficiles à dissoudre ; la solution ainsi obtenue reste transparente pendant un temps suffisant pour qu'on puisse étudier sa stabilité vis-à-vis d'un alcali.

L'addition de potasse normale fait changer le signe du pouvoir rotatoire tout en le faisant croître (fig. 11) (tableau 18).

Le tableau (19) nous rend compte que le complexe lévogyre, lui non plus, ne suit pas la loi de dilution de BIOT.

KOH(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_v^{50}$	$\alpha_v$
			Dilution $\frac{1}{2}$
20	10	— 3,38	— 1,40
22	8	— 2,00	— 0,72
25	5	1,55	0,43
30	0	2,12	0,53
35	0	2,25	0,59

2) Pour  $n = 3/2$  et  $n = 1$ .

La même étude a été faite pour 10 cc. de SaK<sup>2</sup> mélangés respectivement à 10 et 15 cc. de nitrate de plomb. Nous avons de même constaté que la loi de dilution n'est pas satisfait aussi bien pour les solutions donnant des rotations gauches que pour celles de signe contraire (fig. 11).

TABLEAU 20.

$n = 1$			$n = 3/2$		
KOH(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_v$	KOH(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_v$
5	25	— 0,63	10	15	— 1,62
6	24	— 0,60	11	14	— 1,90
7	23	— 0,08	12	13	— 0,66
8	22	0,02	13	12	0,22
10	20	0,09	14	11	0,64
12	18	0,11	15	10	0,68
15	15	0,13	17,5	7,5	0,73
20	10	0,18	20	5	0,76
			30	0	0,82

Les tableaux (18) et (20) nous montrent qu'en partant d'un sel soluble de plomb et de l'acide saccharique, nous parvenons à combiner l'hydroxyde de plomb libéré par un alcali avec l'acide actif sous deux formes

a) Forme monopotassique, lévogyre, instable en milieu acide et plus résistante en présence d'un petit excès de base ;

b) Forme dipotassique, dextrogyre, possédant une stabilité très accentuée vis-à-vis des bases.

Or, la méthode de Job nous a conduit à admettre que le complexe défini se forme par la dissolution de deux atomes de plomb dans une molécule de saccharate neutre et l'écart maximum entre le maximum observé avec la droite de « non-combinaison » a lieu pour  $n = 2$ .

Cela nous fait conclure, vu la dissolution de deux atomes de plomb dans le saccharate acide, que le complexe lévogyre est la forme monopotassique du composé précédent.

Notons que l'instabilité du complexe lévogyre est beaucoup moins grande que pour celui trouvé dans le cas du bismuth : tandis qu'il nous était impossible d'obtenir les rotations réelles du composé de bismuthyle lévogyre, même par la méthode du titrage en retour, les valeurs du pouvoir rotatoire du composé plombique peuvent être mesurées, soit en dissolvant le saccharate acide dans la quantité nécessaire de potasse et en y ajoutant du sel de plomb, soit en alcalinisant fortement le mélange d'acide actif et de nitrate de plomb et neutralisant l'excès de cette base par l'acide nitrique ; dans les deux cas, il faut avoir soin de ne libérer l'hydroxyde de plomb qu'en plusieurs phases, la dissolution se faisant lentement.

De cette étude, nous pouvons conclure que l'acide saccharique se combine avec l'hydroxyde de plomb pour donner deux types de complexes.

1<sup>o</sup> Complexé lévogyre, contenant deux atomes de plomb et possédant un pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_M^v = - \frac{3,38 \cdot 50 \cdot 2000}{2 \cdot 10 \cdot 100} = -170.$$

2<sup>o</sup> Complexé dextrogyre qui n'est autre que la forme dipotassique du composé précédent et qui possède un pouvoir rotatoire relativement faible :

$$[\alpha]_M^v = \frac{1,35 \cdot 50 \cdot 2000}{2 \cdot 10 \cdot 100} = 70$$

sa dispersion est normale :

$$D = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,28.$$

En remplaçant dans les expériences précédentes la potasse par l'ammoniaque, nous obtenons des résultats analogues : l'addition de l'ammoniaque libère l'hydroxyde qui se dissout dans le saccharate acide d'ammonium pour former le complexe lévogyre diplombique ; la neutralisation de la deuxième fonction acide par cet alcali donne naissance au composé dextrogyre qui s'hydrolyse comme dans le cas d'une base forte.

Ces résultats nous font admettre que l'acide saccharique, tout comme l'acide tartrique, donne deux types de complexes, lévogyre et dextrogyre, mais contenant deux atomes de plomb par molécule acide ; ces composés sont partiellement hydrolysés et la formation du premier s'accompagne d'un important phénomène de mutarotation.

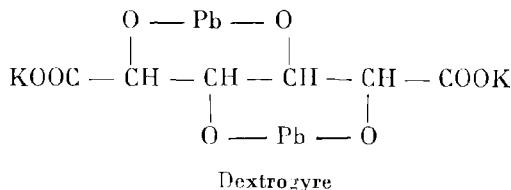
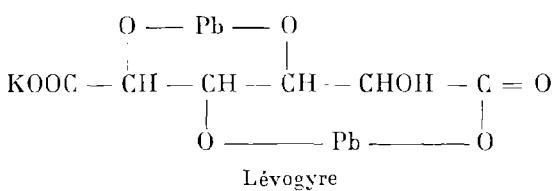
Par contre deux différences notables sont à signaler :

a) Le complexe dextrogyre est très stable en milieu alcalin, un excès de base ne changeant plus le sens de la rotation.

b) L'ammoniaque se comporte, ici, exactement comme les bases fortes.

Les complexes plombo-tartriques possèdent un cycle probablement dans leur formule de constitution, tandis que les composés plombo-sacchariques forment deux cycles hétérogènes, par suite de la présence de deux atomes de plomb dans leur molécule.

Nous leur avons attribué respectivement les deux formules suivantes :



## CHAPITRE II

### **Complexes plombo-gluconiques.**

---

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'acide saccharique forme avec l'hydroxyde de plomb deux types de complexes en présence d'une base forte ou faible. Nous allons voir dans ce qui suit que l'acide gluconique ne donne qu'un seul type de composé, lévogyre, qui se détruit en présence d'un excès d'alcali.

La solution demi-moléculaire d'acide gluconique est de même titre que celle de nitrate de plomb utilisée.

Les différents mélanges concernant la courbe de Job, sont préparés de façon à avoir dans 20 cc. du mélange,  $x$  cc. de nitrate de plomb et  $(20 - x)$  cc. d'acide gluconique. Le tableau (21) rend compte de la façon dont nous avons opéré et donne les résultats des mesures effectuées dès le mélange et après 64 heures.

TABLEAU 21.

1) GH, Pb(OH) <sup>2</sup> .					
GH $\frac{(N)}{2}$	$(NO_3)^2Pb \frac{M}{2}$	KOH(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_v$	$\alpha_v$
				Immédiate	64 h.
15	5	5	15	0,37	0,00
14	6	6	14	0,08	— 0,25
13,33	6,66	6,66	13,33	— 0,06	— 0,38
12	8	8	12	0,70	0,70
10	10	10	10	ppté	ppté
8	12	12	8	ppté	ppté

La courbe (fig. 12) donnant la rotation de ces mélanges en fonction de la composition présente un minimum correspondant à la formation d'un sel neutre indiqué par GRIESCHAMMER (40). La mutarotation nous a fait penser qu'il doit exister deux variétés de gluconate de plomb : l'une est un sel normal dans lequel l'atome de plomb salifie deux molécules d'acide gluconique, et possède un très faible pouvoir rotatoire négatif ; la deuxième est un véritable complexe de pouvoir rotatoire plus grand en valeur absolue et où l'atome de métal relie les deux oxyhydriles d'alcool primaire contenus dans la molécule (fig. 12) (tableau 21).

TABLEAU 22.

2) GK.Pb(OH)<sup>2</sup>.

$\text{GH} \frac{(\text{N})}{2}$	$(\text{NO}_3)^2\text{Pb} \frac{\text{M}}{2}$	KOH(N)	H <sub>2</sub> O	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_i$
15	5	12,5	7,5	0,06	0,08	0,14
14	6	13	7	— 0,08	— 0,25	— 0,98
13,33	6,66	13,33	6,66	— 0,40	— 0,50	— 1,50
12	8	14	6	— 0,70	— 0,87	— 2,15
11	9	14,5	5,5	— 1,08	— 1,28	— 3
10	10	15	5	— 1,35	— 1,62	— 3,45
9	11	15,5	4,5	— 1,55	— 1,78	— 3,85
8	12	16	4	— 1,62	— 1,92	— 4,20
7	13	16,5	3,5	— 1,32	— 1,48	— 3,30
6,66	13,33	16,66	3,33	— 1,00	— 1,18	— 2,60
6	14	17	3	— 0,64	— 1,00	— 1,56
5	15	17,5	2,5	ppté	ppté	ppté

La courbe représentative (fig. 12) se compose de deux droites : l'une partant de la rotation faible de l'acide gluconique, descend régulièrement pour aboutir à un point singulier indiquant la formation d'un complexe lévogyre de composition 2GK, 3Pb(OH)<sup>2</sup>; l'autre commence en ce point singulier et monte jusqu'à la limite de solubilité ; au delà, il est impossible d'obtenir une liqueur transparente.

Nous avons constaté, aussi bien dans la descente que dans l'ascension de la courbe, des rotations invariables et définitives qui démontrent la stabilité du composé formé et sa différence à ce point de vue avec le complexe non alcalin.

L'existence de ces deux complexes a été confirmée par l'étude de l'action d'une base telle que la potasse sur les divers mélanges.

Comme la loi de Biot s'applique et que le phénomène de mutation-rotation n'a pas lieu pour les valeurs  $n > 1$ , il suffit d'ajouter la

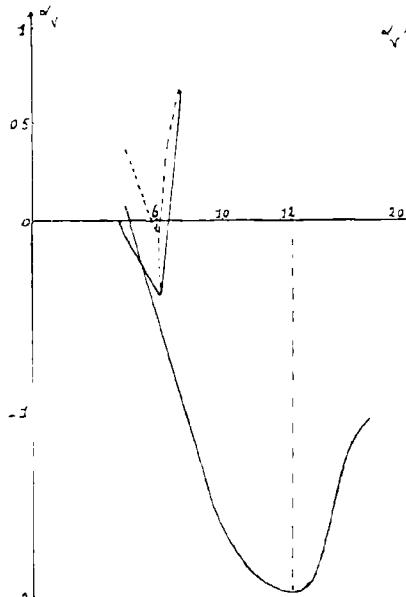


FIG. 12.

quantité progressive d'alcali à un même mélange et de ramener par un simple calcul, les rotations trouvées à celles correspondant au volume 50 cc.

A 10 cc. de gluconate de potassium (GK) demi-moléculaire nous avons ajouté respectivement 5, 10, 15 et 20 cc. de nitrate de plomb également demi-moléculaire.

Notons que pour  $n = 1/2$ , les mesures ont été effectuées en utilisant des flacons différents afin de pouvoir suivre le changement de sens de la rotation.

TABLEAU 23.

$n = 1/2$				$n = 1$		
KOH(N)	H <sub>2</sub> O	$\alpha_v^{50}$	$\alpha_v^{50}$	KOH(N)	H <sub>2</sub> O	$\alpha_v^{50}$
		Immédiate	98 h.			
5	30	0,50	— 0,20	13,75	16,25	ppté
6	29	0,58	0,25	14	16	— 1,33
7	28	0,82	ppté	14,5	15,5	— 1,33
8	27	ppté	ppté	15	15	— 1,38 (Max.)
9	26	ppté	louche	15,5	14,5	— 1,20
9,5	25,5	— 0,19	— 0,23	17,5	12,5	— 1,02
10	25	— 0,28	— 0,30	20	10	— 0,75
11	24	— 0,15	— 0,12	25	5	— 0,25
15	20	0,12	0,12	30	0	0,00
20	15	0,34	0,38	40	0	0,36
$n = 3/2$				$n = 2$		
KOH(N)	$\alpha_v^{50}$			KOH(N)	$\alpha_v^{50}$	$\alpha_v^{50}$
					observé	calculé
19	ppté			23,80	ppté	ppté
19,5	— 1,98			24	— 1,72	— 1,85
20	— 2,06 (Max.)			24	— 1,72	— 1,87
20,5	— 1,79			25	— 1,47	— 1,61
22,5	— 1,42			26	— 0,80	— 0,89
25	— 1,15			27,5	— 0,55	— 0,63
30	— 0,73			30	— 0,28	— 0,33
35	— 0,26			40	0,12	0,17
40	— 0,06			50	0,18	0,32
50	+ 0,10					

Les courbes (fig. 13) donnant les rotations observées pour les différentes valeurs de  $n$  en fonction de la quantité de base ajoutée mettent en évidence l'existence d'un maximum maximorum relatif à  $n = 3/2$ .

Cependant la courbe correspondant (fig. 13) à  $n = 1/2$  nous confirme une fois de plus qu'il doit y avoir deux variétés de gluconate de plomb : l'une, comme nous venons de le voir par l'étude des varia-

tions continues, est un sel normal où le plomb s'est fixé sur la fonction acide de l'acide gluconique (GH) et présente un pouvoir rotatoire presque nul ; l'autre, franchement lévogyre, est un composé où le

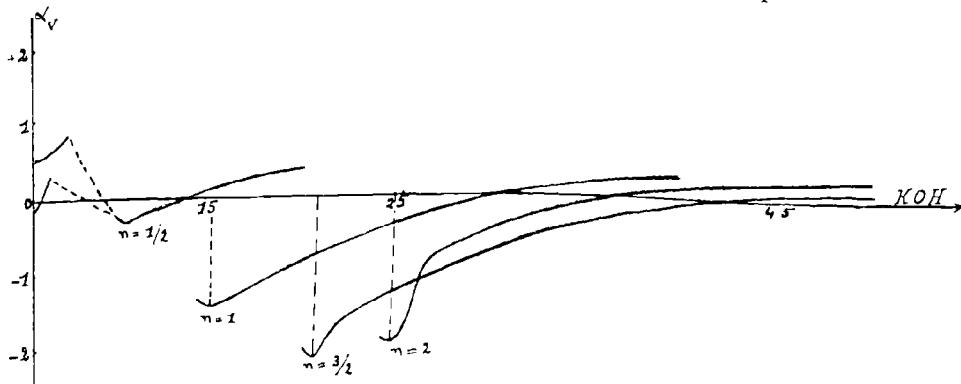
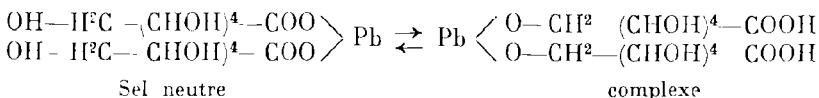
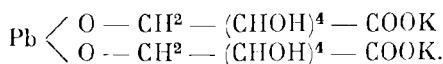


FIG. 13

plomb se trouve à l'état complexe et relie les deux oxhydriles d'alcool primaire des deux molécules d'acide gluconique en laissant libres les fonctions acides ; nous leur avons donné les formules de constitution suivantes :



Quand nous ajoutons de la potasse, le plomb se précipite à l'état d'hydroxyde tout comme à partir d'un sel minéral ; au fur et à mesure que la quantité d'alcali augmente, le volume du précipité diminue et finit par disparaître lorsque l'acide gluconique est totalement neutralisé ; c'est la partie pointillée de la courbe et on a pour le corps formé la formule de constitution :



Avec un grand excès d'alcali, l'hydroxyde de plomb ne se précipite plus et la courbe monte en traversant l'axe des abscisses et tend vers une allure asymptotique, attestant ainsi l'hydrolyse de ce complexe.

L'allure des autres courbes (fig. 13) nous indique de la même façon que tous les mélanges en proportions variables d'acide glucosique et d'hydroxyde de plomb s'hydrolysent par l'addition progressive d'un alcali et changent de signe en milieu nettement basique.

L'étude des courbes de neutralisation nous rend compte que le

véritable complexe prend naissance lorsque trois atomes de plomb entrent en combinaison avec deux molécules d'acide gluconique.

Le complexe ainsi formé, lévogyre, stable en milieu basique, possède un pouvoir rotatoire

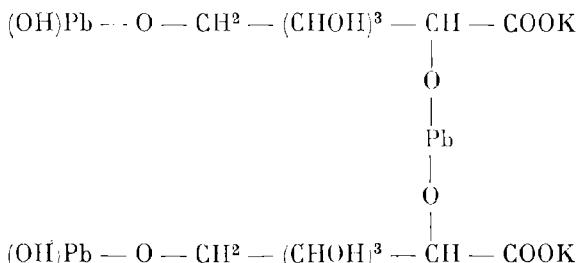
$$[\alpha]_V^{\text{v}} = - \frac{2,06 \cdot 50 \cdot 2000 \cdot 2}{2 \cdot 10 \cdot 100} = - 206.$$

Sa dispersion  $D = \frac{-4,75}{-1,95} = 2,5$  est normale.

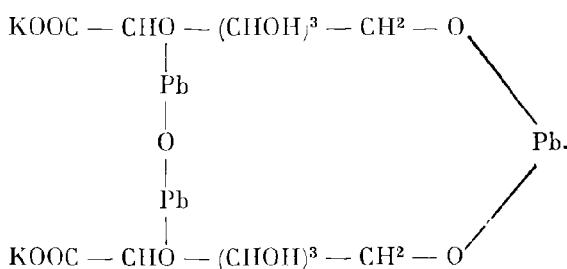
Au contraire des complexes plombo-sacchariques, il ne se forme pas par une réaction d'équilibre et la rotation observée, dès le mélange, conserve sa valeur, la mutarotation ayant lieu seulement pour  $n = 1/2$ .

De ces résultats et de ceux relatifs à l'acide saccharique, nous pouvons conclure que la bibasicité de l'acide saccharique contribue à former généralement deux sortes de complexes dans lesquels se trouvent ordinairement deux atomes d'un métal, complexe lévogyre et complexe dextrogyre. Par contre, l'acide gluconique ne réussit à dissoudre plus qu'un atome et demi et se rapproche davantage de l'acide tartrique.

En supposant l'hydrogène hydroxylique en position  $\beta$  et ceux des fonctions alcool primaire plus acides, nous avons considéré, comme probable, que la fixation du plomb se fait par l'un des deux schémas :



ou



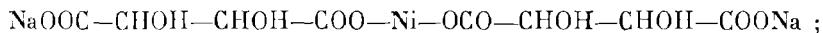
## CHAPITRE III

### Complexes nickelo-sacchariques.

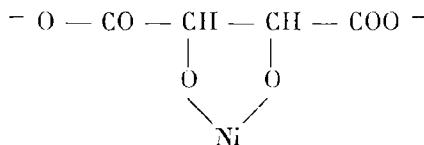
---

Le tartrate de nickel a été obtenu et étudié par TUPPUTI (114), WERTHER (115) et TOWER (116). Ces auteurs le préparent en saturant l'acide tartrique à l'ébullition par de l'hydrate de nickel.

Tout récemment MM. PARISELLE et MOUSSIEGT (117) ont conclu, des résultats obtenus lors d'une étude polarimétrique très développée, que le nickel peut se combiner à l'acide tartrique pour donner deux composés : le premier est un tartrate normal insoluble dans l'eau froide et auquel on peut rattacher le tartrate double de nickel et de sodium de formule :

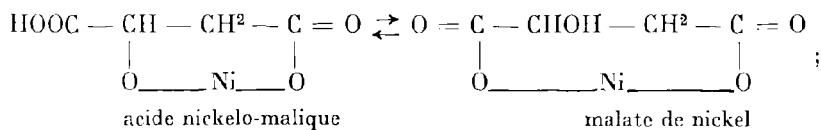


le deuxième renferme un ion complexe à raison d'un atome de nickel pour une molécule d'acide tartrique ; cet ion peut faire intervenir soit une, soit deux molécules d'acide tartrique. Dans le premier cas, il a la structure :



dans le second cas, sa structure est moins évidente.

Après les travaux de TOWER (118) et de PICKERING (119) sur les malates de nickel paraissent les études polarimétriques de M. DELSAL (120) qui mettent en évidence la formation de deux complexes : l'un, est l'acide nickelo-malique qui se forme en milieu peu concentré et qui est en équilibre avec le malate de nickel suivant le schéma



le deuxième est le sel alcalin de l'acide précédent qui se démolit très rapidement.

A ces recherches récentes, nous joignons celles que nous avons effectuées sur les acides saccharique et gluconique.

La solution de nitrate de nickel demi-moléculaire est préparée en dissolvant un poids équivalent à un demi-atome du nickel, soit 145,4 grammes du nitrate  $(NO_3)_2Ni \cdot 6H_2O$ , dans l'eau et complétant à un litre. Elle a été dosée par la méthode de BRUNCK, c'est-à-dire par la précipitation du nickel sous forme d'oxime à l'aide d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime.

La petitesse du pouvoir rotatoire que donnent les divers mélanges d'acide saccharique et d'hydroxyde de nickel nous a amené à ne pas trop les diluer. Par contre, une concentration assez forte fournit une coloration très intense qui rend la lecture difficile ; ainsi nos erreurs d'expériences sont légèrement plus élevées dans le cas des complexes de ce métal.

Jusqu'à présent, tous les essais pour isoler le saccharate de nickel à l'état cristallin ont échoué ; ce fait est dû à ce que ce métal a une tendance marquée à se combiner avec certains acides-alcools pour former un acide complexe nickeloo-organique tel que l'acide nickelotartrique de PARISELLE et MOUSSIET et l'acide nickeloo-malique de DELSAL.

De même, en dissolvant une molécule d'hydroxyde de nickel dans une molécule d'acide saccharique, nous avons constaté, après un léger chauffage de quelques minutes que la totalité de l'hydroxyde est disparue et que la solution reste très verte. L'évaporation jusqu'à obtention d'un sirop nous a donné une solution incristallisable, de propriétés suivantes :

1<sup>o</sup> La couleur est beaucoup plus foncée que celle d'une solution d'un sel quelconque de nickel ;

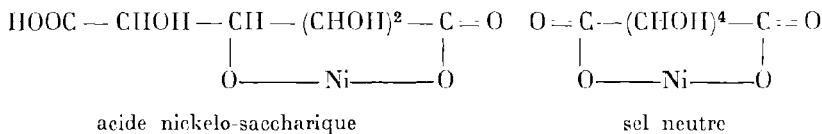
2<sup>o</sup> La soude ne précipite pas l'hydroxyde, mais donne naissance à un corps insoluble, probablement le sel d'un acide complexe, l'acide nickeloo-saccharique ;

3<sup>o</sup> La solution est nettement acide au phénol-phtaléine.

4<sup>o</sup> Quand on mélange l'acide saccharique et le nitrate de nickel en proportions équimoléculaires et qu'on neutralise l'acide nitrique, il se forme à la longue un précipité cristallin insoluble dans l'eau.

Ces faits conduisent à penser que le mélange équimoléculaire d'acide  $SaH^2$  et d'hydroxyde de nickel engendre deux corps de propriétés

chimiques et de constitutions différentes : l'un doit être considéré comme étant un sel normal de nickel, amorphe ; l'autre est un acide complexe où le métal relie une fonction alcoolique à la fonction acide. Nous leur avons donné les formules de constitution suivantes

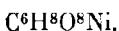


L'analyse faite sur les cristaux obtenus a confirmé ces résultats.

On dissout une molécule d'hydrate de nickel fraîchement préparé dans une molécule d'acide saccharique. L'évaporation suivie d'une légère addition d'alcool nous a donné des cristaux verts insolubles dans l'eau chaude ; 0,098 gramme des cristaux séchés traités par une solution alcoolique de diméthylglyoxine donne 0,105 gramme d'oxime :

TROUVÉ	CALCULÉ POUR LE SACCHARATE NEUTRE
Ni % 21,6	22,00

D'où la formule :



L'étude polarimétrique est effectuée d'une part par neutralisation des divers mélanges et, d'autre part, à l'aide de courbes de Job.

### *Courbes de Job.*

TABLEAU 24.

1) —  $\text{SaK}^2$ ,  $\text{Ni(OH)}^2$

$\text{SaK}^2 \frac{M}{2}$	$(\text{NO}_3)^2 \text{Ni} \frac{M}{2}$	$\text{KOII(N)}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha^\nu$
8	2	2	13	0,27
7,5	2,5	2,5	12,5	0,35
6	4	4	11	0,42
5	5	5	10	0,50
4	6	6	9	0,57
3,33	6,66	6,66	8,33	0,68
2,5	7,5	7,5	7,5	pplé

TABLEAU 24 (*suite*).

2) —  $\text{SaKH}_n \text{Ni(OH)}^2$ .

$\text{SaK}^2 \frac{M}{2}$	$(\text{NO}_3)^2 \text{Ni} \frac{M}{2}$	$\text{HCl(N)}$	$\text{KOH(N)}$	$\alpha_v$
10	0	5	—	10
8	2	2	—	13
7,5	2,5	1,25	—	13,75
6	4	0	1	14
5	6	—	2,5	12,5
4	6	—	4	11
3,33	6,66	—	5	10
2,5	7,5	—	6,25	8,75

3) —  $\text{SaH}^2 \text{Ni(OH)}^2$ .

8	2	6	—	9	0,68
7	2,5	5	—	10	0,45
6	4	2	—	13	0,33
5	5	0	0	15	0,20
4	6	—	2	13	ppté
3,33	6,66	—	3,33	11,66	ppté
2,5	7,5	—	5	10	ppté

Le tableau (24) nous montre que l'hydroxyde de nickel se dissout en toutes proportions dans le saccharate neutre jusqu'à  $n = 2$ ; alors que cette solubilisation a lieu aussi dans le saccharate acide avec formation d'un précipité due à l'existence de sel de l'acide complexe que nous avons signalé, elle ne se produit dans l'acide sac-

charique que jusqu'à la valeur  $n = 1$ , c'est-à-dire jusqu'à la formation de l'acide nickelosaccharique, en équilibre avec le sel normal. En particulier, sa courbe (fig. 14) descend régulièrement et s'arrête à un point d'abscisse  $n = 1$ .

Il est à remarquer que pour  $n = 2$ , l'hydroxyde de nickel se dissout facilement dans le saccharate acide et ne donne plus naissance à un précipité comme pour les valeurs de  $n$  au voisinage de 1; c'est une preuve en faveur de l'existence de l'acide nickelosaccharique.

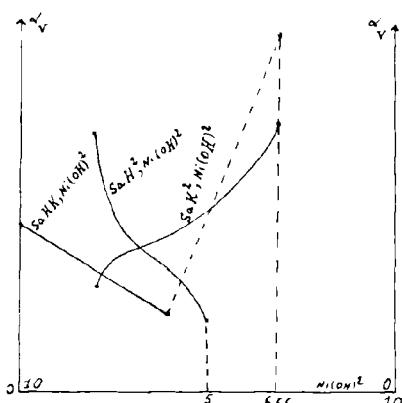


FIG. 14.

nage de 1; c'est une preuve en faveur de l'existence de l'acide nickelosaccharique.

Les tableaux (25) et (26) indiquent les rotations obtenues au cours de la neutralisation par la potasse, de  $n = 1$  et  $n = 2$ .

1) Pour  $n = 1$ .

2,5 grammes de SaKH dissous dans 10 cc. de potasse N sont additionnés de 20 cc. de nitrate de nickel ; la solution transparente, mais fortement colorée, possède un pouvoir rotatoire assez faible.

Lorsqu'on ajoute de la potasse à une telle solution, il se forme d'abord un louche, puis un trouble qui disparaît pour une proportion convenable d'alcali, soit 25 cc. au total. La liqueur présente alors une couleur verte très foncée empêchant toute lecture ; nous l'avons diluée en ajoutant de l'eau à 25 cc. jusqu'à atteindre le volume 75.

TABLEAU 25.

KOH(N)	Vol. en cc.	$\alpha_v$
0	75	0,60
0,50	75,5	0,50
1	76	0,50
1,50	76,5	0,57
2	77	0,57

2) Pour  $n = 2$ .

A 4 cc. de SaK<sup>2</sup> demi-moléculaire additionnés de 8 cc. de nitrate de nickel, nous avons ajouté progressivement de la potasse N.

TABLEAU 26.

KOH(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_v$	KOH(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_v$
0	48	0,05	7	41	0,66
2	46	ppté	8	40	0,52
4	44	ppté	9	39	0,40
5	43	ppté	10	38	0,34
6	42	louche disparaît 0,76			

Ici encore, malgré leur faible concentration, les diverses solutions sont si colorées que nous pouvions à peine observer la légère différence de rotation entre deux mesures consécutives.

Le maximum est obtenu lorsque l'hydroxyde est libéré et qu'une fonction acide de SaH<sup>2</sup> est salifiée, fait confirmant les résultats fournis par les courbes de Job (fig. 14).

Nous concluons de cette étude, incomplète par ailleurs, que la dissolution de deux molécules d'hydroxyde de nickel dans une molécule de saccharate acide de potassium fournit un complexe stable en milieu légèrement alcalin ; sous l'influence d'une molécule d'alcali, il se

transformé en un autre, nettement instable et de pouvoir rotatoire plus faible.

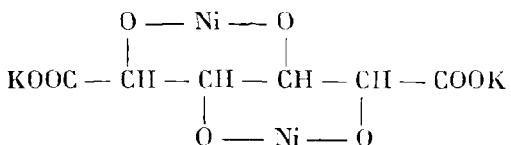
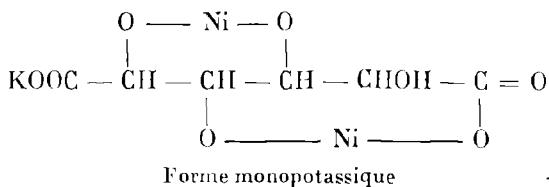
Le pouvoir rotatoire approximatif du premier est :

$$[\alpha]_M^v = \frac{0,76 \cdot 60 \cdot 2000}{2 \cdot 4 \cdot 100} = 115;$$

celui du deuxième :

$$[\alpha]_M^v = \frac{0,52 \cdot 60 \cdot 2000}{2 \cdot 4 \cdot 100} = 78.$$

Les formules respectives de ces deux complexes sont :



Forme dipotassique

---

## CHAPITRE IV

### Complexes nickelo-gluconiques.

---

La solution de nitrate de nickel est de même titre que la précédente. L'acide gluconique employé est sous la forme de son sel de potassium.

A l'aide de ces deux solutions, nous avons cherché les points singuliers des courbes de Job, en introduisant dans 20 cc. du mélange  $x$  cc. de GK et  $(20 - x)$  cc. de nitrate de nickel. Le tableau (27) nous donne les rotations observées dès le mélange et celles obtenues après 5 jours.

TABLEAU 27.

1) — GII,  $\text{Ni(OH)}^2$ .

GK $\frac{M}{2}$	$(\text{NO}^3)^2 \text{Ni} \frac{M}{2}$	HCl(N)	KOH(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_v$	1/2 h.	5 jours
16	4	4	—	11	0,03	0,60	
15	5	2,5	—	12,5	0,03	0,42	
14	6	1	—	14	0,07	0,25	
13,33	6,66	0	0	15	0,07	0,12	
12	8	—	2	13	0,60	1,02	
10	10	—	5	10	2	ppté	
8	12	—	8	7	ppté	ppté	
6	13,33	—	10	5	ppté	ppté	

2) — GK,  $\text{Ni(OH)}^2$ .

16	4	—	4	11	2,78	2,68
15	5	—	5	10	3	2,88
14	6	—	6	9	3,33	3,12
13,33	6,66	—	6,66	8,33	3,45	3,22
12	8	—	8	7	3,78	3,57
10	10	—	10	5	4,40	4,18
8	12	—	12	3	4,84	4,65
6,66	13,33	—	13,33	1,66	5	4,88
5	15	—	15	0	4,86	4,70

Les courbes (fig. 15) donnant les rotations de ces mélanges passent respectivement par un minimum, un maximum et par un maximum. Le minimum (*b*) caractérise un sel normal de faible pouvoir rota-

toire ; le premier maximum (*a*) se rapporte à la limite de solubilité de l'hydroxyde de nickel dans l'acide GH ; sa formation pouvant s'expliquer en admettant que cet acide tout comme son analogue bibasique, mis en présence d'une quantité équimoléculaire correspondante d'hydroxyde de nickel engendre un acide complexe, l'acide nickelogluconique.

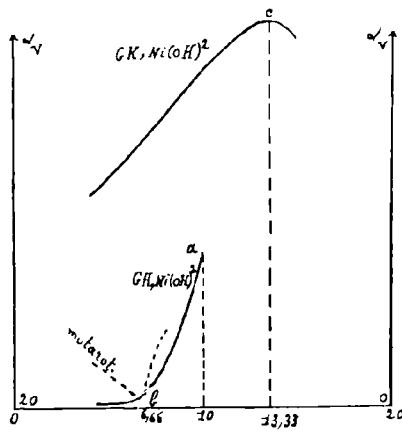


FIG. 15.

Le deuxième maximum (*c*) met en évidence l'existence d'un complexe à deux atomes de nickel, mais dans lequel l'acide actif se trouve à l'état de gluconate neutre.

Le tableau (28) est relatif aux divers mélanges de gluconate de potassium (10 cc.) et de nitrate de nickel (5, 10, 15, 20 cc.) que nous avons neutralisés par la potasse.

TABLEAU 28.

1) —  $n = 1/2$ .

KOH(N)	$\alpha_v^{50}$	KOH(N)	$\alpha_v^{50}$
0	0,04	8	1,78
1	0,14	9	1,86
2	0,65	10	1,90
3	1,03	11	1,98
4	1,40	13	2,06
5	1,56	15	2,15
6	1,63	20	2,23
7	1,76		

2) —  $n = 1$ .

KOH(N)	$\alpha_v^{50}$	KOH(N)	$\alpha_v^{50}$
4	0,94	11	2,80
5	1,42	12	2,96
6	1,82	15	3,16
7	ppté	17,5	3,20
8	louche	20	3,28
8,5	2,50	24	3,40
9	2,60		
10	2,70		

3) —  $n = 3/2$ .

13	3,62	18	4,05
14	3,78	20	4,18
15	3,92	25	4,25
16	3,96	35	4,46
17	4	—	—

4) —  $n = 2$ .

0	— 0,20	16	ppté
1	0,06	17	louche
2	0,34	18	louche
3	0,68	18,25	4,90
4	1,04	19	5,10
5	1,36	20	5,36
6	louche	21	5,43
7	ppté	22	5,48
10	ppté	25	5,58
12	ppté	30	5,69
14	ppté	40	5,76

La solution, transparente au début devient louche après addition de 6 cc. de KOH(N), puis donne un précipité jusqu'à ce qu'on ait ajouté 12,5 cc., redevient transparente à 12,75 cc. et l'est complètement à 13 cc.

Il nous montre que tous les mélanges d'acide gluconique et d'hydroxyde de nickel présentent sous l'action de la base un pouvoir rotatoire plus grand que lorsqu'ils sont en milieu acide ; tandis que l'acide dissout cet hydroxyde jusqu'aux proportions  $n = 1$ , le gluconate alcalin, au contraire, est capable d'en dissoudre jusqu'à  $n = 3$ . Le pouvoir rotatoire de tous ces mélanges croît, passe par un maximum, puis descend pour prendre une allure asymptotique ; autrement dit, l'alcali versé fait augmenter la stabilité des solutions et le nickel ne se précipite plus. Ce fait est observé en particulier pour les valeurs de  $n > 1$ .

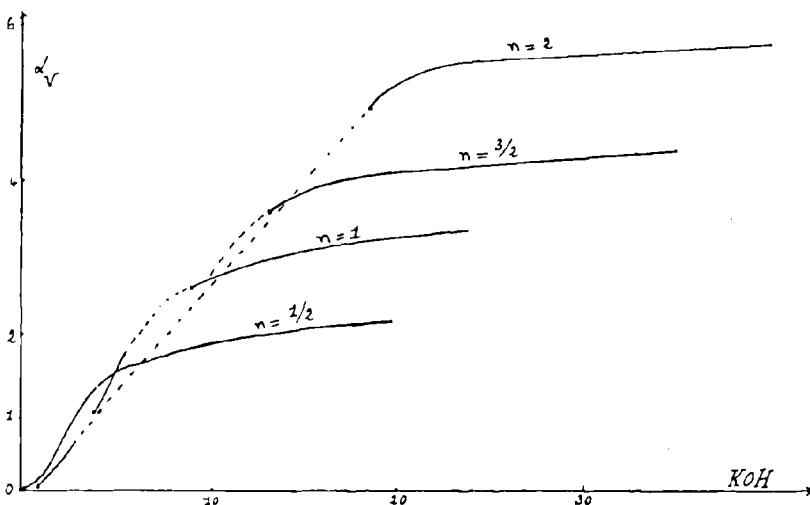


FIG. 16.

Pour  $n = 1/2$ , l'addition de base donne à la courbe (fig. 16) une allure asymptotique, mais un grand excès détruit la molécule.

Pour  $n = 1$ , l'action de l'alcali s'explique par l'ouverture du cycle de l'acide hypothétique, nickélo-gluconique, et par la fixation d'un atome de métal sur les oxyhydriles accooliques.

Bien que l'analyse ne nous ait pas fait aboutir à une composition définie, il est utile de mentionner les travaux que nous avons effectués sur ce point.

Lorsqu'on mélange en proportions équimoléculaires l'acide gluconique et l'hydroxyde de nickel, on constate, aussi bien à chaud qu'à froid, la dissolution globale de l'hydroxyde avec obtention d'une

liqueur vert-algue nettement acide à la phénolphthaléine et d'un résidu très infime colloïdal inséparable ; l'évaporation nous fournit une solution sirupeuse qui, mise en présence de quelques centimètres cubes d'alcool, laisse déposer un précipité de composition franchement différente de celle relative à  $n = 1$  ; la neutralisation par une molécule d'alcali fait changer la couleur de la solution ; celle-ci, évaporée et additionnée d'alcool, donne lieu à un précipité de composition mal définie.

Dans le cas de  $n = 2$ , c'est-à-dire pour le deuxième maximum (c) (fig. 15) obtenu par l'étude des variations continues de Job, l'addition progressive d'un alcali fait croître le pouvoir rotatoire fortement au début, puis très lentement lorsque la dose de la base dans la liqueur dépasse celle nécessaire à la libération de l'hydroxyde de nickel et à la neutralisation de l'acide gluconique ; autrement dit l'excès de base, comme nous l'avons signalé, stabilise davantage la molécule du complexe. Ce fait nous a amené à étudier la courbe des variations continues en fonction d'un excès d'alcali :

TABLEAU 29.

$\text{GH} \frac{M}{2}$	$(\text{SO}_4)^2 \text{Ni} \frac{M}{2}$	$\text{KOII}(4N)$	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_v$
14	6	4,5	5,5	3,17
13,33	6,66	5	5	3,13
10	10	6,25	3,75	3,93
8	12	7	3	4,3
6,66	13,33	7,5	2,5	4,53
5	15	8	2	4,35

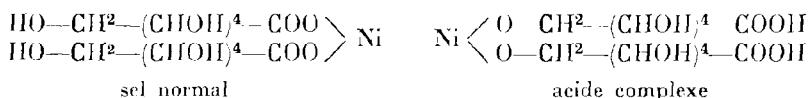
Le tableau (29) nous montre qu'en présence d'un excès de base, le maximum a encore lieu pour  $n = 2$ .

Ce complexe à deux atomes de nickel par molécule d'acide actif possède un pouvoir rotatoire assez grand et est analogue au complexe de l'acide saccharique ; très stable en milieu basique, il fournit une coloration verte moins intense que celle citée dans le cas des complexes nickélo-sacchariques.

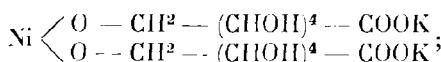
Son pouvoir rotatoire, en tenant compte seulement de la rotation observée lors de l'addition de la quantité d'alcali nécessaire à sa formation, est :

$$\left[ \alpha \right]_M^V = \frac{5,36 \cdot 50 \cdot 2000}{2 \cdot 10 \cdot 100} = 270.$$

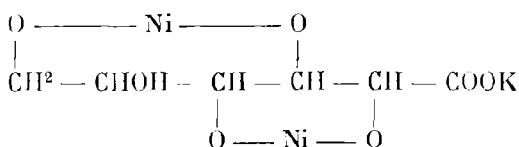
En résumé, l'acide gluconique, mis en présence d'un sel de nickel et de la proportion appropriée de base, peut engendrer trois complexes distincts ; le premier peut être considéré à la fois comme un sel normal ou un acide complexe, de faible pouvoir rotatoire et de constitutions respectives :



le deuxième est un sel de l'acide précédent dans lequel le métal, dissimulé, ne précipite pas par la soude ; sa formule de constitution est :



le troisième, très stable en milieu alcalin, de fort pouvoir rotatoire, ressemble à celui trouvé dans le cas de l'acide saccharique et a comme constitution :



- (112) KAHLENBERG. *Zeit. f. Phys. Chem.*, **17**, 1895, p. 527.  
(113) PARISELLE. *C. R.*, **202**, 1936, p. 1173.  
(114) TUPPUTI. *Annal. de Chim.*, **1811**, p. 165.  
(115) WERTHER. *J. f. Prak. Chem.*, **32**, 1844, p. 400.  
(116) TOWER. *J. Am. Chem. Soc.*, **22**, 1900, p. 503.  
(117) PARISELLE et MOUSSIET. *Buil. Soc. Chim.*, **53**, 1933, p. 659.  
(118) TOWER. *J. Am. Soc. Chem.*, **24**, 1902, p. 1012.  
(119) PICKERING. *J. Ch. Soc.*, 2<sup>e</sup> série, **107**, 1915, p. 942.  
(120) DELSAL. *C. R.*, **202**, 1936, p. 1280.
-



## TROISIÈME PARTIE

---

### ÉTUDE DES COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS : ALUMINIUM, FER

---

#### CHAPITRE PREMIER

##### Complexes alumino-sacchariques.

---

Des recherches succinctes sur les alumino-tartrates ont déjà été faites par BAUDRAN (76), TREADWELL (121) et LOEB (122). Tandis que le premier admet la combinaison  $3\text{TH}^2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^3$ , les deux derniers ont conclu par la méthode polarimétrique que l'acide tartrique se combine avec un demi-atome d'aluminium.

L'étude méthodique des quantités de soude à verser dans des mélanges en proportions variables d'acide tartrique et de sulfate d'alumine a permis à M. PARISELLE (123) de démontrer par la voie polarimétrique l'existence d'un composé acide, l'acide alumino-tartrique dont le sel dissodé, plus stable, est bien défini. L'acide alumino-tartrique possède une propriété curieuse : alors qu'il est lévogyre en solution concentrée, il change de signe en milieu étendu.

Il est amené de ce fait à conclure que cet acide se présente sous deux formes en solution et son équilibre dépend de la concentration et de la température (124).

YEN-KI-HENG admet un composé de formule  $(\text{T}^3\text{Al})\text{Na}^3$  (125).

Comme suite aux travaux de M. PARISELLE, son élève, M. DELSAL (126) conteste les résultats trouvés par QUADRAT et KORECKY (127) et isole à l'état cristallin un complexe dialumino-dimalique analogue à celui signalé par M. PARISELLE dans le cas de l'acide tartrique. La méthode cryoscopique lui a fait admettre la formule double  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^{12}\text{Al}^2$ .

Nous verrons dans ce qui suit que l'acide saccharique donne, lui aussi, un composé acide, l'acide alumino-saccharique de composition bien définie et isolable à l'état de sel acide.

De tous les métaux, l'aluminium est celui qui nous a donné le plus de difficultés, l'influence des facteurs physiques (concentration et température) et quelquefois l'intervention de réactions chimiques secondaires empêchant d'avoir une réaction totale.

La solution de sulfate d'alumine a été contrôlée successivement par le dosage de l'aluminium à l'état d'alumine  $\text{Al}^2\text{O}^3$  et de l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$  à l'état de sulfate de baryum.

*Courbes de Job.*

TABLEAU 30.

1) —  $\text{SaH}^2$ ,  $\text{Al(OH)}^3$ .

$\text{SaK}^2 \frac{\text{M}}{2}$	$(\text{SO}_4)^3 \text{Al}^2 \frac{\text{M}}{4}$	$\text{KOH(N)}$	$\text{HCl(N)}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_v$
10	0	0	8	5,75	0,43
8	2	0	5	8,75	1,25
7,5	2,5	0	3,75	10	1,34
6	4	0	0	13,75	1,62
5	5	2,5	—	11,25	1,78
4	6	5	—	8,75	2,03
3,33	6,66	6,66	—	7,10	1,64
2,5	7,5	8,75	—	5	1,50

2) —  $\text{SaKH}$ ,  $\text{Al(OH)}^3$ .

8	2	0	1	12,75	1,88
7,5	2,5	0	0	13,75	1,98
6	4	3	—	10,75	2,54
5	5	5	—	8,75	3,15
4	6	7	—	6,75	1,70
3,33	6,66	8,33	—	5,40	pptré
2,5	7,5	10	—	3,75	pptré

3) —  $\text{SaK}^2$ ,  $\text{Al(OH)}^3$ .

8	2	3	—	10,75	2,55
7,5	2,5	3,75	—	10	2,80
6	4	6	—	7,75	1,95
5	5	7,5	—	6,25	1,65
4	6	9	—	4,75	1,20
3,33	6,66	10	—	3,75	0,88
2,5	7,5	11,25	—	2,5	pptré

Partant d'une solution de sulfate d'aluminium demi-moléculaire, nous avons cherché, par la méthode de Job (fig. 17), combien de complexes peuvent se former.

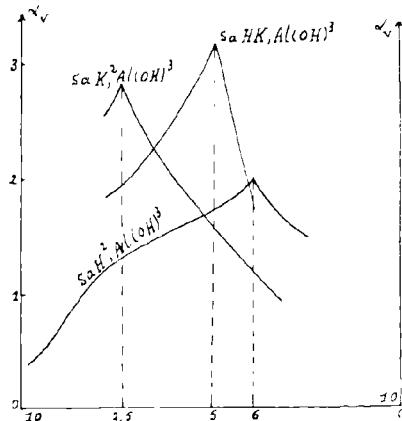


FIG. 17.

Le tableau (30) fait constater que l'acide saccharique se combine à l'hydrate d'alumine suivant les proportions  $n = 3/2$ ,  $n = 1$ ,  $n = 1/3$ . L'étude de la neutralisation des divers mélanges fait remarquer que seuls les complexes  $\text{SaKH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^3$  et  $3\text{SaK}^2$ ,  $\text{Al}(\text{OII})^3$  peuvent être considérés avec certitude comme existant en solution.

#### *Courbes de neutralisation.*

##### 1) Pour $n = 1/3$ .

A 3,75 grammes, soit  $3/200$  de molécule de  $\text{SaKII}$ , nous avons ajouté 5 cc. de sulfate d'alumine. Une telle solution, complètement louche, est devenue transparente après 24 heures et nous a donné le tableau suivant :

TABLEAU 31.

KOII(N)	$\alpha_v^{50}$	KOII(N)	$\alpha_v^{50}$	KOII(N)	$\alpha_v^{50}$
0	2,54	25	3,82	31	4,10
5	2,80	26	3,56	32	3,82
10	3	27	3,25	35	2,52
15	3,42	27,5	2,88	37,5	2,07
16	ppté	28	2,94	40	1,86
20	ppté	29	3,10	45	1,42
24	louche	30	5,10	50	0,95

La courbe (fig. 18) fait apparaître deux maxima (A) et (C) et un minimum (B); tandis que les points (A) et (B) correspondent à la

formation éphémère d'un complexe à  $n = 1$  mélangé à de l'acide actif ou un sel alcalin de cet acide, le troisième point singulier (C) indique une combinaison où l'hydrate d'alumine s'est fixé sur trois molécules de saccharate neutre.

2) Pour  $n = 1$ .

2,50 grammes, soit 1/100 de molécule de SaKH, sont dissous dans 10 cc. de potasse normale et additionnés de 10 cc. de solution de sulfate d'aluminium ; il se produit un précipité qui disparaît au bout de quelques minutes.

TABLEAU 31 (bis)

KOH(N)	$\alpha_v^{50}$	KOH(N)	$\alpha_v^{50}$	KOH(N)	$\alpha_v^{50}$
10	2,23	31	5,50	42	3,14
15	2,59	32	4,58	44	3,30
20	3,36	33	3,86	45	3,40
25	3,98	37,5	3,18	46	3,22
28	4,23	39	2,72	47	3,15
29	4,68	40	2,98	48	3,06
30	5,74	41	3,06	54	3

Comme la courbe de Job (fig. 17) nous l'avait fait prévoir, la mutarotation affecte considérablement le pouvoir rotatoire ; celui-ci passe de 4,87 à 5,74 pour 30 cc. de potasse.

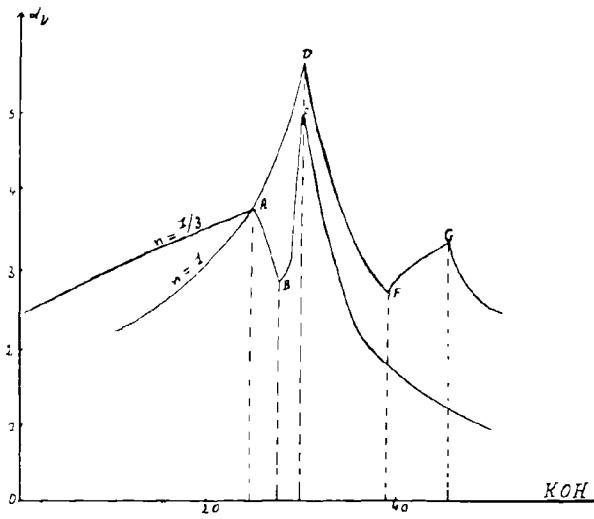


FIG. 18.

La courbe (fig. 18) révèle encore trois points singuliers D, F et G : alors que D représente le composé défini SaKH, Al(OH)<sup>3</sup>, F le com-

plexe dipotasique  $\text{SaK}^2$ ,  $\text{Al(OH)}^3$ , le dernier point G est difficilement interprétable.

La présence de ces points, peu nette lors d'une mesure rapide, est mieux mise en évidence quand on laisse la solution au repos.

Notons qu'une élévation de température déforme l'allure initiale de la courbe et seul le point F y figure, autrement dit, le complexe dipotassique est la forme la plus stable.

La difficulté d'interprétation nous a amené à remplacer la potasse par l'ammoniaque ; la précipitation suivie d'une redissolution permet généralement de conclure.

Étudiant de la même façon les divers mélanges d'acide  $\text{SaH}^2$  et de sulfate d'aluminium en fonction de la quantité d'ammoniaque ajoutée et confirmant les résultats obtenus par les courbes de Job, nous avons réussi à trancher la question :

1<sup>o</sup> Lorsqu'on mélange en proportion équimoléculaire l'acide saccharique et l'hydrate d'alumine, on obtient une solution qui, additionnée d'ammoniaque en quantité progressive, présente un pouvoir rotatoire décroissant sans qu'aucun point de transition se présente sur la courbe. Cela montre que le complexe défini est une combinaison acide sur laquelle une base faible est peu efficace, un alcali fort donnant lieu au sel monobasique comme l'étude de l'influence de la potasse nous l'a montré.

Ce composé alumino-saccharique possède un pouvoir rotatoire

$$\left[ \alpha \right]_M^v = \frac{1,65 \cdot 27,5 \cdot 2000}{2 \cdot 5 \cdot 100} = 90$$

et une dispersion normale.

Son sel monopotassique, parfaitement isolable, s'obtient en dissolvant une molécule d'hydrate d'alumine dans une molécule de saccharate acide et maintenant le mélange constamment agité.

Après un temps plus ou moins long, nous obtenons une solution qui, évaporée, fournit des cristaux blancs d'aspect cristallin. Le dosage de l'aluminium effectué sur 1,22 gramme de substance nous a donné 0,214 grammes d'alumine, d'où :

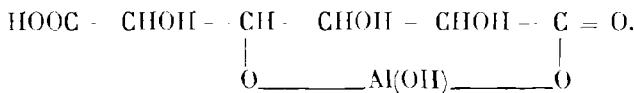
TROUVÉ  
Al % 8,86

CALCULÉ POUR  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Al})\text{K}$   
9,27

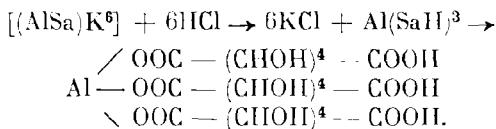
Il présente un pouvoir rotatoire plus grand et s'hydrolyse facilement sous l'effet d'un excès de base.

$$\left[ \alpha \right]_M^v = \frac{5,74 \cdot 50 \cdot 250}{2 \cdot 2,5 \cdot 100} = 145.$$

La formule de constitution du composé acide est :



2<sup>o</sup> Quand une molécule d'hydrate d'alumine est malaxée fortement avec trois molécules de saccharate neutre, on obtient une liqueur transparente qui s'hydrolyse en présence d'un excès de base ; l'action d'un acide titré sur la solution donne lieu à un précipité qui finit par disparaître lorsqu'on a atteint le terme  $3\text{SaH}^2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^3$ , c'est-à-dire le sel normal. Cette précipitation provient de la transposition du métal fixé sur les fonctions alcooliques, suivant la réaction



Le pouvoir rotatoire de ce complexe hexapotassique est :

$$[\alpha]_m^v = \frac{5,10 \cdot 50 \cdot 250}{2 \cdot 1,25 \cdot 100} = 255.$$

Nous verrons dans le chapitre suivant que la fixation d'un atome d'aluminium sur trois molécules d'acide gluconique donne naissance à un complexe mieux défini et plus stable.

---

## CHAPITRE II

### Complexes alumino-gluconiques.

---

L'étude des divers mélanges en proportions variables d'acide gluconique et de sulfate d'aluminium en fonction de la quantité d'alcali nous a fait constater que les maxima du pouvoir rotatoire correspondant aux différentes valeurs de  $n$  sont obtenus lorsque l'acide gluconique entre en combinaison à l'état de gluconate. Voici les rotations observées (tableau 32) pour 4 valeurs principales de  $n$  : on ajoute à 12 cc. de GKN/2 respectivement 1,5, 2, 3, et 6 cc. de sulfate d'aluminium à un atome d'aluminium par litre.

TABLEAU 32.

1) — $n = 1/4$				2) — $n = 1/3$			
KOH(N)	$\alpha_{\text{v}}^{50}$	KOH(N)	$\alpha_{\text{v}}^{50}$	KOH(N)	$\alpha_{\text{v}}^{50}$	KOH(N)	$\alpha_{\text{v}}^{50}$
0	0,72	5	2	0	0,65	6	2,39
1	0,86	6	1,78	1	0,80	6,5	2,30
2	1,12	7,5	1,60	2	0,93	7	2,25
3	1,43	10	1,42	3	1,13	10	1,66
4	1,86	15	1,28	4	1,32	12,5	1,50
4,5	2,16	20	1,20	5	1,60	15	1,43
3) — $n = 1/2$				4) — $n = 1$ (pour 10 cc. de GKN/2)			
0	0,50	9,5	2,14	0	0,50	12	1,08
2	0,80	10	2,14	1	0,56	14	1,40
4	0,90	10,5	2,08	3	0,75	15	1,50
6	1,05	11	1,89	5	0,73	16	1,85
8	1,60	12	1,57	7	0,73	17	1,74
8,5	1,80	15	1,50	9	0,73	18	1,68
9	1,96	20	1,36	10	0,73	20	1,25

Les courbes représentatives (fig. 19) font ressortir que les maxima ont toujours lieu quand l'alcali versé ramène l'acide actif à l'état de son sel alcalin, ce qui nous a conduit à étudier la courbe de Job correspondante. Notons que la courbe relative à  $n = 1$  présente une cassure, d'ailleurs nette, qui détermine, par la comparaison de

ses coordonnées, l'existence d'un acide complexe, l'acide alumino-gluconique, analogue à l'acide alumino-saccharique.

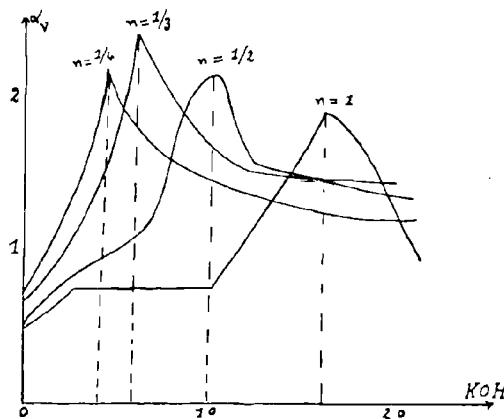


FIG. 19.

*Courbes de Job.*

TABLEAU 33.

1) — GH, Al(OH) <sup>3</sup>					2) - - GK, Al(OH) <sup>3</sup>				
GK	$\frac{[SO_4^{4-}Al^2]}{4}$	KOH(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_v$	GK	$\frac{[SO_4^{4-}Al^2]}{4}$	KOH(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_v$
2	4	2(HCl)	23	1,25	2	4,66	6	19	3,1
16	4	0	25	1,35	15	5	7,5	17,5	3,25
15	5	2	23	1,18	14	6	9	15	2,82
14	6	3,33	21,66	1,15	13,33	6,66	10	15	2,68
13,33	6,66	6	19	0,98	12	8	12	13	2,30
12	8	10	15	0,89	10	10	15	10	1,88
10	10	16,66	8,33	0,67	8	12	18	7	1,45
6,66	13,33				6,6	13,33	20	5	1

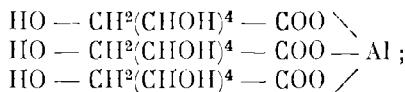
Les courbes de Job (fig. 20) font connaître deux maxima : l'un se rapporte à la formation d'un sel neutre, le gluconate d'aluminium, stable et de pouvoir rotatoire

$$\left[ \alpha \right]_{M}^{\nu} = \frac{1,35 \cdot 45 \cdot 2000 \cdot 3}{2 \cdot 15 \cdot 100} = 121,50$$

et de dispersion normale

$$D = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \frac{5,70}{2,77} = 2,10.$$

Sa formule de constitution est :



L'autre est un gluconate alcalin sur lequel s'est fixé un atome de métal ; il possède un pouvoir rotatoire plus grand et une stabilité

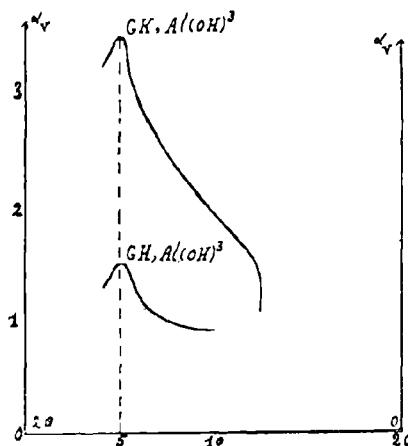
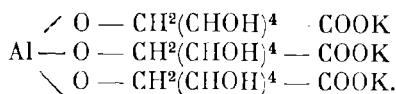


FIG. 20.

plus marquée vis-à-vis d'une base. Nous lui avons attribué la formule de constitution



Son pouvoir rotatoire moléculaire est :

$$[\alpha]_M^v = \frac{3,25 \cdot 45 \cdot 2000 \cdot 3}{2 \cdot 15 \cdot 100} = 292,50.$$

Nous ajoutons à ce complexe l'acide alumino-gluconique que la courbe de neutralisation (fig. 19) nous a montré ; il est analogue à l'acide alumino-saccharique, mais contrairement à celui-ci, sa formation n'est qu'éphémère.

Il est à remarquer que le saccharate d'aluminium à l'encontre du gluconate d'aluminium est instable et sa formation est souvent accompagnée de celle d'acide alumino-saccharique.

## CONCLUSION

En partant d'une solution d'acide saccharique et de sulfate d'aluminium, on arrive à mettre en évidence l'existence d'un acide complexe, l'acide alumino-saccharique, dont le sel monopotassique est cristallisable.

Alors que l'action d'une base forte sur les divers mélanges de ces deux solutions se manifeste par la formation et la démolition des composés mal définis, l'influence d'un alcali faible fait connaître deux complexes distincts : le saccharate d'aluminium ou alumino-trisaccharate de potassium et l'acide alumino-saccharique.

De même, l'effet d'une base sur les différents mélanges d'acide gluconique et de sulfate d'aluminium nous a fait admettre deux composés : le gluconate d'aluminium qui se transforme en un véritable complexe, l'alumino-gluconate de potassium stable, et l'acide alumino-gluconique beaucoup moins stable que l'acide alumino-saccharique.

Ces résultats nous font conclure à la similitude frappante des complexes d'aluminium avec les quatre acides-alcools jusqu'à présent étudiés :

Acide alumino-tartrique de M. PARISELLE,  
Acide dialumino-dimalique de M. DELSAL,  
Acide alumino-saccharique,  
Acide alumino-gluconique.

La coloration rouge intense des divers mélanges d'acide saccharique et de nitrate ferrique ne nous permettaient pas de faire une étude polarimétrique.

- 
- (121) TREADWELL. *Z. f. Annal. Chem.*, **77**, 1906, p. 4.  
(122) LOEB. *Z. f. Phys. Chem.*, **72**, 1910, p. 102.  
(123) PARISELLE. *C. R.*, **185**, 1927, p. 130 ; **196**, 1933, p. 918.  
(124) PARISELLE. *C. R.*, **197**, 1933, p. 1214.  
(125) YEN-KI-HENG. *C. R.*, **196**, 1933, p. 256.  
(126) DELSAL. *C. R.*, **202**, 1936, p. 1589.  
(127) QUADRAT et KORECKY. *Collec. Tr. Chim. de Tchécoslo.*, **2**, 1930, p. 169.
-

## QUATRIÈME PARTIE

---

### **COMPLEXES DU GROUPE : MOLYBDENE, TUNGSTENE, URANIUM**

---

#### CHAPITRE I

##### **Complexes molybdo-sacchariques.**

---

De tous les hydroxydes métalliques, l'acide molybdique et l'acide tungstique sont peut-être ceux dont les complexes tartriques et maliques ont été les plus étudiés, vraisemblablement parce que l'on observe dans leurs cas des exaltations du pouvoir rotatoire généralement très fortes.

L'étude de leurs combinaisons a fait l'objet de nombreux travaux, mais les résultats en sont souvent contradictoires.

Les premières recherches systématiques sont celles de GERNEZ (128) qui a découvert et étudié les variations considérables du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et de certains poly-alcools sous l'action des molybdates et des tungstates alcalins ; ses études lui ont permis d'expliquer la formation de composés définis qu'il n'a d'ailleurs pas cherché à isoler.

Sa découverte soupçonnée par LEFORT (129) attira l'attention d'autres auteurs, mais les combinaisons trouvées seraient différentes d'un auteur à l'autre ; citons parmi eux : ROSENHEIM et ITZIG-(130), KLASON et KOHLER (131), HENDERSON et BARR (132), GROSSMANN et POETTER (133), QUINET (134), MAZZUCHELLI (135), RIMBACH et ses collaborateurs (136), et enfin WINTGEN (137).

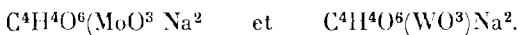
Cherchant une nouvelle interprétation du résultat de GERNEZ, DARMOIS (138) montre par l'étude des variations du pouvoir rotatoire, au cours de la neutralisation par l'ammoniaque, de divers mélanges d'acide malique et d'acide molybdique, l'existence de deux types différents de complexes :

- a) Molybdodimalate, lévogyre :  $\text{MoO}_3 \cdot (\text{MHX})^2$  ;  
b) Dimolybdomalate, dextrogyre :  $(\text{MoO}_3)^2 \cdot \text{MX}^2$ ,  
où  $\text{MH}^2$  désigne l'acide malique et  $\text{X}$  un métal alcalin.

Des études analogues faites sur l'acide tartrique l'ont conduit à des recherches et résultats semblables.

HONNELAÎTRE (128) confirma plus tard l'existence de ces complexes et réussit même à les isoler à l'état cristallisé.

Désirant élucider la question des molybdates sur l'acide tartrique et comparer les résultats obtenus avec ceux de l'acide malique, JACKSON et BRITTON (140) ont démontré, à l'aide de mesures polarimétriques et électrométriques, que l'acide tartrique donne un seul complexe stable en milieu neutre ou acide quand on le met en présence de l'acide molybdique ou de l'acide tungstique et d'un alcali quelconque ; avec la soude, les deux complexes définis ont les formules suivantes :



Élargissant les conclusions de GERNEZ, TANRET (141) admet que les molybdates alcalins font subir les mêmes modifications dans la nature et la grandeur du pouvoir rotatoire des polyalcools que des acides-alcools actifs ; il isole, en particulier, un sel complexe cristallisé formé dans l'action du paramolybdate d'ammonium sur la mannite. Son étude assez récente sur le glucose et le xylose a été de même reprise par DARMOIS (142) ; ce dernier montre que le glucose donne avec les molybdates acides au moins une combinaison dont le pouvoir rotatoire est légèrement supérieur à celui du glucose ; la différence, assez faible, ne lui a pas permis d'étudier la stabilité du composé formé.

Par contre, son travail analogue sur le xylose lui a fait observer que les molybdates acides exaltent le pouvoir rotatoire du xylose et que le complexe formé possède une activité optique beaucoup plus grande ; de son étude, il conclut à la formation d'une combinaison de formule  $2\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 \cdot \text{MoO}_4\text{HNa}$ , formule qui est analogue à celle trouvée pour le glucose.

En vue d'étendre les conclusions de GERNEZ, il nous a semblé utile d'étudier si elles s'appliquent aussi à d'autres acides-alcools et en particulier aux acides à chaîne plus longue, saccharique et glucuronique.

PRÉPARATION DE LA SOLUTION DE PARAMOLYBDATE D'AMMONIUM.

Nous dissolvons 1/7 de molécule-gramme de paramolybdate d'ammonium, de formule  $7\text{MoO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , soit 176,6 grammes, dans une quantité suffisante d'eau et complétons à 1.000 cc. après dissolution totale ; on obtient ainsi une liqueur contenant un atome de molybdène par litre.

Bien que ce produit soit vendu dans le commerce à l'état pur et qu'une simple pesée suffise pour avoir une solution convenablement titrée, nous avons fait le dosage du molybdène sous forme d'anhydride molybdique ; en évaporant doucement au bain-marie 10 cc. de la liqueur ainsi préparée, puis chauffant jusqu'à disparition complète de l'odeur de l'ammoniac et portant finalement au rouge vif, nous obtenons le résidu jaune sale d'anhydride molybdique du poids duquel nous déduisons que le molybdate d'ammonium utilisé est pur.

PRÉPARATION DE LA SOLUTION DE MOLYBDATE NEUTRE  
DE POTASSIUM.

Afin d'éliminer l'influence de certains sels minéraux sur le pouvoir rotatoire des acides tartrique et malique, DARMOIS (138) se servait pour l'étude des complexes molybdomaliques du dihydrate jaune  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  préparé par la méthode de ROSENHEIM. Étant donnée l'action négligeable des sels minéraux sur les acides saccharique et gluconique et la facilité avec laquelle on prépare des solutions de saccharate neutre de potassium, nous avons été amené à transformer l'anhydride molybdique en molybdate neutre par la quantité rigoureusement nécessaire d'alcali et à ajouter de l'eau distillée jusqu'au volume cherché.

Ainsi, en dissolvant 14,4 grammes, soit 1/10 de molécule-gramme de  $\text{MoO}_3$ , dans 100 cc. de potasse 2N et amenant ensuite au volume 200 cc., nous avons réalisé une solution demi-moléculaire de molybdate neutre de potassium,  $\text{MoO}_4\text{K}^2$ .

La liqueur de paramolybdate d'ammonium et celle de molybdate de potassium nous servent aussi bien pour l'étude des complexes saccharo-molybdiques que pour celle des complexes glucono-molybdiques .

L'emploi successif de ces liqueurs nous a permis de contrôler les résultats trouvés avec l'une d'elles.

### ÉTUDE DES COMPLEXES MOLYBDO-SACCHARIQUES.

Sur des mélanges variés de sel actif et de molybdate nous avons fait agir, selon le cas, une base ou un acide titré.

Les mesures préliminaires nous ont conduit à admettre que l'acide saccharique ne se combine pas directement avec l'acide molybdique, le pouvoir rotatoire de tous les mélanges, très faible au début, augmentant considérablement quand on leur ajoute de l'alcali, lequel sert à transformer l'anhydride molybdique en paramolybdate ou en molybdate neutre alcalin.

Il est donc naturel de conclure que la combinaison aura lieu, non pas avec l'acide molybdique, mais avec un sel de cet acide.

Employant toujours les mêmes procédés, nous avons cherché les points singuliers que peuvent donner les courbes de différents mélanges d'acide saccharique et d'acide molybdique en présence d'un alcali, ou de saccharate neutre et de molybdate neutre en présence d'un acide.

Toutes les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions de température et de volume. L'effet de la potasse ou de l'ammoniaque est le même sur les mélanges ; nous donnons dans le but de comparaison, avec chaque tableau, les rotations trouvées sous l'influence de l'ammoniaque.

Les deux solutions demi-moléculaires de molybdate neutre de potassium et d'acide saccharique sont mélangées dans des proportions telles que dans 20 cc. de mélange il y ait  $x$  cc. de molybdate neutre et  $(20 - x)$  cc. d'acide actif.

Les tableaux suivants indiquent la façon dont nous avons opéré pour l'obtention des divers mélanges et la légère différence du pouvoir rotatoire qu'on observe dans le cas du sel potassique ou du sel d'ammonium.

TABLEAU 34.

	$\text{MoO}_4\text{K}^2 \text{ à } \frac{M}{2}$	$\text{SaH}^2 \text{ à } \frac{M}{2}$	HCl(N)	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_i$
(a) 15	5	0	10		1,40	1,57	1,85
14	6	0	10		2,34	2,56	3,75
13,33	6,66	0	10		2,92	3,20	5,30
12	8	0	10		4,20	4,70	8,25
2) $\text{SaH}^2, \text{MoO}_4\text{KH}$							
(b) 15	5	7,5	12,5		8,88	10,20	19,45
14	6	7	13		6,75	7,75	14,50
13,33	6,66	6,66	13,33		3,43	3,95	7,50
12	8	6	14		0,64	0,63	0,82
3) $\text{SaH}^2, \text{Mo}^7\text{O}^{24}\text{K}^6$							
15	5	8,6	11,4	— 0,27	— 0,77	— 1,20	
14	6	8	12	— 0,87	— 1,12	— 2,35	
13,33	6,66	7,66	12,33	— 0,27	— 0,31	— 0,85	
12	8	6,85	13,15	0,39	0,40	0,88	
4) $\text{SaH}^2, \text{Mo}^7\text{O}^{24}(\text{NH}^4)^6$ (à partir de $\text{SaK}^2$ )							
(c) 15	5	5	15	— 0,18	— 0,34	— 0,81	
14	6	6	14	— 0,72	— 1,04 (Max.)	— 2,13	
13,33	6,66	6,66	13,33	— 0,14	— 0,25	— 0,94	
12,6	7,4	7,4	12,8	0,19	0,16	0,07	
12	8	8	12	0,43	0,49	0,86	
10	10	10	10	0,94	1,05	1,65	
5) $\text{SaH}^2, \text{Mo}^7\text{O}^{24}(\text{NH}^4)^6$ (à partir de $\text{SaH}^2$ )							
15	5	0	20	— 0,15	— 0,29		
14	6	0	20	— 0,75	— 1,10 (Max.)		
13,33	6,66	0	20	— 0,18	— 0,34		
12	8	0	20	0,16	0,22		

Les courbes représentatives (fig. 21, a, b, c) font constater que le mélange en proportion  $n = 7/3$  forme un complexe lévogyre ayant le même pouvoir rotatoire pour le sel d'ammonium que pour celui de potassium.

De même, les tableaux ci-après vont montrer que les rotations croissent considérablement lorsque l'acide actif se transforme en son sel acide  $\text{SaHX}$  et décroissent ensuite quand il est complètement neutralisé ; nous ne donnons pas les courbes de Job relatives au saccharate neutre, étant donné les faibles pouvoirs rotatoires correspondants par rapport à ceux du saccharate acide.

TABLEAU 35.

6) SaHK, MoO<sup>4</sup>K<sup>2</sup>

MoO <sup>4</sup> K <sup>2</sup> à $\frac{M}{2}$	SaK <sup>2</sup> à $\frac{M}{2}$	HCl(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_b$
(d) 16,66	3,33	1,66	18,33	— 0,20	— 0,32	— 1,12
16	4	2	18	— 0,25	— 0,38	— 1,20
15	5	2,5	17,5	— 0,04	— 0,15	— 0,96
14	6	3	17	0,17	0,09	0,02
13,33	6,66	3,33	16,66	0,29	0,30	0,35
12	8	4	16	0,56	0,62	1,15

7) SaKH, MoO<sup>4</sup>KH

(e) 16	4	10	10	8,57	9,94	18,75
15	5	10	10	10,30	11,66	22,50
14	6	10	10	10,89	12,10	24,18
13,33	6,66	10	10	10,40	12,12	22,90
10	10	10	10	3,78	4,09	7,30
5	15	10	10	1,74	2	3,40

8) SaKII, Mo<sup>7</sup>O<sup>24</sup>K<sup>6</sup>

16	4	11,15	8,85	9,88	10,70	20,54
15	5	11,07	8,93	12,22	13,69	28,35
14	6	11	9	13,20	15,49	31,64
13,33	6,66	10,95	9,05	11,69	14	28,90
12	8	10,85	9,15	8,08	10,34	19,80
10	10	10,70	9,30	1,27	1,80	3,40

9) SaNH<sup>4</sup>H, Mo<sup>7</sup>O<sup>24</sup>(NH<sup>4</sup>)<sup>6</sup>

Mo <sup>7</sup> O <sup>24</sup> (NH <sup>4</sup> ) <sup>6</sup> à $\frac{M}{2}$	SaH <sup>2</sup> à $\frac{M}{2}$	NH <sup>4</sup> OH(N)	H <sup>2</sup> O	$\alpha_j$	$\alpha_v$	$\alpha_b$
(f) 16	4	2	18		10,89	
15	5	2,5	17,5	11,62	13,40	26,20
14	6	3	17	13,14	15,16	29,25
13,33	6,66	3,33	16,66	11,81	13,76	26,40
10	10	5	15	2,70	3,45	5,40
5	15	7,5	12,5	1,63	2,16	3,95

10) Une autre mesure plus serrée et de concentration plus élevée.

22,5	7,5	3,75	6,25	17,92	20,65	39,59
22	8	4	6	18,79	21,71	41,75
21,5	8,5	4,25	5,75	19,41	22,35	43,20
21	9	4,50	5,50	19,92	22,96	43,87
20,5	9,5	4,75	5,25	19,67	22,66	43,5
20	10	5	5	18,87	21,10	42,25

Les courbes relatives (fig. 22, d, e, f) au tableau (35), font observer un maximum maximorum correspondant au composé  $3\text{SaHX}$ ,  $7\text{MoO}_3$ ,  $3\text{X}^2\text{O}$ , X désignant le métal alcalin.

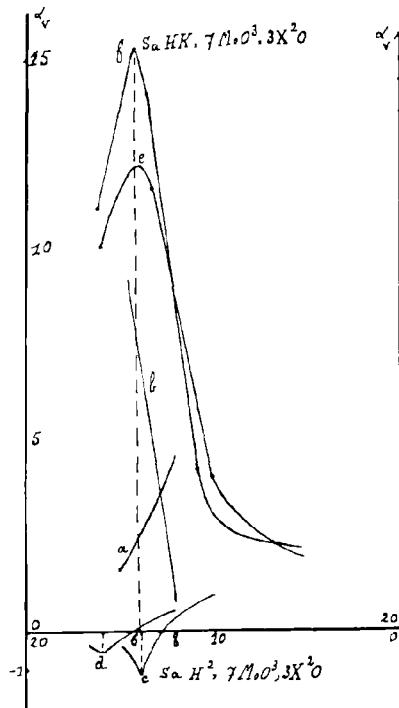


FIG. 21 et 22.

Les résultats que nous indiquons ensuite sont relatifs à la neutralisation par l'acide chlorhydrique des mélanges  $n = 1$ ,  $n = 2$ ,  $n = 7/3$  et  $n = 3$ .

Ici encore l'effet de la concentration est déterminé en prenant des poids différents d'acide actif dans le même volume.

#### COURBES DE NEUTRALISATION.

Toutes nos mesures ont été faites sur 1,6 gramme, soit  $6,4/1.000$  de molécule de  $\text{SaKH}$ , et la quantité de molybdate neutre de potassium  $M/2$  correspondant à  $n = 1$ ,  $n = 2$  et  $n = 7/3$ , soit respectivement avec 12,8, 25,6, et 30 cc. de ce sel.

TABLEAU 36.

1)  $n = 1$ .

HCl(N)	$\alpha_v^{50}$	HCl(N)	$\alpha_v^{50}$
0	1,04	7	3,18
4,5	3,18	7,5	2,88
5	3,66	8	2,78
5,5	4,04	9	2,42
6	4,2 max.	10	1,96
6,5	3,68	12	1,34

2)  $n = 2$ .

0	0,2	15,5	22,52
5	2,14	16	20,10
10	11,76	18	8,24
11	14,18	20	— 0,14
12	16,6	22	— 0,52
14	21,2	24	— 0,38
15	22,72 max.	25	— 0,19

3)  $n = 7/3$ .

0	0,08	18,5	25,46
5	1,05	22	2,34
10	10,64	22,5	— 0,32
15	20,54	23,5	— 1,88
16	22,82	24,5	— 1,36
17	25,6	26	— 1,09
17,2	27,8	30	— 0,90
17,5	25,98		

Une autre série de mesures a été effectuée sur 7,5 cc. de solution demi-moléculaire de saccharate neutre de potassium, en lui ajoutant successivement 15, 17,5, 22,5 et 30 cc. de molybdate neutre de potassium M/2.

TABLEAU 36 bis.

4)  $n = 2$ .

0	0,10	14	10,24
2	0,11	15	2,98
5	0,43	15	— 0,04
8	3,44	17	— 0,16
10	7,60	18	— 0,13
11	10,02	20	— 0,21
12	12,24	22	— 0,21
13	13	24	— 0,24
13,5	11,48	26	— 0,22

TABLEAU 36 bis (*suite*).

5)  $n = 7/3$ .

HCl(N)	$\alpha_v^{50}$	HCl(N)	$\alpha_v^{50}$
0	0,08	14,5	15,54
1	0,11	15	14,7
3	0,11	17,5	— 1,18
5	0,26	18,5	— 0,98
10	7,56	19,5	— 0,88
12	11,94	20	— 0,80
13	13,25	22	— 0,55
13,5	15,16	24	— 0,43
14	16,48	26	— 0,26

6)  $n = 3$ .

0	0,08	12	10,7
1	0,05	15	15
2	0	16	16,24
3	— 0,05	17	17
4	— 0,10	18	16,22
5	— 0,02	20	— 0,86
6	0,28	22,5	— 1,09
8	2,66	23	— 0,58
10	6,68	24	— 0,4
		26	— 0,28

Aucune des solutions ne présente le phénomène de mutarotation, et la loi de dilution de BIOT leur est applicable, de sorte que nous pouvions faire nos mesures sur une seule prise d'essai.

Les courbes représentatives (fig. 23) des divers tableaux montrent

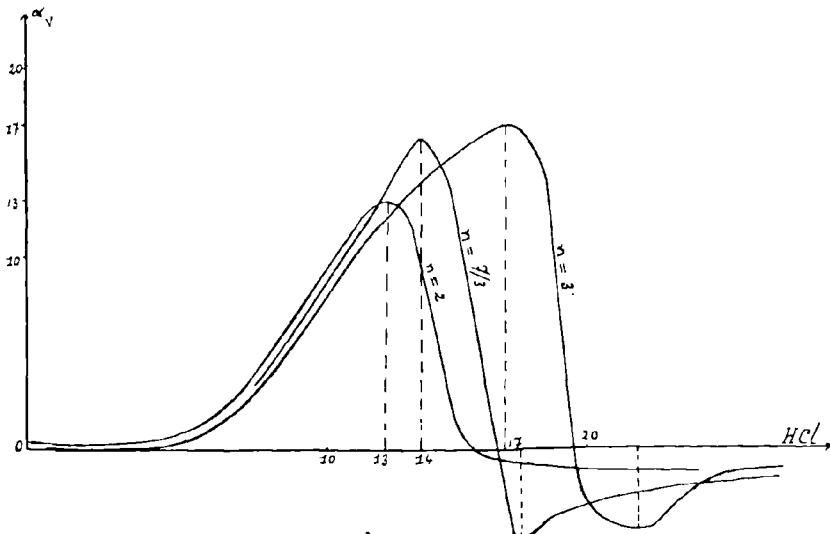


FIG. 23.

que l'addition d'une quantité déterminée de paramolybdate de potassium à une solution de saccharate acide dans le rapport  $n = 7/3$  donne naissance à un complexe défini de composition  $3\text{SaIIIX}_7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{X}^2\text{O}$ ; en particulier, nous avons remarqué par la neutralisation des divers mélanges d'acide saccharique et de molybdate d'ammonium par l'ammoniaque titrée, que le maximum est toujours obtenu lorsque l'acide saccharique est transformé en saccharate acide, et cela apporte une preuve satisfaisante.

Voici, à titre d'exemple, une mesure que nous avons faite sur 9/1000 de molécule de SaII<sup>2</sup> mélangé à 21 cc. de molybdate d'ammonium au cours de la neutralisation par l'ammoniaque normal (fig. 24).

TABLEAU 37.

$\text{NH}_4\text{OH(N)}$	$\alpha_v^{50}$	$\text{NH}_4\text{OH(N)}$	$\alpha_v^{50}$
3,25	8,48	9	36,56
4	12,10	10	33,60
5	20	11	30,15
6	26,60	12	28,42
7	32,20	15	24,32
8	34,80	17	21,54

Bien que les rotations soient plus grandes pour les valeurs de  $n$  supérieures à  $7/3$ , il est rationnel d'admettre que le complexe

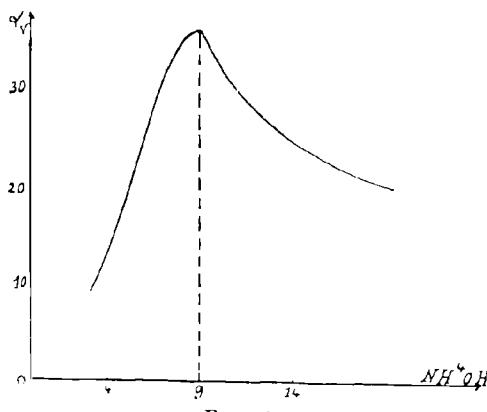


FIG. 24.

dextrogyre se forme pour  $n = 7/3$ , comme la courbe des variations continues de Job nous l'a montré.

A une solution alcaline de 1,5 gramme, soit 6/1000 de molécule de SaIIK, dans 12 cc. de potasse normale, nous ajoutons 2,02 grammes

d'anhydride molybdique pur et quelques centimètres cubes d'eau.

Nous obtenons, après un léger chauffage et par agitation, une liqueur transparente, qui, refroidie et ramenée au volume 50 cc. nous donne :

$$\alpha_j = 20,82 \quad \alpha_v = 23,86 \quad \alpha_i = 46,$$

ce qui confirme nos résultats précédents.

Mise à l'étuve à vide, puis, par mesure de précaution, dans le vide sulfurique, cette solution donne une liqueur bleue ; ce fait provient probablement de l'instabilité du paramolybdate de potassium.

Nous avons essayé d'atteindre un résultat plus net en dissolvant le paramolybdate d'ammonium dans l'acide saccharique, ou mieux dans le saccharate acide d'ammonium obtenu à partir de l'acide saccharique.

A 1/100 de molécule de  $\text{SaH}_2$  nous avons ajouté 28,84 grammes de paramolybdate d'ammonium et 10 cc. d'ammoniaque.

La liqueur, soumise aux manipulations habituelles de chimie analytique, fournit de fins cristaux blancs, sans toutefois changer de couleur.

Voici les difficultés survenues au cours de l'analyse de ces cristaux :

a) En raison de la présence de sels alcalins, le dosage du molybdène ne peut être effectué à l'état de sulfure  $\text{MoS}_3$ .

b) La précipitation du molybdène sous forme de molybdate mercureux n'est pas possible, le saccharate acide alcalin, — comme tous les molybdates, — donnant un sel mercureux insoluble. C'est ainsi que nous avons obtenu un sel mercureux de l'acide saccharique, inconnu jusqu'à présent.

c) L'élévation de la température, nécessaire au départ ultérieur de l'acide sulfurique servant à brûler la substance, peut donner lieu à des décrépitations avec perte.

Nous avons donc mélangé intimement 0,425 gramme de cristaux du complexe avec du carbonate de potassium et nous avons opéré une fusion alcaline en présence de nitrate de potassium ajouté progressivement ; ce dernier, au fur et à mesure de son addition, brûle la substance et nous obtenons finalement un mélange de nitrate, de carbonate et de molybdate neutre de potassium ; la masse traitée par l'eau, puis par le nitrate mercureux, fournit immédiatement du molybdate mercureux noir qui séparé et calciné, laisse un résidu blanc jaunâtre d'anhydride molybdique.

Les cristaux possèdent, d'après le poids du résidu, une composition en accord avec celle du complexe dextrogryre :

Poids de $\text{MoO}_3$	0,221 gramme
Trouvé	CALCULÉ POUR $3\text{SaH}(\text{NH}_4)^+$ , $\text{Mo}^{7+}\text{O}^{24}(\text{NH}_4)^6$
$\text{MoO}_3$ %	52,0

De ces résultats, nous pouvons conclure que l'acide saccharique donne deux types de complexes : l'un, lévogyre, répondant à la composition  $3\text{SaH}^2$ ,  $7\text{MoO}_3$ ,  $3\text{X}^2\text{O}$ , stable en milieu acide, de dispersion normale et de pouvoir rotatoire assez faible :

$$\left[ \alpha \right]_M^v = - \frac{1,48 \cdot 50 \cdot 6000}{2 \cdot 7,5 \cdot 100} = - 240$$

$$D = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,7$$

l'autre, fortement dextrogynique, stable seulement dans un petit intervalle de pH déterminé, possède un pouvoir rotatoire moléculaire

$$\left[ \alpha \right]_M = \frac{36,56 \cdot 50 \cdot 3000}{2 \cdot 9 \cdot 100} = 3047$$

$$D = \frac{53,25}{23,65} = 2,3.$$

Cependant, les rotations négatives observées dans le cas de  $n = 3$  et  $n = 4$ , montre qu'il doit exister un autre complexe lévogyre, de pouvoir rotatoire plus faible (fig. 21, tableau 35), mais dans lequel la quantité d'alcali est plus grande ; nous pensons que ce deuxième complexe lévogyre se forme lorsque 4 molécules de molybdate neutre sont mises en présence d'une molécule de saccharate acide, car en ramenant à une molécule, nous constatons que pour  $n = 4$ , le pouvoir rotatoire est plus grand en valeur absolue que celui calculé pour  $n = 3$ .

En résumé, l'acide saccharique donne deux types de complexes avec le molybdène :

1 <sup>o</sup> Lévogyre	$\left\{ \begin{array}{l} 3\text{SaH}^2, 7\text{MoO}^3, 3\text{X}^2\text{O} \\ \text{et} \\ \text{SaHX}, 4\text{MoO}^4\text{X}^2. \end{array} \right.$
2 <sup>o</sup> Dextrogyre	$3\text{SaHX}, 7\text{MoO}^3, 3\text{X}^2\text{O}$

Les complexes molybdosacchariques se différencient donc nettement des complexes molybdomaliques et se caractérisent par la persistance dans leur molécule du complexe paramolybdique (143).

## CHAPITRE II

### **Complexes molybdo-gluconiques.**

---

Si l'acide saccharique forme deux types de complexes, lévogyre et dextrogyre, son analogue monobasique, l'acide gluconique, n'en donne qu'un seul ; nous n'avons observé aucune rotation négative lors de nos mesures polarimétriques.

Cherchant, par la méthode des variations continues, les proportions suivant lesquelles cet acide se combine avec les molybdates, nous avons constaté que la loi de dilution de BIOT ne s'applique pas et que la composition du véritable complexe dépend de la concentration ; l'influence de la dilution ne se fait sentir que pour de faibles concentrations. Ainsi, en mesurant les rotations des divers mélanges préparés à partir d'acide gluconique normal et de molybdate d'ammonium M/7, nous obtenons un maximum relatif à  $n = 2$  ; en prenant l'acide au titre N/10, ce maximum ne correspond plus à  $n = 2$ , mais à une composition différente.

#### *Courbes de Job.*

TABLEAU 38.

1) — GH, Mo<sup>7</sup>O<sup>24</sup>(NH<sup>4</sup>)<sup>6</sup>.

GH $\frac{(N)}{2}$	Mo <sup>7</sup> O <sup>24</sup> (NH <sup>4</sup> ) <sup>6</sup> $\frac{M}{14}$	H <sup>2</sup> O	$\alpha_V$	$\alpha_V$ 4 jours
10	0	20	0,37	0,64
8	2	20	3,78	3,67
7,5	2,5	20	4,18	4,08
7	3	20	4,52	4,35
6,66	3,33	20	4,78	4,50
6	4	20	5,30	5,08
5	5	20	6,53	6,12
4,5	5,5	20	7,5	7
4	6	20	7,65	8,16
3,5	6,5	20	8,04	9,32
3,33	6,66	20	8,17	9,43
3	7	20	7,70	8,82
2,5	7,5	20	6,48	6,58
2	8	20	4,88	4,95

Les mêmes mesures ont été effectuées à partir du molybdate neutre de sodium, le pouvoir rotatoire observé étant plus faible que dans le cas du paramolybdate d'ammonium :

TABLEAU 39.

$\text{GNa} \frac{(\text{N})}{2}$	$\text{MoO}_4\text{Na}^2 \frac{\text{M}}{2}$	$\text{HCl}(\text{N})$	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_v$	$\alpha_v$ 6 jours
5	5	2,85	17,45	4,15	4,18
4	6	2,42	16,58	4,50	4,53
3,5	6,5	3,72	16,28	4,95	5
3,33	6,66	3,80	16,20	6,62	6,60
3	7	4	16	5,45	5,55
2,5	7,5	4,30	15,70	5	5,10

2)  $\text{GNH}_4^4, \text{Mo}^{7}\text{O}^{24}(\text{NH}_4)^6$ .

$\text{GHI} \frac{(\text{N})}{2}$	$\text{Mo}^{7}\text{O}^{24}(\text{NH}_4)^6 \frac{\text{M}}{14}$	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{N})$	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_v$
8	2	4	16	1,66
7,5	2,5	3,75	16,25	1,93
7	3	3,5	16,50	2,17
6,66	3,33	3,33	16,66	2,57
6	4	3	17	3,20
5	5	2,5	17,50	4,28
4	6	2	18	5,64
3,33	6,66	1,66	18,33	6,12
3	7	1,5	18,50	5,85
2,50	7,5	1,25	18,75	5,28
2	8	1	19	4,39

3) GII,  $\text{MoO}_4\text{Na}^2$

4) GNa,  $\text{MoO}_4\text{Na}^2$

5) GII,  $\text{MoO}_4\text{NaH}$

6) GNa,  $\text{MoO}_4\text{NaH}$

} donnant des rotations relativement plus faibles,  
mais le maximum a toujours lieu pour  $n = 2$ .

7)  $\text{GNH}_4^4, \text{MoO}_3^3$ .

$\text{GHI} \frac{(\text{N})}{2}$	$\text{Mo}^{7}\text{O}^{24}(\text{NH}_4)^6 \frac{\text{M}}{14}$	$\text{NH}_4\text{OH}(\text{N})$	$\text{HCl} \frac{(\text{N})}{5}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_v$	$\alpha_v$ 4 jours
8	2	3,10	0	16,90	3,25	3,30
7,5	2,5	2,70	0	17,32	3,76	3,76
7	3	2,20	0	17,80	4,50	4,53
6,66	3,33	1,90	0	18,10	5,08	5,14
6	4	1,30	0	18,70	6,17	6,35
5	5	0,35	0	19,65	7,20	6,85
4	6	0	2,85	17,15	4,87	4,75
3,33	6,66	0	6	14	4,18	4,10
3	7	0	7,5	12,5	3,68	3,52
2,5	7,50	0	9,85	10,15	3,37	3,22
2	8	0	12,15	7,85	2,95	2,35

Les courbes représentatives (fig. 25) mettent en évidence l'existence de deux complexes : l'un s'obtient par addition de deux molécules de paramolybdate d'ammonium à une molécule d'acide gluconique ; l'autre se forme par la dissolution d'une molécule d'anhydride molybdique dans une molécule de gluconate alcalin.

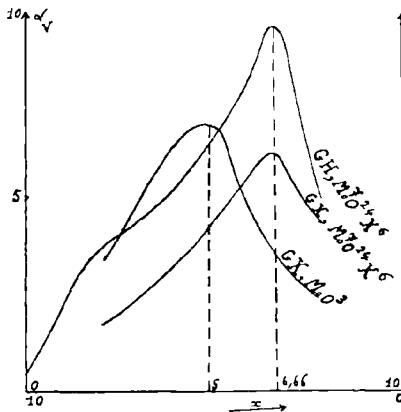


FIG. 25.

Comme dans les cas précédents, nous avons étudié l'influence d'un agent minéral sur les différents mélanges : les tableaux (40 et 41) nous donnent les rotations obtenues parallèlement sous l'influence de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique pour les diverses valeurs de  $n$ ,

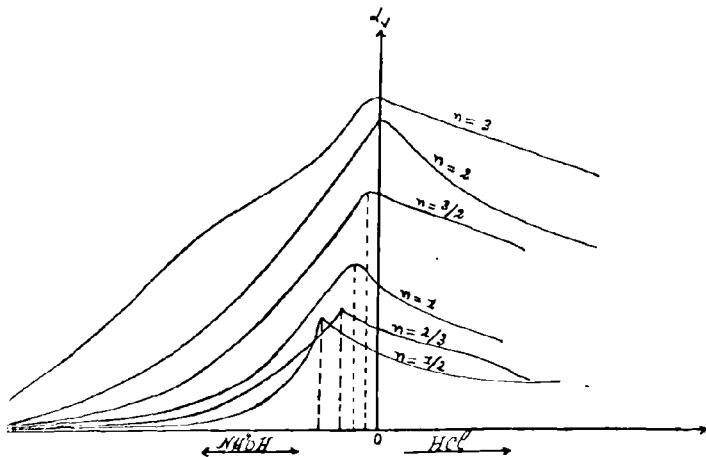


Fig. 26, a.

en ajoutant respectivement à 5 cc. d'acide gluconique  $\frac{N}{2}$  (fig. 26, a),

2,5, 3,33, 5, 7,5, 10 et 15 cc. de solution de molybdate d'ammonium à un demi-atome de molybdène par litre.

TABLEAU 40.

	1) — $n = 1/2$ .					
	NH <sub>4</sub> OH(N)	$\alpha_v^{50}$	NH <sub>4</sub> OH(N)	$\alpha_v^{50}$	HCl(N)	$\alpha_v^{50}$
0	2,15	4	0,38	0	2,15	
0,50	2,39	5	0,30	0,50	1,95	
1	2,67	7	0,30	1	1,78	
1,50	3,03	9	0,30	2	1,62	
2	1,95	12	0,30	5	1,38	,
3	1,05	15	0,30	7	1,30	
	2) — $n = 2/3$ .					
0	2,70	4	0,66	0	2,67	
0,50	3,00	5	0,40	1	2,46	
1	3,28	7	0,34	2	2,18	
2	2,24	9	0,34	3	1,97	
3	1,44	10	0,34	4	1,32	
	3) — $n = 1$ .					
0	3,96	4	1,25	0,25	3,66	
0,50	4,46	5	0,56	0,50	3,53	
1	4,10	6	0,46	1	3,24	
2	2,90	7,5	0,38	2	2,97	
3	1,96	10	0,32	3	2,73	
	4) — $n = 3/2$ .					
0	6,37	3	3,18	0	6,35	
0,25	6,39	4	2,07	0,50	6,17	
0,50	6,42	5	1,36	1	5,95	
1	5,53	7	0,52	2	5,64	
1,50	4,70	9	0,40	3	5,20	
2	4,08	12	0,40	4	4,87	
	5) — $n = 2$ .					
0	8,16	3	4,43	0	8,30	
0,2	7,80	4	3,20	0,50	8,12	
0,5	7,50	5	2,38	1	7,40	
1	6,78	8,5	0,52	2	1,37	
1,5	6,08	10	0,47	4	5,28	
2	5,46	12	0,47	6	4,95	
	6) — $n = 3$ .					
0	8,83	3	6,45	0	8,90	
0,25	8,68	4	6,20	0,50	8,77	
0,50	8,37	5	5,34	1	8,55	
1	7,85	6	4,03	2	8,14	
1,50	7,33	10	1,00	4	7,54	
2	6,88	12	0,54	6	6,76	

A ce tableau sont joints les pouvoirs rotatoires observés en remplaçant le paramolybdate d'ammonium par le molybdate neutre de sodium. A 5 cc. de GNa(N) sont ajoutés respectivement 5, 7,5, 10, 15, 20 et 23,2 cc. de MoO<sup>1</sup>Na<sup>2</sup> (fig. 26, b).

TABLEAU 41.

<i>n</i> = 1/2.				<i>n</i> = 2/3.			
HCl(N)	$\alpha_v^{50}$	HCl(N)	$\alpha_v^{50}$	HCl(N)	$\alpha_v^{50}$	HCl(N)	$\alpha_v^{50}$
0	0,72	5,5	5,19	0	0,66	6,5	6,90
1	1,55	6	4,77	1	1,48	6,75	7
2	2,30	8	3,66	2	2,20	7	6,66
3	3,18	10	3,08	3	3,06	8	5,80
4	4,32	15	2,50	4	3,89	10	4,80
4,5	4,92	17	2,33	5	4,96	12,5	4,06
5	5,50	20	1,85	6	6,30	15	3,70
<i>n</i> = 1.				<i>n</i> = 3/2.			
0	0,66	8,75	8,40	0	0,62	12	12,30
2,5	2,58	10	7,20	2	1,90	13	12,60
5	4,52	11	6,23	4	3,13	13,25	12,25
6	5,60	12	6,08	6	4,50	14	11,42
7	7	15	5,20	8	6,22	15	9,87
8	8,50	17,5	4,83	10	9,05	17,5	8,70
8,5	8,75	20	4,48	11	10,66	20	7,90
<i>n</i> = 2.				<i>n</i> = 7/3.			
0	0,69	15	15,10	0	0,66	15	13,52
2	1,80	15,75	16,36	0,80	1,07	17	16,00
4	2,90	16	16,50	3,80	2,64	18	17,66
6	4,06	16,25	16,60	6,80	4,50	18,25	17,95
8	5,78	16,50	16,30	10,80	8,70	18,50	18,10
10	7,47	17	15,35	11,80	10,10	18,75	18,05
12	10,98	20	12,40	12,80	11,30	19	17,89
14	13,86	25	10,17	14	12,50	22	16

Les tableaux (40 et 41) font constater que le pouvoir rotatoire croît avec la valeur de *n*, mais que les maxima s'obtiennent lorsque le molybdène se trouve à l'état de paramolybdate, fait établi précédemment (fig. 25) à l'aide de la courbe de Job.

On remarque, en particulier, que pour les valeurs de *n* < 2, il faut ajouter un peu d'alcali pour obtenir le pouvoir rotatoire maximum, la proportion de base contenue dans ces mélanges étant inférieure à celle qui doit se trouver dans le composé défini.

Du fait que c'est à partir de *n* = 2, que le maximum de la courbe se produit sans addition d'alcali et que le maximum de la courbe de Job (fig. 25) relative à [GH], [7MoO<sup>3</sup>, 3X<sup>2</sup>O]<sup>-</sup> correspond à 2Mo pour

1 GH, on serait tenté d'admettre que le complexe se forme pour ces proportions. Mais il faut remarquer :

1<sup>o</sup> Que le mélange  $n = 7/3$  est, sur la courbe de Job, très voisin de  $n = 2$  ;

2<sup>o</sup> Que toutes les solutions possèdent le phénomène de mutarotation et ne suivent pas la loi de dilution de BIOT ;

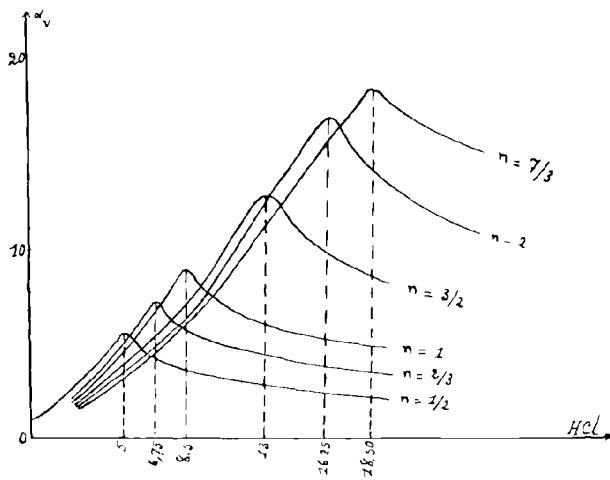
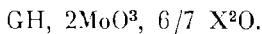


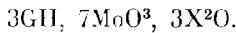
FIG. 26, b.

3<sup>o</sup> Que dans les courbes de neutralisation (fig. 26, a, b), le maximum de la courbe  $n = 7/3$  est supérieur à celui de la courbe  $n = 2$  ;

4<sup>o</sup> Qu'il est bien invraisemblable qu'un complexe défini corresponde à une quantité d'alcali répondant à un nombre fractionnaire, ce qui serait le cas pour  $n = 2$  :



Dans ces conditions, il est donc logique d'admettre que comme dans le cas de l'acide saccharique, le complexe correspond à la formule



Il est stable en milieu acide, instable en milieu alcalin. Son pouvoir rotatoire est :

$$\left[ \alpha \right]_M^V = \frac{18,40 \cdot 50 \cdot 3000}{2 \cdot 5 \cdot 100} = 2715$$

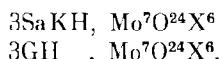
sa dispersion  $D = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \frac{15,65}{7,10} = 2,2$  est normale.

Les courbes des variations continues (fig. 25) relatives à ( $\text{GX}$ ,  $\text{MoO}_3$ ) montrent l'existence d'un autre composé dans lequel une molécule d'anhydride molybdique est combinée à une molécule de gluconate alcalin ; il ne peut en réalité se former, car il est moins stable que le complexe défini, ainsi que la courbe de neutralisation  $n = 1$  (fig. 26) nous le montre.

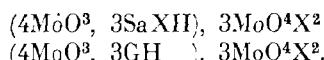
De cette étude, nous pouvons conclure que l'acide gluconique, à l'inverse de son analogue bibasique, l'acide saccharique, mis en présence d'un paramolybdate alcalin ne donne pas naissance à un complexe lévogyre et que dans tous les cas leurs mélanges sont dextrogyres. Le complexe défini s'obtient comme dans le cas de l'acide saccharique par la dissolution d'une molécule de paramolybdate dans 3 molécules d'acide gluconique et a pour formule :



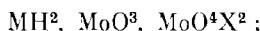
Là encore, on observe la persistance, dans la molécule, du complexe paramolybdique. On peut, du reste, envisager les deux complexes les plus nets qui viennent d'être signalés, soit comme une combinaison moléculaire avec le paramolybdate



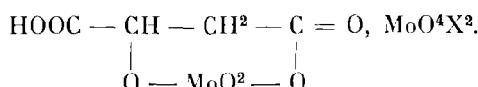
soit comme une combinaison moléculaire d'un acide tétramolybdique-tri-saccharique ou tri-gluconique avec un molybdate neutre



Cette dernière constitution établirait une certaine analogie avec les complexes molybdomaliques ou tartriques. Le dimolybdomalate dipotassique de DARMONIS  $2\text{MoO}_3, \text{MX}^2$  s'écrirait en effet (à une molécule d'eau près)

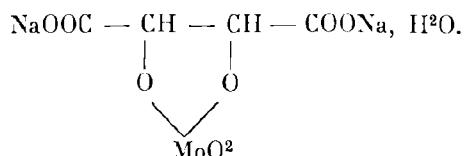


et le fort pouvoir rotatoire de tous ces composés *dextrogyres* s'expliquerait, ici encore, par l'existence d'un ou plusieurs cycles formés,  $\text{MoO}_3$  salifiant deux oxhydriles. Ainsi le dimolybdomalate pourrait avoir comme constitution



— 120 —

Le molybdate sodique de JACKSON et BRITTON serait :



## CHAPITRE III

### Complexes tungsto-sacchariques.

---

La solution de tungstate de sodium est préparée en dissolvant 165 grammes de  $\text{WO}_4\text{Na}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans une quantité suffisante d'eau et complétant ensuite au volume 1.000 cc., ce qui nous donne une solution demi-moléculaire.

Comme dans les cas analogues, nous avons cherché les points singuliers par l'étude des variations continues en mélangeant deux solutions équimoléculaires de saccharate neutre avec le tungstate neutre de sodium.

Le tungstate acide et le paratungstate ne sont pas solubles dans l'acide saccharique ; au contraire, les tungstates neutres donnent des liqueurs transparentes et leur pouvoir rotatoire est assez grand.

#### *Courbes de Job.*

TABLEAU 42.

1) —  $\text{SaH}^2$ ,  $\text{WO}_4\text{Na}^2$ .

$\text{SaH}^2 \frac{\text{M}}{2}$	$\text{WO}_4\text{Na}^2 \frac{\text{M}}{2}$	$\text{HCl(N)}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_v$
5	15	—	20	3,22
6	14	—	20	4,20
6,66	13,33	—	20	4,75
8	12	—	20	4,48
10	10	—	20	3

2) —  $\text{SaH}^2$ ,  $\text{WO}_4\text{NaH}$   
 3) —  $\text{SaH}^2$ ,  $7\text{WO}_3$ ,  $3\text{Na}_2\text{O}$       } donnent un précipité

4)  $\text{SaK}^2$ ,  $\text{WO}_4\text{Na}^2$ .

$\text{SaK}^2 \frac{\text{M}}{2}$	$\text{WO}_4\text{Na}^2 \frac{\text{M}}{2}$	$\text{HCl(N)}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_v$
5	15	—	20	— 0,06
6	14	—	20	— 0,10
6,66	13,33	—	20	— 0,15
8	20	—	20	— 0,07
10	10	—	20	0,00

TABLEAU 42 (*suite*).

5) —  $\text{SaK}^2$ ,  $\text{WO}^4\text{NaH}$ .

$\text{SaK}^2 \frac{\text{M}}{2}$	$\text{WO}^4\text{Na}^2 \frac{\text{M}}{2}$	$\text{HCl(N)}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_v$
5	15	7,5	12,5	3,18
6	14	7	13	4,03
6,66	13,33	6,66	13,33	4,30
8	12	6	14	3,67
10	10	5	15	2,46

6) —  $\text{SaK}^2$ ,  $7\text{WO}^3$ ,  $3\text{Na}^2\text{O}$ .

5	15	8,6	11,4	2,80
6	14	8	12	3,48
6,66	13,33	7,66	12,33	4,05
8	12	6,85	13,15	3,20
10	10	5,7	14,3	2,74

7) —  $\text{SaHK}$ ,  $\text{WO}^4\text{Na}^2$   
 8) —  $\text{SaKH}$ ,  $\text{WO}^4\text{NaH}$   
 9) —  $\text{SaKH}$ ,  $\text{W}^7\text{O}^{24}\text{Na}^6$ . } donnent des rotations plus faibles.

Les courbes représentatives (fig. 27) mettent en évidence l'existence de deux types de complexes : l'un, très faiblement lévogyre, se forme quand deux molécules de tungstate neutre sont mises en présence

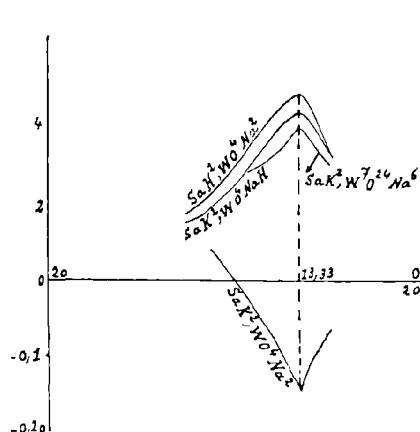


FIG. 27.

d'une molécule de saccharate neutre ; l'autre, dextrogyre, prend naissance par addition de deux molécules de tungstate neutre à une molécule d'acide saccharique.

La neutralisation des divers mélanges en proportions variables

avec l'acide chlorhydrique titré va nous montrer que les maxima sont atteints, dans tous les cas, lorsque  $\text{SaK}^2$  est transformé en acide saccharique  $\text{SaH}^2$ .

*Courbes de neutralisation.*

A 10 cc. de la solution demi-moléculaire de  $\text{SaK}^2$  nous ajoutons successivement 10, 20, 25 et 30 cc. de tungstate neutre également demi-moléculaire.

TABLEAU 43.

1) — $n = 1$ .					
HCl(N)	$\alpha_v^{50}$	HCl(N)	$\alpha_v^{50}$	HCl(N)	$\alpha_v^{50}$
0	0,00	6	1,54	11	2,41
1	0,36	7	1,80	12	2,27
2	0,73	8	2	13	1,96
3	0,97	9	2,30	14	louche
5	1,31	10	2,50	15	ppté
2) — $n = 2$ .					
0	— 0,10	6	4,08	14	3,27
1	0,98	7	4,70	16	1,85
2	1,66	8	5,54	18	1,14
3	2,26	9	6,15	20	ppté
4	2,88	10	6,40		
5	3,33	11	5,93		
3) — $n = 5/2$ .					
0	— 0,18	9	6,48	15	5,10
1	0,92	9,5	6,70	18	2,26
3	2,40	10	6,79	20	1,80
5	3,50	11	6,70	22	1,80
7	4,84	12	6,57	24	ppté
4) — $n = 3$ .					
0	— 0,18	9,5	6,80	15	6,55
5	3,52	10	6,84	20	2,80
9	6,34	11	6,85	22	2,10
9,5	6,75	12	6,96	25	1,96

Les courbes (fig. 28) donnant les rotations indiquées au tableau (43) en fonction de la quantité d'acide minéral ajouté présentent toutes deux cassures nettes : l'une, un minimum, met en évidence un composé gauche ; l'autre, un maximum, montre la formation d'une combinaison droite.

Or, les courbes de Job ont prouvé que l'écart maximum avec la droite de « non-combinaison » avait lieu pour  $n = 2$  et par conséquent

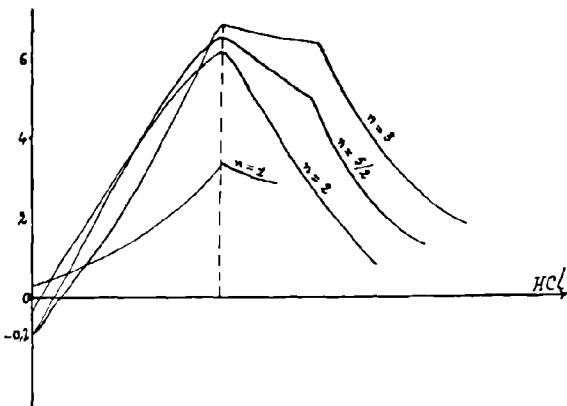
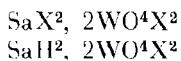


FIG. 28.

les mélanges donnant les deux complexes lévogyre et dextrogyre, doivent avoir respectivement les compositions :



et les pouvoirs rotatoires

$$\begin{aligned} [\alpha]_M^V &= -\frac{0,10 \cdot 50 \cdot 2000}{2 \cdot 10 \cdot 100} = -5 \text{ lévogyre} \\ [\alpha]_M^V &= \frac{6,40 \cdot 50 \cdot 2000}{2 \cdot 10 \cdot 100} = 320 \text{ dextrogyre.} \end{aligned}$$

Toutes les solutions suivent la loi de BIOT ; elles ne présentent pas le phénomène de mutarotation.

Les complexes tungsto-sacchariques se différencient nettement des complexes molybdo-sacchariques et ressemblent davantage à ceux de l'acide tartrique ; ils sont caractérisés, d'une part, par la persistance dans leur molécule du complexe ortho-tungstique et, d'autre part, par l'existence de deux molécules de tungstate neutre dans leur composition.

## CHAPITRE IV

### Complexes uranylo-sacchariques.

---

Le tartrate d'uranyle découvert par PÉLIGOT (90) a été l'objet de plusieurs travaux dont les plus importants sont ceux de M. BRUHAT (144).

Les uns l'envisagent comme étant un sel neutre, les autres, comme un acide complexe. L'étude du pouvoir rotatoire des solutions d'acide tartrique et d'uranyle a montré à M. DARMON (145) que la courbe possède un point anguleux très net pour la proportion de soude correspondant à  $\text{Na}/\text{TH}^2$ . Il présume, d'autre part, l'existence d'un deuxième composé renfermant deux molécules d'alcali, et plus stable en milieu plus étendu, d'où la confirmation des résultats d'IRZIG (146).

Il a étudié de la même façon les composés uranylo-maliques et conclut que la combinaison définie contient l'acide actif, l'oxyde d'urane et la soude en proportions égales.

Par le même procédé, nous avons cherché comment se comportaient des mélanges variables d'acide saccharique et de nitrate d'uranyle, lorsque nous ajoutions à leurs solutions aqueuses un alcali titré tel que la potasse.

La liqueur de nitrate d'uranyle est préparée de façon à contenir 1/10 de molécule de  $(\text{NO}_3)^2\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  par litre ; il suffit d'en dissoudre 25,10 grammes dans de l'eau chaude et de compléter après refroidissement jusqu'au volume 500 cc.

Ainsi 50 cc. de cette solution correspondent à 1/200 d'atome d'uranium et par conséquent à 1,25 gramme de  $\text{SaKH}$ .

Pour le tracé de la courbe de Job nous préparons une solution décimoléculaire de  $\text{SaK}^2$ . Nous dissolvons 2,5 grammes de  $\text{SaK}^2$  dans 10 cc. de potasse N et nous ajoutons de l'eau distillée jusqu'à volume 100.

La solution de saccharate neutre dans le nitrate d'uranyle présente une couleur jaune foncé, de sorte que seules les raies jaune et

vertes peuvent nous donner les valeurs du pouvoir rotatoire correspondant ; la raie bleue n'est pas observée en raison de l'absorption.

COURBE DES VARIATIONS CONTINUES.

TABLEAU 44

SaK<sup>2</sup>, UO<sup>2</sup>(OH)<sup>2</sup>.

SaK <sup>2</sup> M 10	(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> UO <sup>2</sup> M 10	KOH (N) 19	H <sub>2</sub> O	$\alpha_v$ imméd.	$\alpha_v$ 60 h.
18	2	4	24	0	-0,12
15	5	10	18	-0,2	-0,33
12	8	16	12	-0,65	-0,72
10	10	20	8	-0,94	-0,98
8	12	24	4	-1,14	-1,20
6,66	13,33	26,7	1,3	-1,35	-1,5
6	14	28	0	ppté	ppté

La courbe représentative (fig. 29), partant d'un point donnant la rotation du saccharate pur, baisse régulièrement jusqu'au point

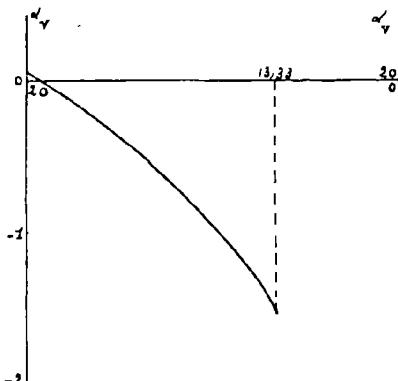


FIG. 29.

d'abscisse  $n = 1/2$  (point d'inflexion qui n'est d'ailleurs pas très net), puis elle continue à descendre pour aboutir finalement à la limite, de solubilité de UO<sup>2</sup> dans le saccharate neutre, c'est-à-dire à l'abscisse  $n = 2$ .

Nous mentionnons seulement les rotations obtenues pour deux valeurs importantes de  $n$  ; la première est mesurée en vue d'une comparaison avec les résultats de M. DARMOIS concernant les acides tartrique et malique ; la deuxième, comme dans les cas précédents, doit servir à confirmer l'existence du complexe défini.

COURBES DE NEUTRALISATION.

1)  $n = 1$ .

1,25 gramme de SaKII, dissous dans 5 cc. d'acide chlorhydrique normal sont additionnés de 50 cc. de nitrate d'uranyle ; l'addition de l'alcali fait croître le pouvoir rotatoire d'abord positif ; lorsque le volume ajouté d'alcali atteint 10 cc., il apparaît un précipité jaune de saccharate d'uranyle en suspension dans la solution d'acide saccharique.

Au fur et à mesure que la proportion de base augmente dans la liqueur, ce précipité diminue, et il disparaît quand l'acide saccharique contenu dans le mélange est intégralement neutralisé ; nous observons à ce moment des rotations gauches avec un minimum relatif à la formation d'un composé renfermant deux atomes d'uranium et mélangé du saccharate neutre ; autrement dit, nous nous sommes trouvés en présence d'un complexe prévu par la courbe de Job et dissous dans le saccharate neutre.

Notons que la disparition du précipité se fait plus facilement si nous ajoutons d'un seul coup la quantité nécessaire d'alcali et si nous laissons au repos pendant 24 heures le précipité formé ; de cette façon, on peut obtenir une solution claire bien avant la neutralisation totale de  $\text{SaH}^2$  et observer le pouvoir rotatoire du mélange  $[\text{SaKII}, \text{UO}^2(\text{OII})^2]$ .

Les deux séries de mesures A et B indiquées sur le tableau (45) nous en rendent compte.

TABLEAU 45.

KOH(N)	$\alpha_V$ observé	$\alpha_V^{50}$	KOH(N)	$\alpha_V$ observé	$\alpha_V^{50}$
0	0,28	0,30	10	— 1,05 —	— 1,26
2,5	0,50	0,57	11	— 1,74 —	— 2,12
5	0,86	1,03	12	— 2,35 —	— 2,90
7,5	1,08	1,35	14	— 2,57 —	— 3,49
10	0,75	0,97	15	— 2,98 —	— 3,87
12	ppté	—	16	— 2,75 —	— 3,63
18	ppté	—	17	— 2,59 —	— 3,47
19	— 2,08	— 3,08	18	— 2,35 —	— 3,20
20	— 2,39	— 3,58	19	— 2,07 —	— 2,85
21	0,12	0,18	20	— 1,70 —	— 2,38
21,5	0,30	0,46			
24	0,86	1,35			
30	0,90	1,53			

— A —

Point de départ,  $\text{SaH}^2$

— B —

Point de départ,  $\text{SaKH}$  (1,25 gr.)

La courbe (fig. 30, a) donnant la rotation lue en fonction de l'alcali passe par un maximum relatif à la dissolution de l'oxyde d'urane libéré dans le saccharate neutre.

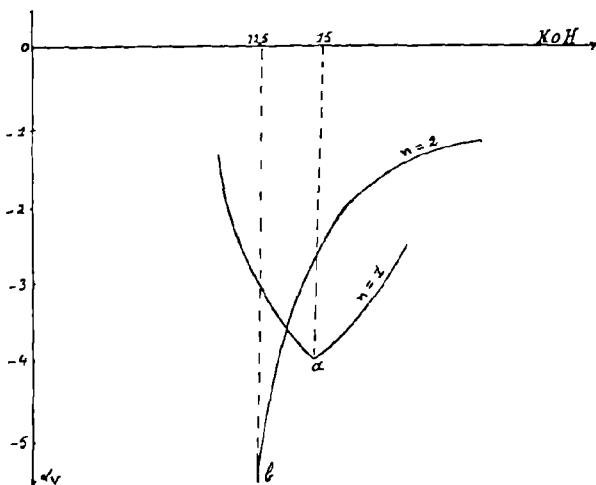


FIG. 30.

2)  $n = 2$ .

0,625 gramme de SaKH, soit  $1/400$  de molécule, est dissous dans 50 cc. de nitrate d'urane. Sous l'influence de la potasse nous avons observé les faits déjà signalés pour  $n = 1$  : l'addition progressive d'alcali défavorise la dissolution du précipité qui prend naissance ; au contraire, la libération immédiate de l'hydroxyde d'urane et d'une seule fonction acide de  $\text{SaH}^2$  facilite sa disparition. Jusqu'à l'addition de 7,5 cc. de potasse la solution reste limpide et son pouvoir rotatoire positif augmente mais, en attendant quelques minutes, on s'aperçoit aisément que des changements se produisent au sein de la liqueur : elle devient louche, trouble et finalement donne naissance à un précipité jaune amorphe qui se dépose de suite ; si on laisse la solution au repos, le volume du précipité augmente et son aspect devient cristallin. Le dosage de l'uranium à l'état de  $\text{UO}_2$  nous a conduit à un sel neutre dans lequel deux molécules d'uranyle sont fixées sur les deux fonctions acides de  $\text{SaH}^2$ , sel analogue à celui que HEINTZ (19) a signalé dans le cas du bismuth.

TROUVÉ	CALCULÉ POUR $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8 \cdot 2\text{UO}_2$
$\text{UO}_2 \%$ 61,82	63,68

Sa composition correspond à la formule :



Lorsqu'on ajoute une base titrée à la solution contenant ce précipité en suspension, on constate qu'à un moment précis ce précipité disparaît sans aucune nouvelle addition d'alcali.

Cette solubilisation suivie d'une précipitation a fait penser que l'une des deux molécules d'uranyle de la formule (1) subit, sous l'action de base, une sorte de transposition moléculaire et se fixerait sur deux fonctions hydroxylées tandis que l'autre est reliée à la fois à la fonction acide et à la fonction alcool. L'instabilité de la solution ne nous a pas permis de mesurer son pouvoir rotatoire.

Si nous ajoutons de nouveau de l'alcali, le volume du précipité diminue de plus en plus et la liqueur devient limpide lorsque deux fonctions acides de  $\text{SaH}^2$  sont neutralisées, c'est-à-dire après l'addition de 42,5 cc. de potasse N. Voici les rotations observées pour les raies du mercure :

$$\alpha_v = -4,30 \quad \alpha_j = -3,70. \quad \text{Volume en cc} = 62,50$$

10 cc. de cette solution étendue à 30 cc. nous ont donné :

$$\alpha_v = -1,42 \quad \alpha_j = -1,23$$

de sorte que la loi de BIOT est suivie.

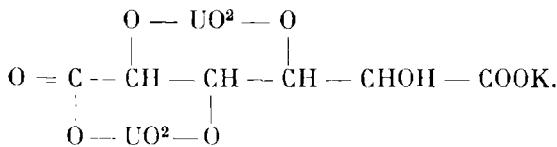
Au reste de la liqueur primitive, nous avons ajouté progressivement de la potasse.

TABLEAU 46.

KOII(N)	Vel. en cc.	V. observées	$\alpha V^{50}$
13,5	53,5	-3,30	-3,53
14,5	54,5	-2,48	-2,70
15,5	55,5	-2,15	-2,38
17,5	57,5	-1,64	-1,83
19,5	59,5	-1,05	-1,24
24,5	64,5	-0,87	-1,12

Toutes les solutions possèdent légèrement le phénomène de mutarotation, l'équilibre est atteint au bout de quelques heures. Ici encore le maximum a lieu quand l'acide saccharique se trouve à l'état de saccharate neutre (fig. 30, b).

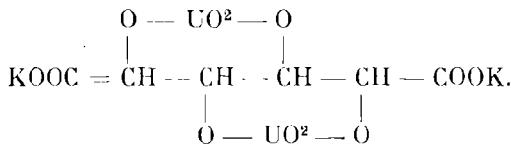
Ces résultats conduisent à admettre que le sel insoluble  $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^8 \cdot 2\text{UO}^2$ , formé en milieu acide, se transforme sous l'influence d'un alcali en un composé instable de constitution probable :



Ce dernier, à son tour et par addition d'une nouvelle molécule de potasse, produit un autre très stable en milieu alcalin, lévogyre, possédant un assez grand pouvoir rotatoire.,

$$[\alpha]_M^V = - \frac{4,30}{2} \frac{62,50}{0,625} \frac{250}{100} \doteq - 550$$

et de constitution analogue à celle de l'émétique antimonio-saccharique



Ce complexe uranylo-saccharique se différencie de ceux trouvés pour les acides tartrique et malique par l'existence dans sa molécule de deux atomes d'uranium.

- 
- (128) GERNEZ. *C. R.*, **104**, 1887, p. 785 ; **105**, 1887, p. 85 ; **108**, 1889, p. 942.  
(129) LEFORT. *Annal. de Ch. Phys.*, **9**, p. 109.  
(130) ROSENHEIM et ITZIG. *Ber.*, **33**, 1900, p. 707.  
(131) KLASON et KOHLER. *Ber.*, **4**, 1901, p. 3946.  
(132) HENDERSON et BARR. *J.*, **69**, 1896, p. 1455.  
(133) GROSSMANN et POETTER. *Ber.*, **38**, 1905, p. 3874.  
(134) QUINET. *C. R.*, **147**, 1908, p. 203 ; — *Thèse de Doc.*, Lille.  
(135) MAZZUCHELLI. *Atti. R. Accad. Lincei.*, **19**, 1910, p. 439.  
(136) RIMBACH et ses collaborateurs. *Z. anorg. Chem.*, **53**, 1907, p. 397.  
(137) WINGEN. *Z. anorg. Chem.*, **74**, 1912, p. 281.  
(138) DARMON. *C. R.*, **182**, 1926, p. 269 ; — *J. de Phys.*, 5<sup>e</sup> série, **6**, 1924, p. 227 ; — *C. R.*, **174**, 1922, p. 294 . 1062 et **176**, 1923, p. 1140.  
(139) HONNELAÎTRE. *Annal. de Chim.*, 10<sup>e</sup> série, **3**, 1925, p. 5.  
(140) JACKSON et BRITTON. *J. Chem. Soc.*, **1934**, pp. 1048-1055.  
(141) TANRET. *C. R.*, **172**, 1921, p. 1363.  
(142) DARMON. *J. Ch. Phys.*, **28**, 1931, p. 149 ; — *C. R.*, **195**, 1932, p. 707.  
(143) PARISELLE et CHIRVANI. *C. R.*, **202**, 1936, p. 482.  
(144) BRUHAT. *Annal. de Phys.*, **1920**, p. 25.  
(145) DARMON. *C. R.*, **177**, 1923, p. 49.  
(146) ITZIG. *Ber.*, **34**, 1901, p. 3822.
-

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

---

L'objet de ce travail étant de déterminer la constitution des complexes métalliques des acides saccharique et gluconique, nous avons d'abord mis au point deux méthodes de préparation de ces acides qui nous ont permis d'obtenir, avec un bon rendement et dans un grand état de pureté, le saccharate acide de potassium — corps de composition bien défini — et l'acide gluconique.

Par voie polarimétrique, et en utilisant simultanément la méthode de neutralisation et la méthode des variations continues de Job, nous avons mis en évidence l'existence, en solution, de nombreux complexes définis que donnent l'acide saccharique et l'acide gluconique avec l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le nickel, l'aluminium, le molybdène, le tungstène et l'uranium.

La plupart de ces complexes se forment par des réactions d'équilibre qui donnent lieu à des phénomènes de mutarotation ; de tels corps ne peuvent généralement s'obtenir à l'état cristallisé. Les uns, présentant en solution des colorations intenses, ne peuvent être étudiés polarimétriquement (fer) ; les autres donnent des sels neutres insolubles dans l'alcali (cadmium).

Par contre, nous avons pu isoler et analyser : le saccharate de nickel, l'alumino-saccharate de potassium, le paramolybdo-trisaccharate d'ammonium, et le saccharate d'uranyle.

1<sup>o</sup> *Le saccharate de nickel* : C<sup>6</sup>H<sup>8</sup>O<sup>8</sup>Ni.

2<sup>o</sup> *L'alumino-saccharate de potassium* : AlC<sup>6</sup>H<sup>8</sup>O<sup>8</sup>K.

3<sup>o</sup> *Le paramolybdo-trisaccharate d'ammonium* :



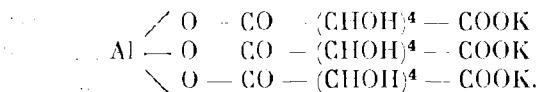
4<sup>o</sup> *Le saccharate d'uranyle* : C<sup>6</sup>H<sup>8</sup>O<sup>8</sup>, 2UO<sup>2</sup>.

De la composition des complexes, déterminés par les courbes polarimétriques, nous avons cherché à déduire les formules de constitution et, par comparaison avec les résultats déjà connus relatifs aux acides tartrique et malique, nous sommes conduit à conclure que les complexes métalliques des oxyacides se rattachent à cinq catégories principales :

1<sup>o</sup> **Sels mixtes normaux du métal et d'un métal alcalin** : ces composés, qui sont à proprement parler des complexes, dérivent des oxyacides et des métaux trivalents : antimoine, bismuth, aluminium.

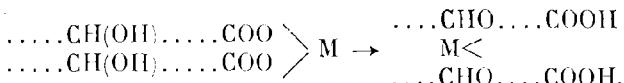
Ils s'obtiennent en dissolvant l'hydroxyde de métal dans un sel acide alcalin.

Exemple :



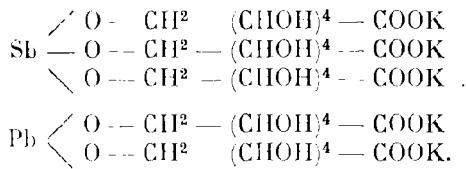
Leur pouvoir rotatoire est généralement faible.

2<sup>o</sup> **Métallo-acides non cycliques** (ou leurs sels alcalins) provenant de la transposition d'un sel normal en alcoolate de ce métal, conformément au schéma suivant (M. étant un métal divalent) :



Ces complexes se produisent par action des *monoacide-polyalcools* (comme l'acide gluconique) sur les sels des métaux trivalents : antimoine, bismuth, aluminium, ou divalents : nickel et plomb.

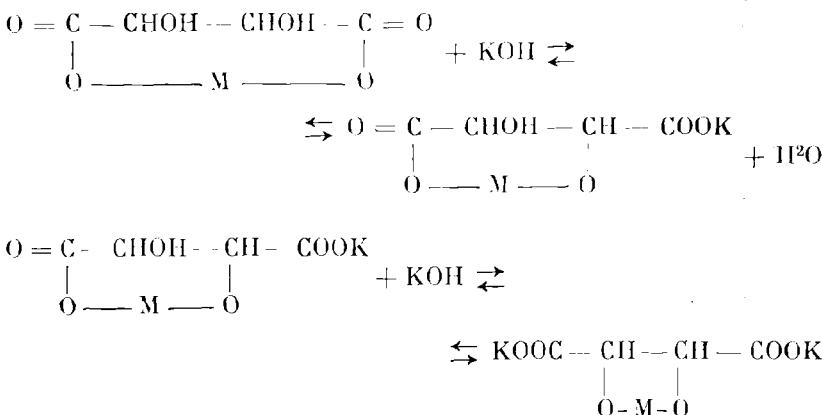
Exemples :



3<sup>o</sup> **Métallo-acides cycliques** (ou leurs sels alcalins) ayant une formation analogue aux précédents, mais à partir de sels normaux internes.

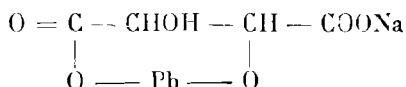
Ils dérivent des *oxyacides* et des *métaux divalents* : plomb et nickel. Ils se rattachent eux-mêmes à deux types différents selon que le métal entre uniquement sous forme d'alcoolate, ou sous forme de sel

et d'alcoolate, le passage de l'une à l'autre forme pouvant s'effectuer sous l'action d'une base suivant le schéma :

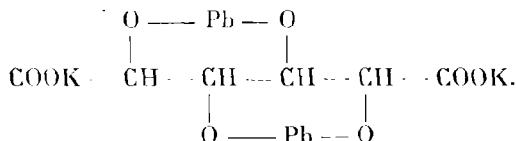


Alors que pour les premiers termes, acide malique et acide tartrique, les complexes en question renferment un atome de métal pour une molécule d'oxyacide, donc un seul cycle, dans le cas des oxyacides supérieurs (acides saccharique et gluconique), les complexes possèdent deux atomes de métal divalent par molécule d'acide et sont par suite bicycliques.

Exemples : *plombo-tartrate monosodique* de PARISELLE et *diplombo-saccharate dipotassique* :



et



De même pour le diplombo-gluconate monopotassique.

4<sup>e</sup> **Oxymétallo-acides** (où leurs sels alcalins) dérivant de sels basiques des métaux et pouvant être considérés parfois comme des éthers-sels dérivés des fonctions alcooliques de l'oxyacide et de l'hydroxyde du métal jouant le rôle d'acide.

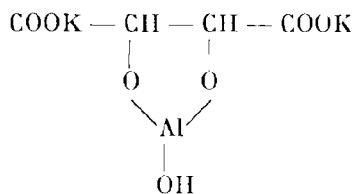
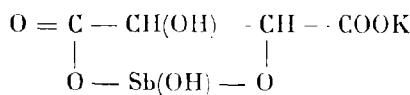
Ces complexes qui se forment à partir des hydroxydes des métaux trivalents (antimoine, bismuth, aluminium) peuvent comme ceux des catégories précédentes être acycliques, mono- ou bicycliques (cas des oxyacides supérieurs) ; ils peuvent être éthers-sels ou sels-éthers-sels mixtes.

Exemples :

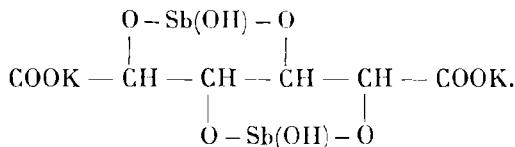
a) *oxyantimonio-gluconate de potassium* :



b) *émétique ordinaire ou oxyantimonio-tartrate de potassium et oxyalumino-tartrate dipotassique* :



c) *dioxystimonio-saccharate dipotassique* :



Il est à remarquer que les complexes cycliques de cette série, et, particulièrement les bicycliques, ont un pouvoir rotatoire considérable et cette propriété est en faveur de la constitution adoptée.

5<sup>o</sup> **Complexes provenant de l'association moléculaire des oxyacides ou de leurs sels alcalins avec des sels métalliques complexes** : c'est le cas des composés formés avec les arsénites, les molybdates, les tungstates et les uranates.

Exemples :

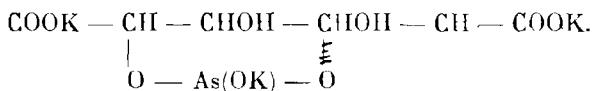
a) *acide arsénico-saccharique* :  $\text{SaH}^2$ ,  $\text{As}(\text{OK})^3$  ;

b) *dimolybdamalates et molybdodimalates* de DARMOIS ;  
*acide molybdotartrique* de JACKSON et BRITTON,

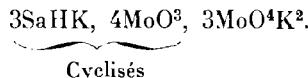
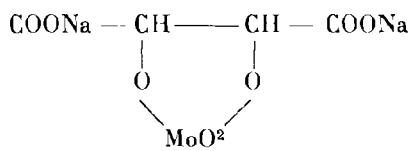
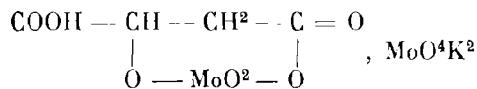
*paramolybdo-trisaccharate* :  $3\text{SaHX}$ ,  $\text{Mo}^7\text{O}^{24}\text{X}^6$  ;  
*acide paramolybdotrigluconique* :  $3\text{GH}$ ,  $\text{Mo}^7\text{O}^{24}\text{X}^6$  ;  
c) *acide ditungsto-saccharique* :  $\text{SaH}^2$ ,  $2\text{WO}^4\text{K}^2$  ;  
d) *diurano-saccharate*.

Ces divers corps présentant de grands pouvoirs rotatoires, nous avons pensé qu'ils devaient avoir une constitution cyclique et il est naturel de les considérer comme des éthers-sels dérivant des acides arsénieux, molybdique, tungstique et uranique.

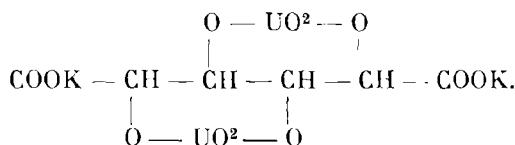
L'acide arsénico-saccharique s'écrirait dans cette hypothèse :



Le dimolybdomalate de DARMOIS, le molybdotartrate de JACKSON et BRITTON et le paramolybdo-trisaccharate auraient pour constitutions respectives :



Enfin le diuranio-saccharate serait identique comme constitution à l'émétique saccharique, soit :



Si maintenant nous comparons entre eux, au point de vue des complexes, les oxyacides étudiés, nous arriverons aux conclusions suivantes :

1<sup>o</sup> Alors que les acides malique et tartrique ont tendance à fixer

un atome du métal par molécule, les acides gluconique et saccharique, possédant plus d'oxhydriles, donnent fréquemment des complexes dimétalliques ;

2<sup>o</sup> Les acides gluconique et saccharique bien que possédant des constitutions analogues (même nombre d'oxhydriles, même constitution stérique) se comportent rarement de la même façon avec les hydroxydes métalliques.

Cette différence s'explique par la disparition, chez l'acide gluconique, d'une fonction acide et son remplacement par une fonction alcool primaire de caractère fonctionnel plus marqué que celui des alcools secondaires.

---

## SECONDE THÈSE

---

### PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

L'effet Raman.

*Vu et approuvé :*

Lille, le 16 Février 1937.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ  
DES SCIENCES,

A. MAIGE.

*Vu et permis d'imprimer :*

Lille, le 20 Février 1937.

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE  
DE LILLE,

Pour le Recteur :

LE DOYEN DÉLÉGUÉ,

A. MAIGE.

---



---

Paris-Lille. — Imprimerie A. TAFFIN-LEFORT. — 26-2-37.

---