

50376
1968
26

50.376
1968
26

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
(CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Danièle Lobry-Barreau

ESSAI DE PURIFICATION DE L'ACÉTAMIDE
PAR BALAYAGE DE FUSION DE ZONE



THÈSE SOUTENUE LE 30 MAI 1968 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. HEUBEL	Président
F. MONTARIOL	} Examineurs
M. DELHAYE	

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. L E F E B V R E
M. P A R R E A U

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT	MM. FLEURY	MM. PARISELLE
BEGHIN	GERMAIN	PASCAL
ERCHARD	KAMPE DE FERIET	PAUTHENIER
CAU	KOURGANOFF	ROIG
CHAPPELON	LAMOTTE	ROSEAU
CHAUDRON	LELONG	ROUBINE
CORDONNIER	Mme. LELONG	ROUELLE
DEHEUVELS	MM. MAZET	WIEMAN
DEHORNE	MICHEL	ZAMANSKY
DOLLE	NORMANT	

DOYEN

M. D E F R E T I N Professeur de Biologie Marine

ASSESEURS

MM. HEUBEL Professeur de Chimie Minérale
LEERUN Professeur de Spectrométrie des Liquides et
Mesures Automatiques.

PROFESSEURS

MM. BACCHUS	ASTRONOMIE ET CALCUL NUMERIQUE
BEAUFILS	CATALYSE
BONNEMAN	CHIMIE ANALYTIQUE INDUSTRIELLE
BECART	SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE
BLOCH	PSYCHOPHYSIOLOGIE
BONTE	GEOLOGIE APPLIQUEE
BOUGHON	MATHEMATIQUES
BOUISSET	PHYSIOLOGIE GENERALE
BOURIQUET	PHYSIOLOGIE VEGETALE
CELET	GEOLOGIE DYNAMIQUE
CONSTANT	HYPERFREQUENCES ET SEMI CONDUCTEURS
CORSIN	PALYNOLOGIE
DECUYPER	MATHEMATIQUES
DEDECKER	MATHEMATIQUES
DEHORS	AUTOMATIQUE ET CALCUL ANALOGIQUE
DELATTRE	GEOLOGIE REGIONALE
DELEAU	SEDIMENTOLOGIE
DELHAYE	SPECTROSCOPIE RAMAN
DESCOMBES	MATHEMATIQUES
DURCHON	ENDOCRINOLOGIE DES INVERTEBRES
FOURET	PHYSIQUE DES SOLIDES RAYONS X
GABILLARD	GEOPROPAGATION ET RESONANCES MAGNETIQUES
GLACET	CHIMIE ORGANIQUE I
GONTIER	MECANIQUE DES FLUIDES
HEIM DE BALSAC	ECOLOGIE DES VERTEBRES
HOCQUETTE	BOTANIQUE
LEBEGUE	BOTANIQUE
Mme LEBEGUE	PHYSIQUE
Mle LENOBLE	OPTIQUE ATMOSPHERIQUE
MM. LIEBAERT	SPECTROMETRIE DES SOLIDES ET MESURES AUTOMATIQUES
LINDER	CYTOGENETIQUE

MM. LUCQUIN	CHIMIE DE LA COMBUSTION
MARION	CHIMIE
MARTINOT-LAGARDE	MECANIQUE DES FLUIDES
M ^l e MARQUET	MATHEMATIQUES
MM. MENNESSIER	MATHEMATIQUES
MONTARIOL	METALLURGIE
MONTREUIL	PHYSICO CHIMIE BIOLOGIQUE
MORIAMEZ	PHYSIQUE DES ULTRA-SONS
MOUVIER	CHIMIE
PARREAU	MATHEMATIQUES
PEREZ	MECANIQUE DES CRISTAUX
PHAM MAU QUAN	MATHEMATIQUES
POUZET	CALCUL NUMERIQUE
PROUVOST	MINERALOGIE
SAVARD	CATALYSE
SCHILTZ	SPECTROSCOPIE GENERALE
SCHALLER	ENTOMOLOGIE
M ^{me} SCHWARTZ	MATHEMATIQUES
MM. TILLIEU	PHYSIQUE THEORIQUE
TRIDOT	CHIMIE MINERALE APPLIQUEE
VAZART	BOTANIQUE
VIVIER	PROSTITOLOGIE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
WATERLOT	GEOLOGIE STRATIGRAPHIQUE
WERTHEIMER	ELECTRONIQUE QUANTIQUE

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BELLET	SPECTROSCOPIE HERTZIENNE ET ELECTRONIQUE QUANTIQUE
BENABOU	MATHEMATIQUES
BILLARD	STASES AMISOTROPES
BOILLET	SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE
BUI TRONG LIEU	MATHEMATIQUES

MM. CHERRUAULT	MATHEMATIQUES
CHEVALIER	MATHEMATIQUES
DERCOURT	GEOLOGIE STRUCTURALE
DEVRAINNE	CHIMIE MINERALE II
Mme DIXMIER	MATHEMATIQUES
Mme DRAN	CHIMIE ORGANIQUE II
MM. DUQUESNOY	CHIMIE
GOUDMAND	PHOTOCHIMIE
GUILBAULT	PHYSIOLOGIE COMPAREE
GUILLAUME	MICROBIOLOGIE
HENBY	PHYSIQUE
HERZ	CAULCU NUMERIQUE
HEYMAN	PHYSIQUE
HUARD DE LA MARRE	CALCUL NUMERIQUE
JOLY	ENDOCRINOLOGIE DES ARTHROPODES
LABLACHE-COMBIER	CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE
LACOSTE	CRYPTOGAMIE
LAMBERT	PHYSIQUE
LANDAIS	CHIMIE ORGAGNIQUE III
LEHMANN	MATHEMATIQUES
Mme LEHMANN	MATHEMATIQUES
MM. LOUCHEUX	CHIMIE MACROMOLECULAIRE
MAES	SPECTROSCOPIE HERTZIENNE ET ELECTRO - NIQUE QUANTIQUE
METTETAL	ZOOLOGIE
MONTEL	OPTIQUE DES RAYONS X
NGUYEN PHONG CHAU	MATHEMATIQUES
PANET	ELECTROTECHNIQUE
PARSY	MATHEMATIQUES
RACZY	HYPERFREQUENCES ET SEMI CONDUCTEURS
SAADA	DEFAUT DANS LES CRISTAUX
SEGARD	BIOCHIMIE CELLULAIRE
TUDO	CHIMIE MINERALE APPLIQUEE
WAILLANT	MATHEMATIQUES

MM. VIDAL

Mme ZINN-JUSTIN

AUTOMATIQUE THEORIQUE ET APPLIQUEE

MATHEMATIQUES

A Mon Maître

Monsieur Joseph HEUBEL

Professeur à La Faculté des Sciences de Lille

A Mes Parents,

A Mon Mari

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur J. HEUBEL.

Je voudrais exprimer à mon Maître ma profonde gratitude pour les encouragements qu'il m'a prodigués et l'intérêt avec lequel il a bien voulu suivre et guider ce travail.

Messieurs les Professeurs MONTARIOL et DELHAYE ont bien voulu accepter de juger ce mémoire. Je les prie de trouver ici l'expression de mes remerciements.

Qu'il me soit permis de dire que je dois à Monsieur Pierre VAST mon initiation au travail de recherche. Son expérience m'a par la suite bien souvent aidée à surmonter les difficultés qui sont apparues lors des essais expérimentaux relatifs au présent travail.

Les Chercheurs et Techniciens du Laboratoire trouveront ici mention de l'agrément que l'on a à travailler parmi eux.

I N T R O D U C T I O N

I. - O b j e t d u t r a v a i l . -

Le problème que nous nous sommes posé est issu ou du moins s'est précisé à partir d'un travail d'électrochimie fait dans un autre laboratoire qui utilisait l'acétamide comme solvant. Il s'est avéré en effet qu'avec les méthodes de purification classiques - distillation, cristallisation à partir d'une solution - le mur de réduction de l'acétamide apparaissait à des potentiels négatifs très faibles. La question se posait de savoir si ce mur représentait effectivement celui du solvant ou au contraire s'il était dû à une impureté, éventuellement de l'eau.

L'expérience acquise au laboratoire avec l'acide acétique (1) avait apporté suffisamment de renseignements techniques pour permettre d'essayer la fusion de zone appliquée à des quantités de matière de l'ordre du kilogramme. Dans la mesure donc où la purification pouvait être efficace la méthode permettrait du même coup de l'utiliser pour préparer des échantillons purs de l'ordre de 500 g, ce qui pouvait convenir parfaitement pour des séries d'essais électrochimiques. Les difficultés créées par la manipulation de quantités importantes de produit et de gros tubes font que ce travail a posé des problèmes dépassant largement ceux

de la fusion de zone classique où - exception faite pour les métaux - les quantités à purifier dépassent rarement 100 à 200 grammes.

II. - Données bibliographiques . -

Quoique relativement récents, les procédés de purification par fusion de zone sont bien connus. La méthode a été mise au point par Pfann en 1952 pour préparer des produits d'une très haute pureté ; appliquée au départ au germanium, cette "cristallisation à effet multiple" a servi à la purification des métaux et semi-conducteurs par exemple (2) avant d'être étendue au domaine des composés organiques.

Dans ce domaine les premiers travaux remontent à 1954 (3 - 4 - 5) et intéressent d'abord des composés à point de fusion élevé, puis à partir de 1956 (6) à des substances à bas point de fusion. Deux articles (7 - 8) font le point de la question à une date récente.

III. - Principe de la méthode . -

On sait que la purification par fusion de zone est basée sur la différence de composition des phases en présence lors de la cristallisation et la connaissance des diagrammes d'équilibres est d'un intérêt certain, au moins pour la théorie. Ainsi dans un diagramme binaire de deux constituants A et B, si la concentration initiale du liquide en impureté B est C_0 , le premier cristal qui se déposera n'aura pas une concentration égale à C_0 , mais à kC_0 .

Si $K < 1$, la phase solide est plus pure que le liquide. Les impuretés B correspondant à ce cas, sont dites impuretés directes. Puisque c'est le liquide qui les "charrie" elles descendent de la tête du tube vers la queue où elles s'accumulent (Fig. 1.a).

Si $K > 1$, la phase solide s'enrichit en impureté B. Les impuretés de ce type sont dites inverses et remontent de la queue vers la tête.

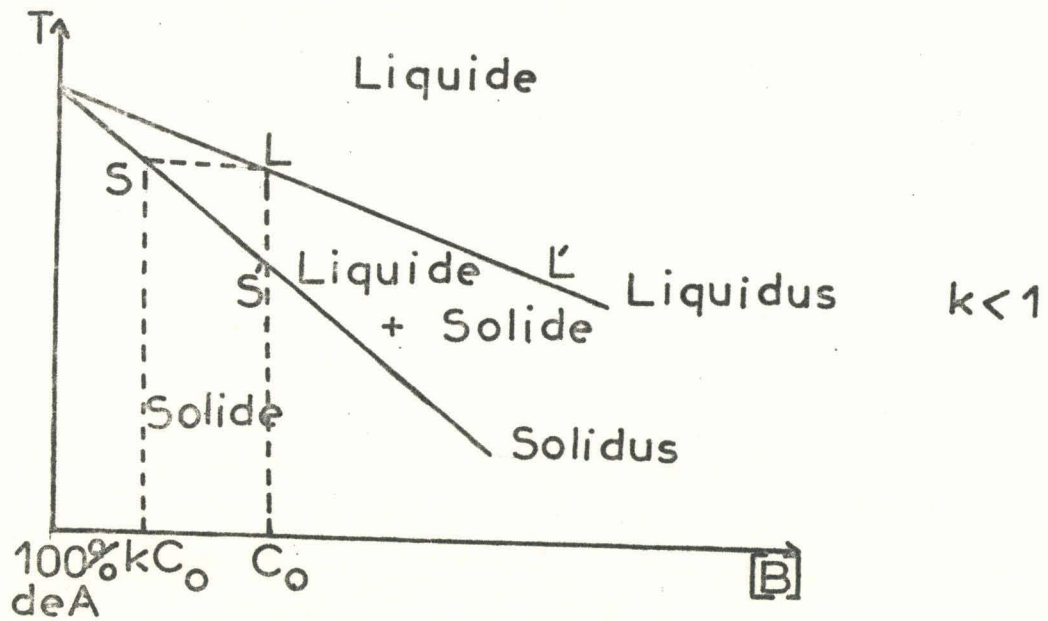
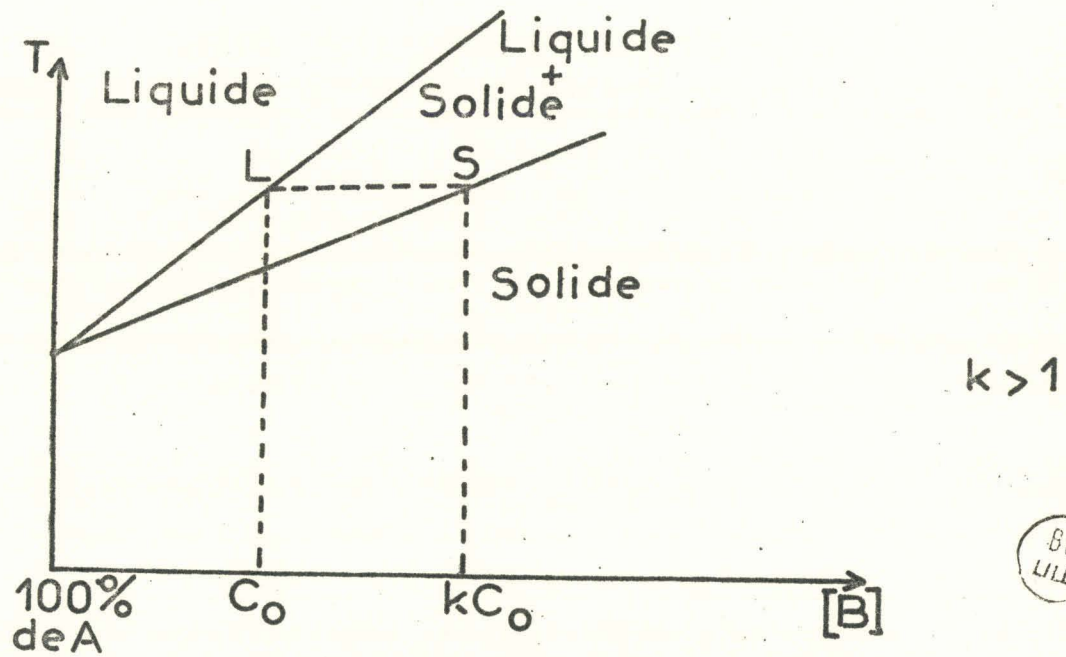


FIG 1



(Fig. 1.b). Dans un cas théorique, en admettant $K = 0$ et un équilibre entre phases à tout moment un seul passage de la zone fondue permettrait une purification parfaite.

Ce cas ne se présente jamais et il est nécessaire d'effectuer des passages répétés d'autant plus que K sera plus voisin de 1. Pour une impureté donnée la purification est directement liée au nombre de passages, d'où l'intérêt des dispositifs à balayages multiples. Il est évident aussi que pour se rapprocher le plus possible des conditions d'équilibre, la vitesse de déplacement de la zone, donc la vitesse de balayage, devra être la plus faible possible.

La théorie plus approfondie montre aussi :

- . Que la zone doit être la moins large possible,
- . Que le gradient de température doit être suffisant pour assurer une convection convenable pour se rapprocher des conditions d'équilibre.
- . Que la concentration initiale en impuretés doit être faible.

Toutefois, la méthode peut se justifier même si le produit initial n'est pas très pur en particulier dans le cas de produits organiques fragiles ne supportant pas la distillation.

Mais dans le cas général, elle sert à la préparation d'échantillons ultra purs et on arrive alors assez facilement à préparer des monocristaux de taille importante (9 à 12).

La fusion de zone de basse température constitue en fait une technique très précieuse et elle a été utilisée pour de nombreux dérivés organiques. Si les brevets sont assez nombreux il semble cependant, que dans tous les cas on arrive à des petites quantités de produit pur .

Signalons cependant, qu'en cours de travail nous avons relevé dans le catalogue de la firme Koch Light de l'acétamide "zone refined".

Lorsque nous avons essayé de nous en procurer, il nous fut répondu que la fabrication en avait été abandonnée. On peut imaginer que c'est pour un manque de rentabilité ou parce que la purification à l'échelle semi-industrielle ne donnait pas les résultats escomptés par rapport au produit commercial.

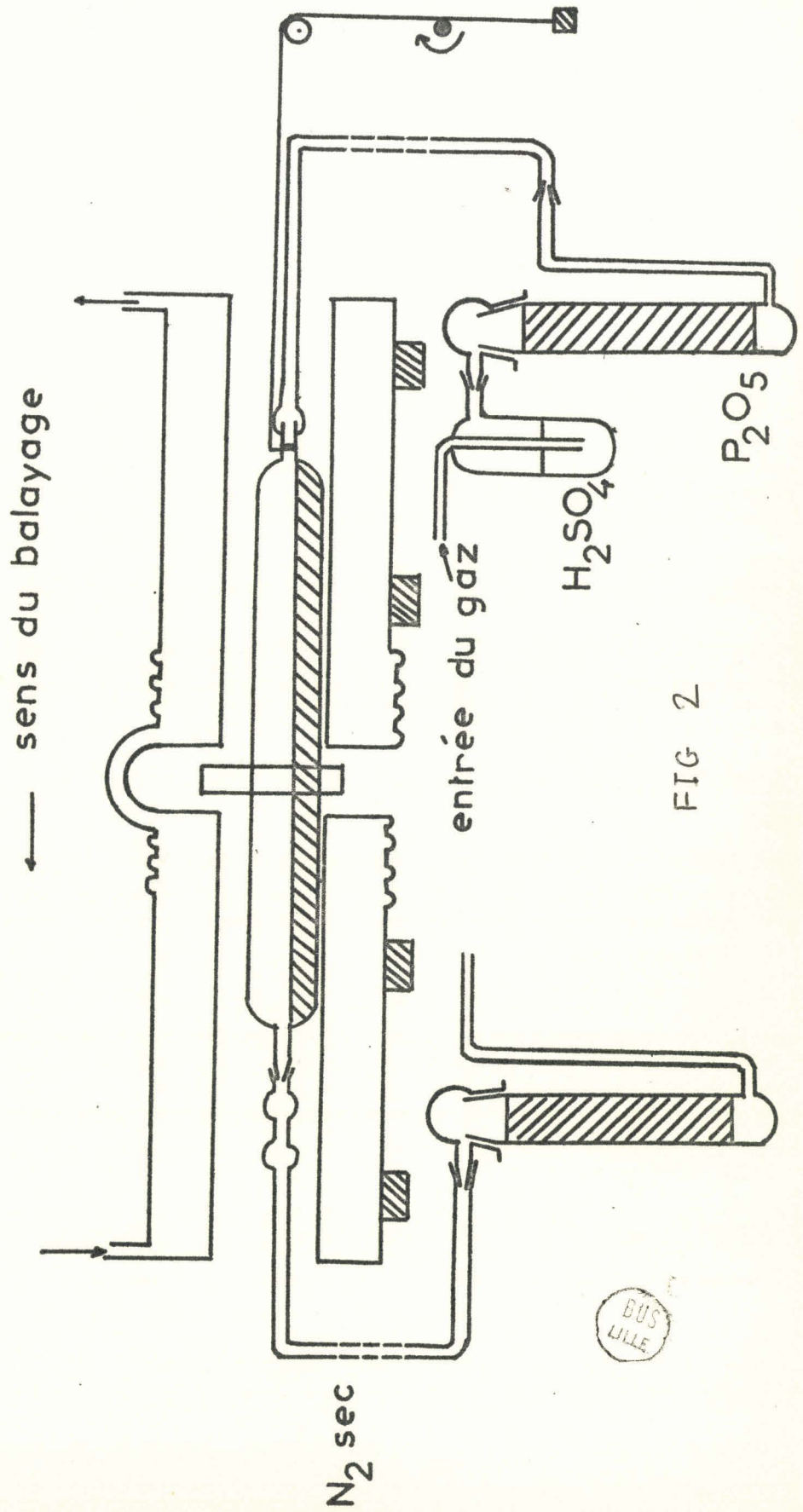
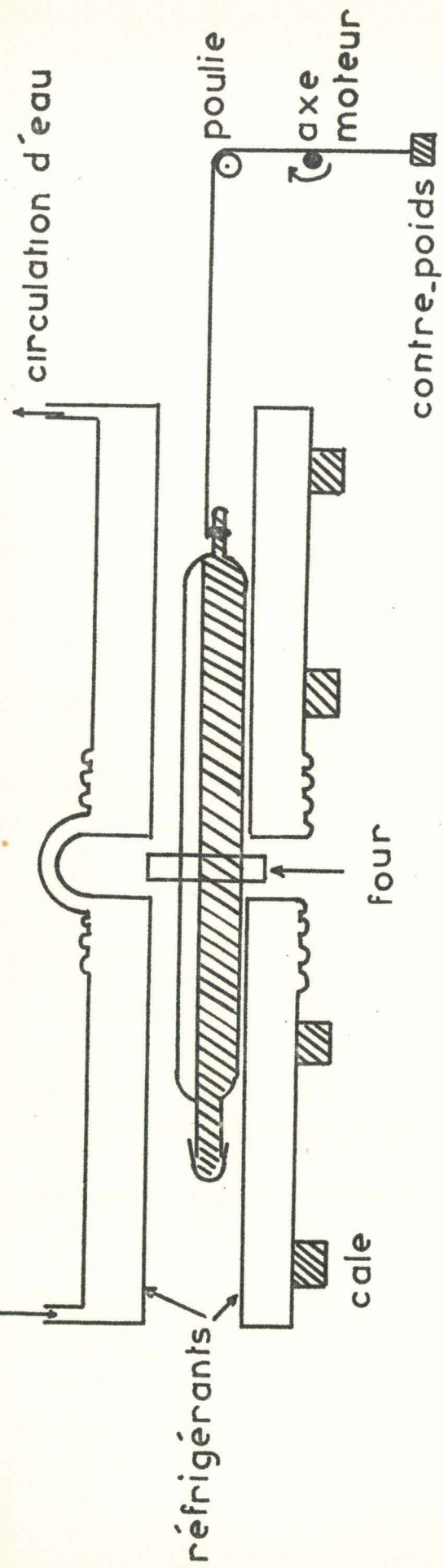


FIG 2

BUS
LILLE

Chapitre I

A P P A R E I L L A G E E T T E C H N I Q U E

La conception de l'appareillage est issue des essais faits dans des conditions analogues pour l'acide acétique (1).

Ici encore nous avons choisi le balayage horizontal qui semble diminuer les risques de casse. Si jusqu'à présent nous n'avons pas utilisé d'appareil à zones multiples nous avons par contre, grâce aux quantités importantes mises en oeuvre pu poursuivre les balayages sur différentes parties d'un premier tube puis sur les fractions de la seconde série de tubes, ce que nous appellerons des séries de balayages en cascade.

I. - Appareillage . - (Fig.2)

A). Four :

Si celui-ci était initialement fait d'une résistance spiralée tendue sur un manchon de verre Pyrex, nous avons le plus souvent utilisé des résistances circulaires commerciales de 1 000 ohms, alimentées par un transformateur variable.

Dans de nombreux cas, en particulier pour les enregistrements de température du liquide, un stabilisateur T.V. délivrait à l'entrée du transformateur une tension fixe de 120 V.

B). Les réfrigérants.

Ils sont de deux types : pour les plus gros tubes on utilise deux serpentins de cuivre à spires jointives d'environ 20 cm de long disposés de part et d'autre du four et refroidis par circulation d'eau.

Pour les tubes de diamètre plus faible les réfrigérants, toujours à circulation d'eau, sont du type classique, en verre et mesurant chaque soit un mètre ou 60 cm de long. Ils permettent de maintenir une zone cristallisée à température constante.

C). Les tubes :

Les tubes en verre Pyrex, de 1,20 m de long sont terminés du côté où débute le balayage par un appendice de 1,5 cm de diamètre et de 5 cm de long. Il sert à la fixation du câble d'entraînement au moyen d'un collier "Serflex" et surtout à la conservation de germes cristallisés en début de balayage. (Fig.2.a). Bien entendu le contenu de cette partie non balayée n'est pas récupérée. L'expérience nous a montré que la présence de cet appendice diminuait la fréquence de la casse en début de manipulation, sans que nous puissions en fournir une explication. Par ailleurs, nous l'utilisons comme entrée de gaz pour les essais sous courant d'azote (Fig.2.b).

L'autre extrémité des tubes est coiffée par un rodage fermé ou ouvert suivant la nature de l'essai.

Suivant le type de balayage le diamètre des tubes est respectivement de 100, 50, 35 mm.

L'acétamide est introduit dans les tubes de telle façon qu'après fusion, ils soient remplis au maximum aux 2/3 dans les premiers essais, puis à la moitié dans les essais suivants.

D). Le système d'entraînement :

Les plus gros tubes sont posés sur roulettes (Fig.3), les autres glissent à l'intérieur des réfrigérants en verre. Dans tous les cas four et réfrigérants restent fixes.

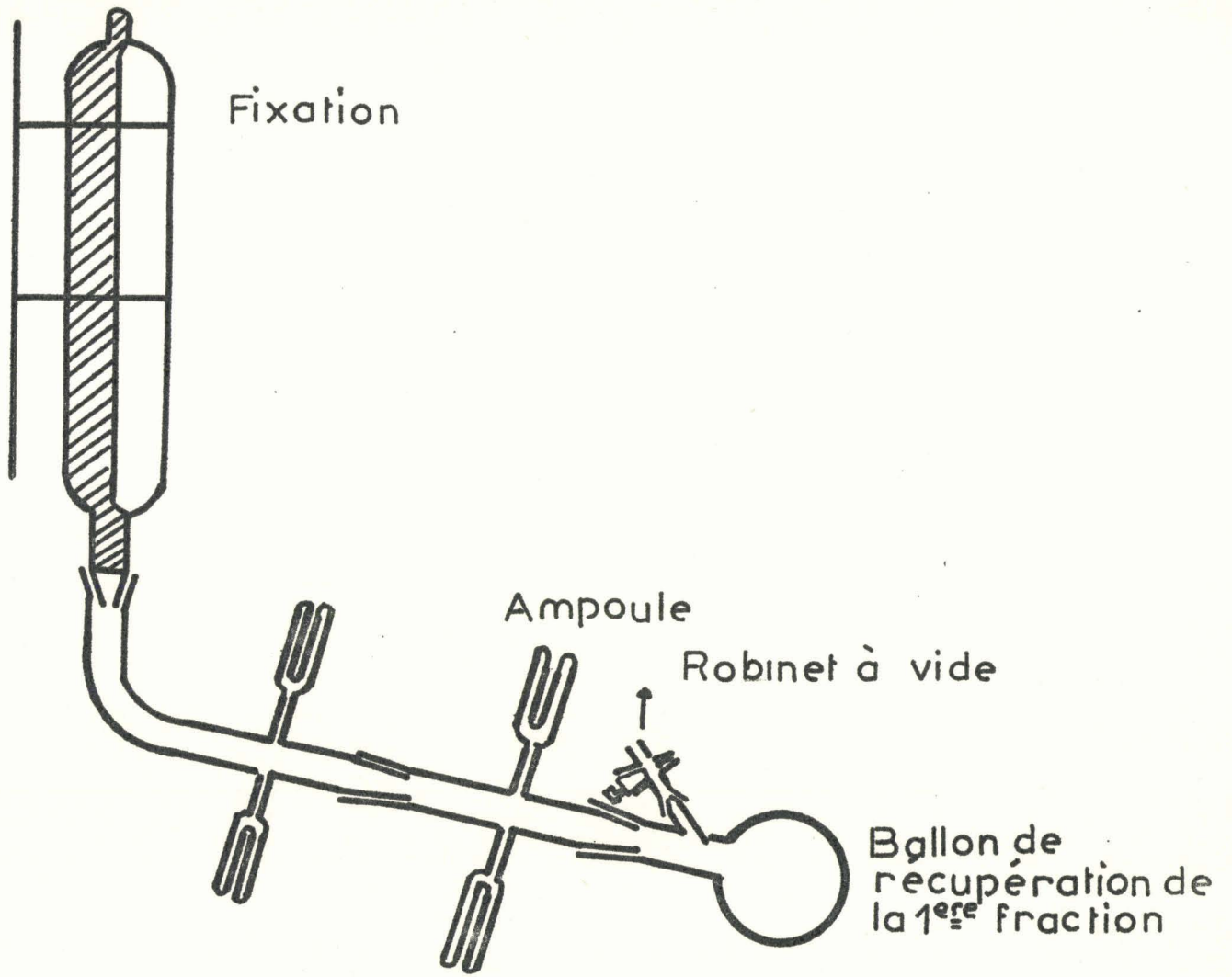
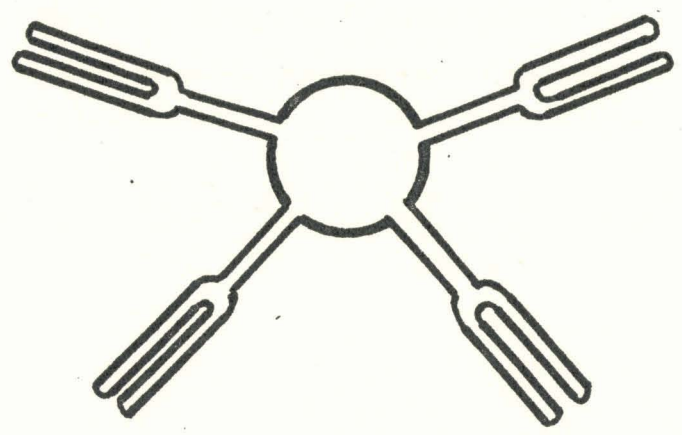


FIG 4



BUS
LILLE

Un câble d'acier est fixé sur l'appendice antérieur, passe sur une poulie et s'enroule sur un axe solidaire d'un moteur synchrone lent. Pour éviter la déformation de l'axe et faciliter l'entraînement l'extrémité du câble porte un contre-poids d'environ 500 g qui peut d'ailleurs commander un coupe circuit général (Fig.2).

E). Vitesse de balayage :

Elle est comprise entre 3 et 7 centimètres à l'heure, ce qui correspond approximativement aux vitesses habituellement utilisées, comme l'indique le tableau ci-dessous, mais l'appareillage permet des vitesses comprises entre 1,4 et 30 centimètres à l'heure.

T a b l e a u I

Auteurs ou Marques	Produits	Vitesse de balayage
Bulot (13)	cyclohexane	1 à 6,5 cm/h
Appareil commercial DAM		2,1 cm/h
Appareil commercial SASM		6,5 cm/h
Dugachera (14)	acétonitrile	2,7 cm/h
Vigdovovich (15)		3,5 cm/h
Pallaud (8)		0,15 à 4,8 cm/h
Chaudron (16)	anthracène	2 cm/h

II. - R é c u p é r a t i o n d e s f r a c t i o n s . - (Fig.4).

Elle s'est faite d'abord sur tube incliné. L'inconvénient de ce dispositif est la présence d'un volume mort de liquide à l'endroit de l'étranglement portant le rodage donc la contamination des fractions successives.

Par la suite la récupération s'est faite à partir d'un tube vertical (Fig.4 a). L'inconvénient est que cette fois dans certains cas, le cristal non fondu se détache et tombe vers le rodage.

Un tour de main permet à l'expérimentateur qui en a l'habitude de freiner cette chute et d'éviter la casse. Il consiste à laisser refroidir le tube lorsque le décrochage menace de se produire (ce qui est visible dans presque tous les cas). Ensuite, on fond une toute petite partie de la fraction suivante. Passant sur la partie inférieure froide du tube, elle cristallise. La rugosité interne obtenue par cette cristallisation est suffisante pour ralentir la chute qui dure, dans les cas les plus défavorables, environ 1 seconde.

Le découpage des fractions se fait grâce à une graduation externe du tube, ou, en cas de chute du cristal, en prenant l'extrémité supérieure du culot comme repère.

La récupération a lieu sous vide statique de 10 mm de mercure pour les tubes balayés en vase clos ou sous vide, sous courant d'azote si le balayage a eu lieu en atmosphère d'azote.

Pour isoler les fractions successives, on adapte sur l'extrémité du tube, un rodage courbé puis un tube portant suivant une distribution radiale aux $3/4$ circulaire les ampoules de récupération (fig.4 b). Celles-ci ont une capacité de 100 ml et sont munies d'un puits thermométrique. On les remplit habituellement aux $2/3$.

Un second rodage, à la suite du tube, permet de fixer un ballon qui peut récupérer la première fraction en général mal balayée. Dans cette opération préliminaire les ampoules sont dirigées vers le haut. Les rodages sont à peine graissés, la partie mâle est prolongée pour éviter tout contact de l'acétamide avec la graisse. Ces rodages ne sont chauffés que par le liquide qui s'écoule.

Il convient de signaler que l'ensemble du dispositif est séché à chaud sous vide avant l'utilisation.

Lorsqu'on attaque les fractions successives on amène les ampoules correspondantes sur le trajet du liquide par rotation du tube porteur. Puis on scelle.

III. - Observations concernant la casse des tubes. -

Au cours de ce travail, nous avons acquis une sérieuse expérience de cette question. Les solutions trouvées pour éviter la casse sont en général semi-empiriques, c'est-à-dire que nous n'avons pas trouvé dans tous les cas une explication logique, systématique de ces causes. Cependant, nous sommes passés progressivement d'une casse systématique au bout du cinquième ou sixième balayage à une soixantaine de balayages sans casse.

Nos observations peuvent se résumer ainsi :

- 1.) Le tube ne doit en aucun cas être rempli à plus de la moitié. Dans le cas contraire, la dilatation du solide exerce des pressions énormes sur les parois du tube, alors que dans le premier cas elle provoque simplement une augmentation de volume du cristal qui a de la place pour se dilater.
- 2.) La casse n'intervient presque jamais avant le cinquième balayage, ce qui est dû au fait que l'échantillon est nettement polycristallin jusque là.
- 3.) Le four doit être bien réglé de façon à obtenir une différence de température, four liquide d'environ 40° . De fait, le relevé de la température du four indiquait 120° .

Dans ce cas on forme une pointe cristalline bien dégradée dont l'extrémité se trouve à la sortie du four, ce qui provoque un transfert de chaleur régulier entre le solide (A) et le liquide.

Si le four est trop chaud, la pointe cristalline est obtuse et se trouve à l'entrée du four ; le transfert de chaleur a lieu alors entre le liquide surchauffé et le cristal qui sort du réfrigérant. Ce dernier refroidit préférentiellement l'extérieur du cristal et le transfert à partir du liquide provoque un réchauffement intérieur donc une dilatation d'un cristal touchant la paroi. De fait en cas de mauvaise

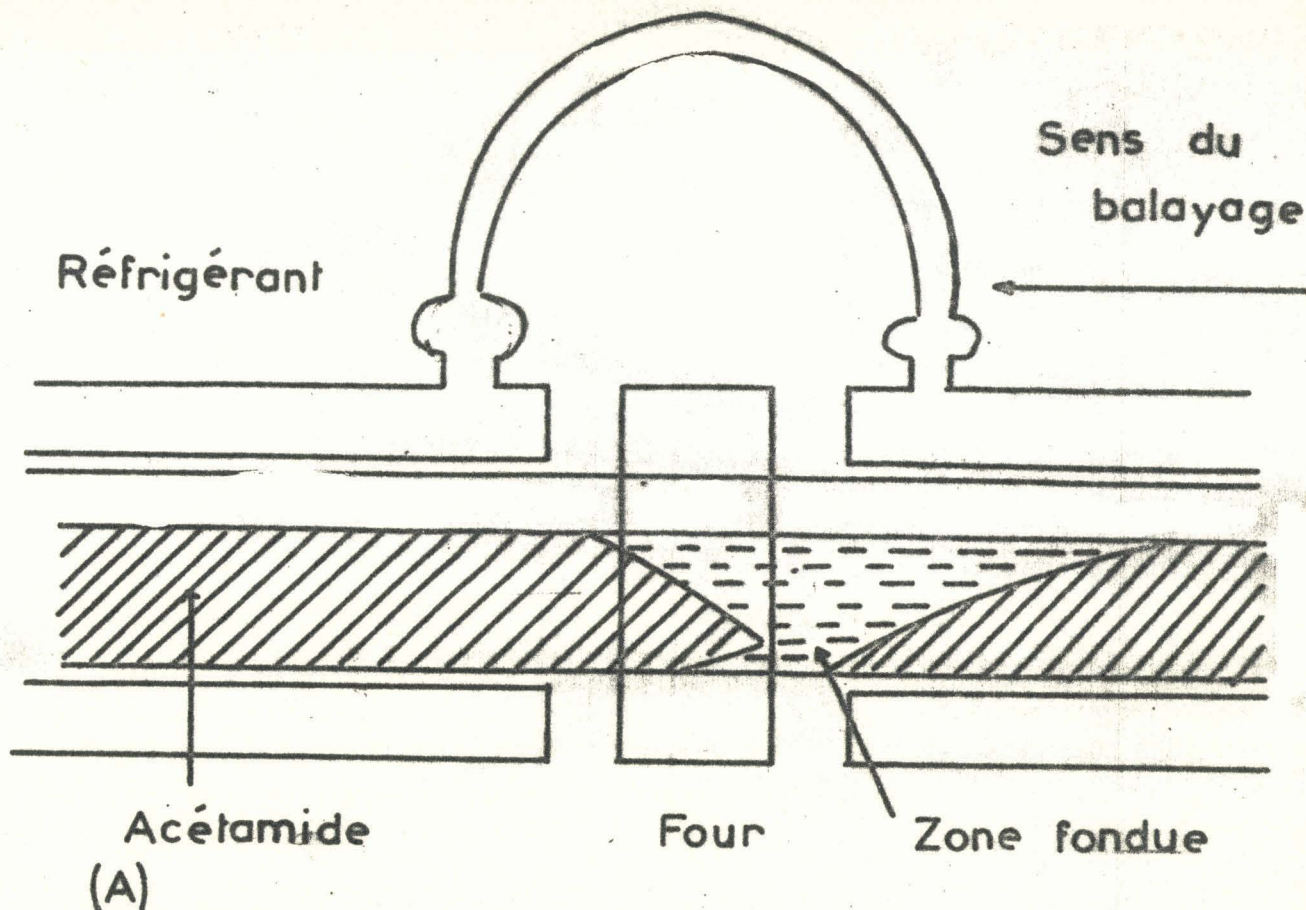
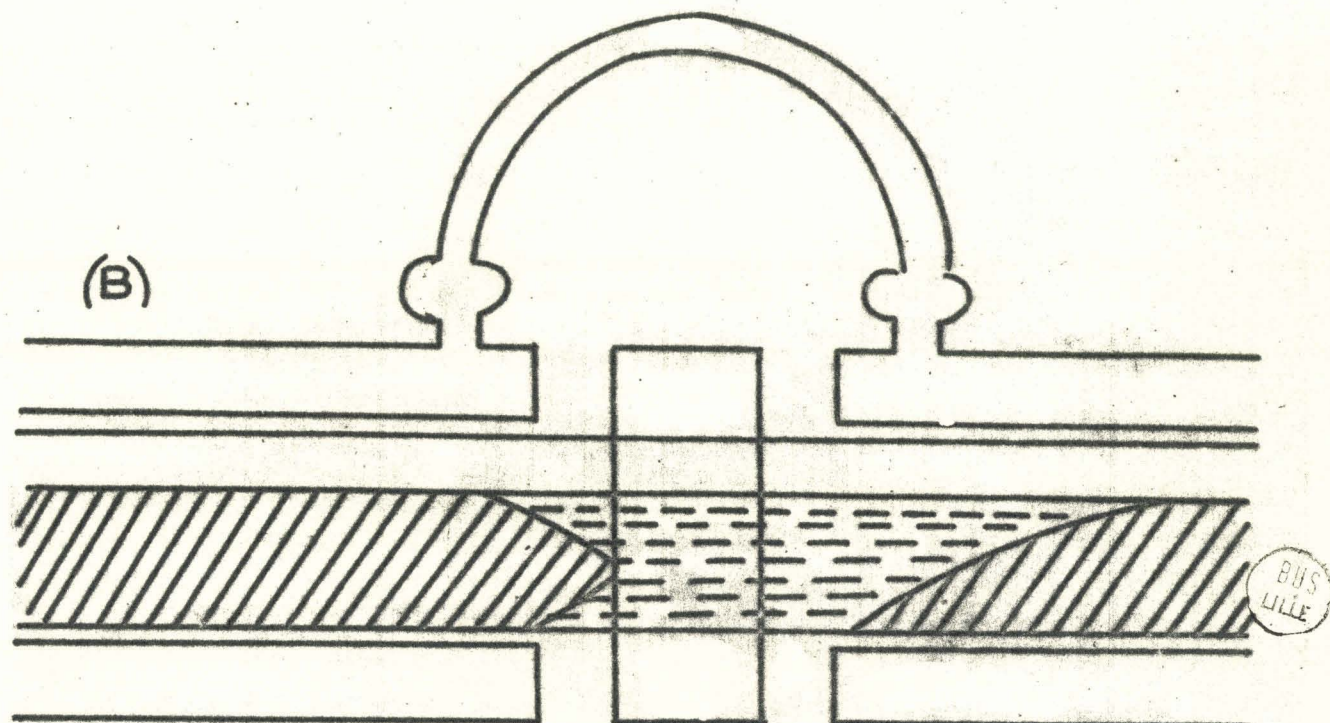


FIG 5



régulation la casse se produit presque toujours à l'entrée du réfrigérant (fig.5).

Le réglage rigoureux du chauffage nous a permis d'arriver sans encombre jusqu'au huitième balayage.

A ce moment un autre type de casse est apparu ; celui qui se fait en bout de tube au démarrage.

4.) Forts de l'expérience précédente, nous avons pensé que les casses au démarrage étaient dues à la dilatation du cristal qui au huitième balayage est assez pur pour être un monocristal. Lorsque l'on chauffe le solide il ne peut plus se dilater aux points de grains et les pressions sur l'enceinte sont d'autant plus fortes que la température est plus élevée et plus homogène à l'intérieur du cristal.

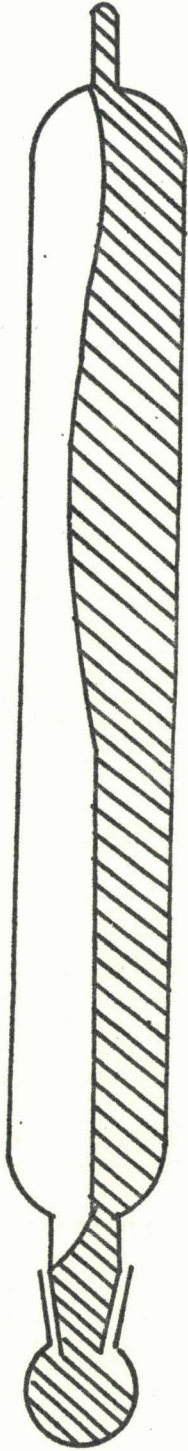
Il est donc indiqué de surchauffer rapidement la croûte externe pour amener la formation d'un film liquide avant que le coeur ne soit réchauffé.

Pour ce faire nous tournons le tube d'un quart de tour en l'appliquant contre le haut du four surchauffé (160° environ). Dès que le film liquide apparaît on continue la rotation dans le même sens de façon à étendre le film tout autour du cristal. L'opération manuelle dure quelques minutes. Aussitôt le tube est remis en position normale et le four amené à sa température de régime. Cette précaution permet d'augmenter le nombre de balayages jusque vers trente en toute sécurité, et parfois jusqu'à cinquante.

Le résultat est sans doute assez remarquable et nous avons essayé d'améliorer en visant comme objectif 100 balayages. Sur 5 essais un seul nous a permis d'atteindre 65 passages, les quatre autres entre quarante cinq et soixante. Il convient de signaler qu'un seul balayage dure environ 24 heures. En conséquence, sauf accident imprévu, nous sommes assez maître de la technique pour atteindre couramment 30 à 40 balayages successifs sans casse.

Nous inspirant d'un appareil mis au point à la Faculté des Sciences de Marseille, nous avons fait des essais préalables, en plaçant

Sens de balayage

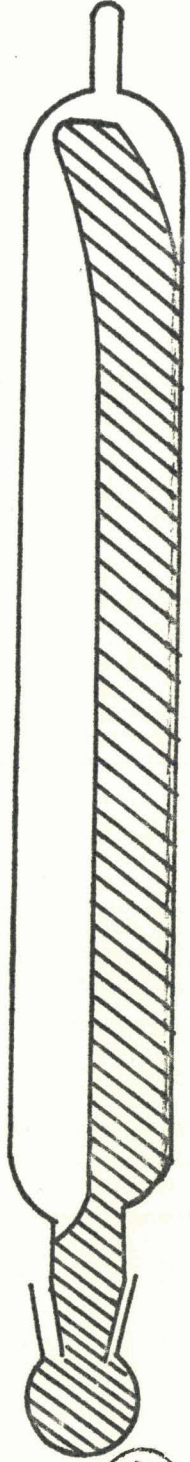


a

Renflement du 1^{er} tiers du tube

FIG 6

Sens de balayage



b

Diminution des cristaux
en bout

BUS
LILLE

dans l'axe du tube rempli aux $2/3$ un tube en téflon qui devait absorber les pressions de dilatation. Les résultats ont été décevants et les casses intervenaient après 3 passages. Cet échec est imputable à notre avis, au diamètre important de l'échantillon par rapport à celui du tube téflon.

5.) Une autre cause de casse nous est apparue lorsque la purification avait déjà été poussée. Dans ce cas, on observe un renflement du solide à environ $1/3$ du tube. Le renflement à cet endroit produit des tensions sur le verre, comme lorsque le tube est trop rempli, surtout compte tenu de la forte adhérence de l'acétamide au fond du tube en cet endroit. La casse se produit alors lorsque le renflement est déjà dans le réfrigérant (fig. 6A).

Remarquons que cette croissance des cristaux est signalée dans de nombreuses références bibliographiques et brevets, et étudiée en tant que formation et croissance d'un monocristal (.9 à 12).

Du premier au huitième balayage nous avons noté une augmentation de la quantité d'acétamide en tête de tube, (ceci étant conforme aux références déjà citées).

En revanche le phénomène inverse a été observé, surtout au-delà du huitième balayage. Le cristal diminue de volume d'un balayage à l'autre d'une part, et, d'autre part a tendance à prendre une forte courbure (voir fig. 6B).

Ce retrait pourrait s'expliquer par la remontée d'une impureté inverse ($K > 1$). Ce coefficient de partage supérieur à 1 pourrait rendre compte d'un déplacement de la fraction monocristalline obtenu par purification poussée.

6.) Enfin dans certains cas, on observe des casses accidentelles en dehors des zones de fractures habituelles, et qui, vraisemblablement sont à imputer à des défauts locaux de l'enveloppe de verre ou à des tensions propres au tube. En fait dans certains cas, le repérage préalable

d'une bulle a permis de constater que la fracture du tube s'était produite dans la zone correspondante.

La plupart du temps les cassures adoptent une forme hélicoïdale.

IV. - P u r i f i c a t i o n a v a n t b a l a y a g e . -

Dans tous les cas le produit de départ est un produit commercial pur des provenances suivantes :

- Touzart et Matignon, Prolabo, Billault, Merck.

Il semble que les échantillons les plus valables soient les produits Billault et Prolabo.

L'expérience ayant montré que l'eau était l'impureté la plus gênante, la purification préalable a toujours été axée sur l'élimination de cette impureté.

La distillation est à rejeter, même sous pression réduite, car aux températures atteintes l'acétamide commence à se décomposer, ce qui est perceptible à la forte odeur d'ammoniaque lors de l'ouverture de l'appareillage.

La recristallisation dans le benzène sec a été envisagée. Si cette méthode en elle-même peut donner de bons résultats sur de petites quantités, il est difficile de la mettre en oeuvre dans un laboratoire lorsque les quantités à traiter sont de l'ordre de 5 kg. Par ailleurs, nous avons observé que dans cette purification le benzène s'élimine difficilement ce qui se manifeste par une forte odeur de benzène après traitement du résidu à 40° pendant une vingtaine d'heures. C'est pourquoi nous nous sommes ralliés à une troisième solution qui est l'élimination de l'eau sous pression réduite en présence de P_2O_5 .

L'acétamide est disposé dans le fond d'un dessiccateur soigneusement dégraissé et nettoyé. Un cristalliseur contenant P_2O_5 est posé sur la surface du solide, puis on fait le vide. De temps en temps on gratte la surface du lot d'acétamide qui a tendance à se prendre en masse et on change l'anhydride phosphorique. La deshydratation est rapide au début, elle n'est jamais totale et tend vers une limite après une vingtaine de jours ; ceci étant dû à notre avis, à la formation locale de croûtes, même à température ambiante et à partir d'acétamide en grains.

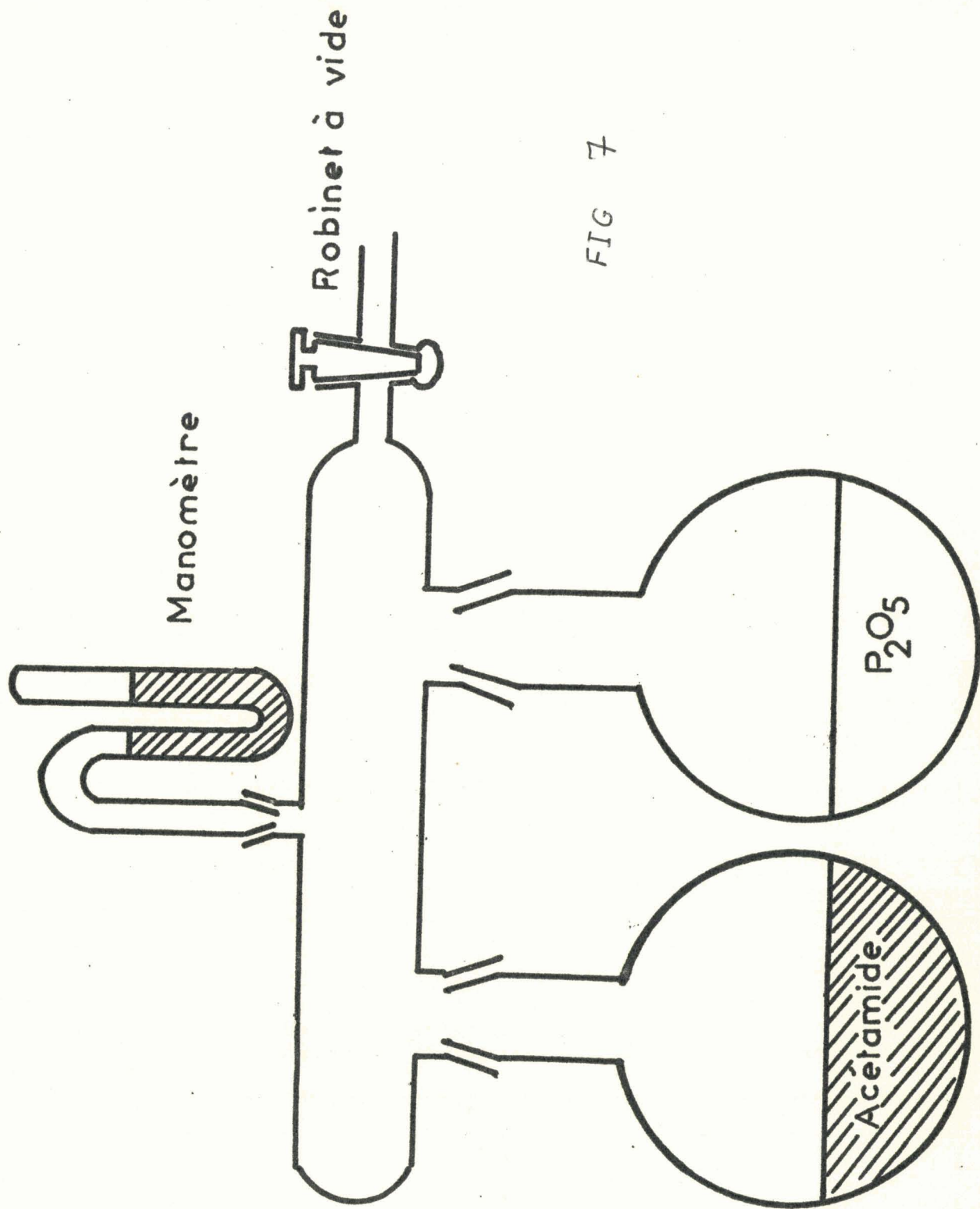


FIG 7

BUS
LILLE

ralentissant considérablement les échanges entre la surface du solide et la phase gazeuse.

Pour des quantités plus faibles de l'ordre de 100 à 200 g, on utilise un appareil à rodage (fig. 7) qui étant parfaitement étanche permet d'obtenir la deshydratation nettement plus rapidement sans qu'elle ne soit jamais totale.

Des essais correspondant à ce mode opératoire sont relatés dans le chapitre III .

Chapitre II

OBSERVATION ET MESURES EN COURS DE BALAYAGE

I. - Observations qualitatives faites en cours de balayage - aspect des cristaux . -

Au cours de très nombreuses manipulations effectuées, nous avons observé d'importantes variations dans l'aspect des cristaux : forme, dureté et teinte.

(A). Balayage de tubes fermés :

L'acétamide commercial fondu recristallise en général, en donnant une masse assez mal cristallisée que l'on brise facilement en fragments irréguliers, mais ayant des dimensions sensiblement égales dans les trois directions. Les cristaux se broient facilement. Ils sont légèrement jaunâtres.

En répétant le balayage les cristaux en tête du tube apparaissent plus blancs et plus lisses, tandis qu'en queue on obtient un lot mal cristallisé, dont la couleur tire de plus en plus sur le jaune.

Après cinq à sept balayages apparaît vers la tête du tube - en réalité à 5 - 10 cm du début - un cristal parfaitement translucide ayant

l'aspect de la glace, alors que tout à l'extrémité l'acétamide est moins cristallisé.

Au fur et à mesure des balayages, ce cristal translucide semble se déplacer vers le milieu du tube, se localisant en fin de compte entre 25 et 40 cm de la tête.

Par la suite, il reste en place et donne lieu au renflement dont il a été question dans le premier chapitre. Il est dès lors probable que si K est sans conteste < 1 pour une partie des impuretés, il doit en exister une pour laquelle les concentrations sont les mêmes que si $R > 1$.

Le cristal présente dans sa masse des bulles longues et fines qui ne s'éliminent pas par fusion sous vide. Il s'agit probablement d'une contraction interne en cours de refroidissement.

Cette fraction est extrêmement dure et le cristal se casse difficilement même au marteau. Dans ce cas, il apparaît non pas de petits fragments, mais une véritable masse fibreuse dont on détache petit à petit des aiguilles. Il s'agit vraisemblablement d'un monocristal qui contrairement à un échantillon polycristallin peut rester très longtemps au contact de l'atmosphère sans donner lieu à déliquescence. On constate simplement que le toucher est onctueux, ce qui correspond à un film de solution saturée sans pénétration intergranulaire.

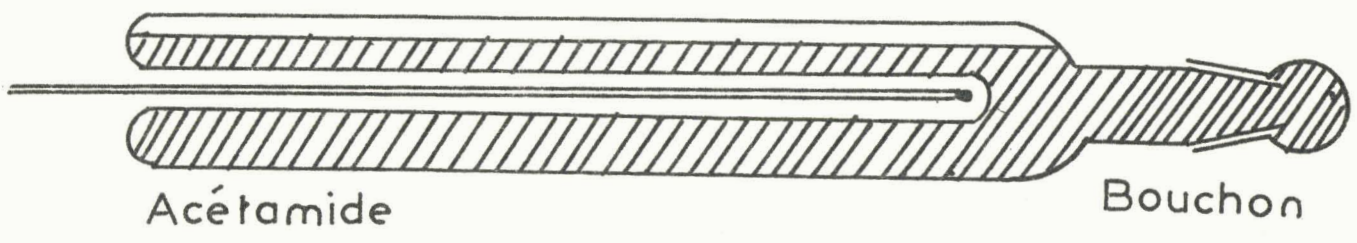
Par ailleurs, on note entre la masse cristalline et le tube, la présence de très fines aiguilles formant matelas, sauf si le balayage a lieu sous courant d'azote. On peut penser qu'il s'agit d'une sublimation que le courant d'azote empêche. Enfin dans la partie supérieure du tube, on observe des aiguilles enchevêtrées qui résultent très probablement de cristallisation à partir de la phase vapeur.

(B). Balayage sous pression réduite :

La queue du tube est reliée par l'intermédiaire d'un piège à air liquide à une pompe à palettes munie d'un lest d'air à la suite du piège. La pression était de l'ordre de 10 mm. Dans ce cas, le "monocristal" apparaît dès le deuxième balayage et s'étend rapidement au cours du troisième balayage.

Thermistance

Puits thermométrique



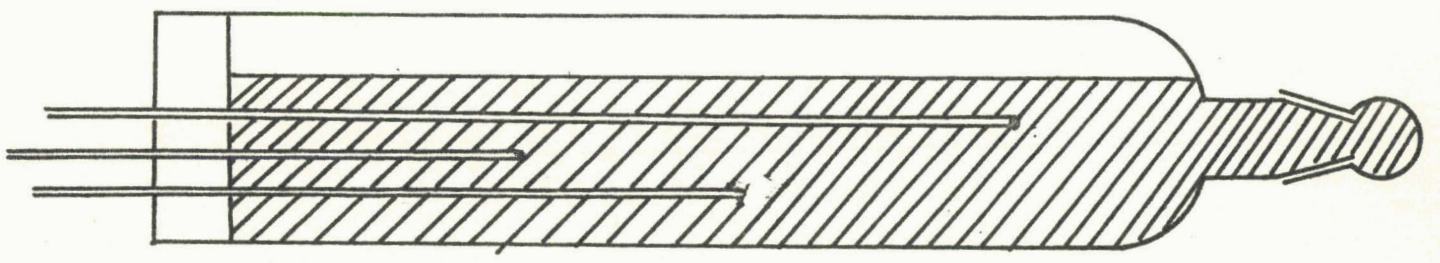
Acétamide

Bouchon

A

FIG 8

Bouchon caoutchouc



Thermo couple

Acétamide

B



Par ailleurs la zone polluée en queue de tube est beaucoup moins colorée.

Enfin au quatrième balayage on n'observe plus de fusion, mais une sublimation ce qui peut s'expliquer par le fait que la pression est inférieure à celle du point triple réel, sans être en-dessous de celle du point triple apparent. Pour continuer ce type de balayage une rentrée d'air est indispensable de sorte que la pression de balayage se situe aux alentours de 10 cm pour les derniers.

(C) . Balayage sous courant d'azote :

Dès le deuxième balayage on a un cristal transparent, au cours des troisième et quatrième balayages, la zone incolore s'étend presque jusqu'à la queue qui est très peu colorée.

Mais dans la première moitié du tube le cristal adhère très fortement à la paroi, ce qui provoque des éclatements du tube dès le cinquième balayage et interdit toute purification poussée par cette méthode. On peut attribuer cette purification apparente à l'élimination d'une impureté volatile probablement constituée surtout d'eau.

(D). Phase de récupération :

On note en général que les cristaux de queue et ceux des premiers centimètres fondent facilement. Ceux qui correspondent à la zone limpide fondent plus difficilement et ont une nette tendance à se déformer, se courbant fortement.

II. - Mesure de la température dans trois zones successives en cours de balayage . -

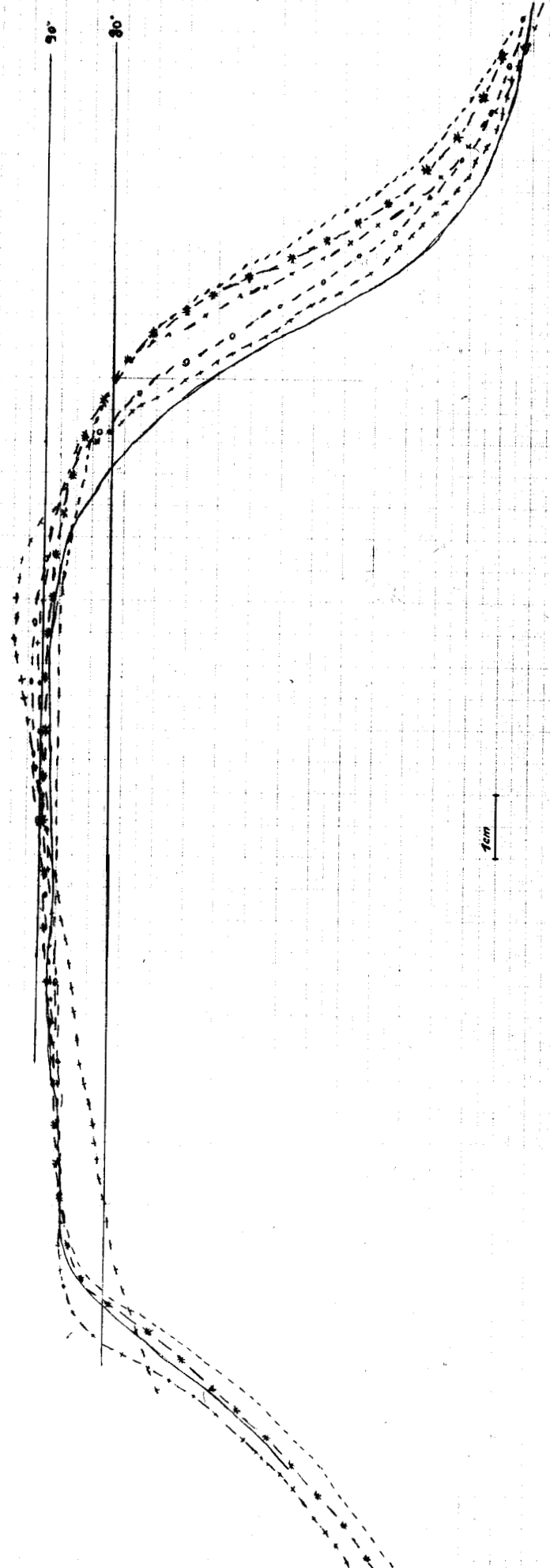
Dans le but d'avoir une idée de l'évolution de la température à l'intérieur du tube lors du passage d'une zone dans le four, nous avons choisi trois points fixes pour y relever la température lorsque ces points s'approchent du four, y passent puis s'éloignent.

Les premiers essais ont été faits avec une thermistance (fig.8a) pouvant être déplacée à l'intérieur du tube concentrique dans l'axe du tube, mais le repérage des points fixes était assez aléatoire, d'autre part

FIGURE 10

TUBE TIV Thermistance à 95 cm

- Balayage no 3 - - - - -
- Balayage no 4 - - - - -
- Balayage no 5 - - - - -
- Balayage no 6 - - - - -
- Balayage no 7 - - - - -
- Balayage no 8 - - - - -
- Balayage no 9 - - - - -



BUS
LILLE

FIG 9

TUBE IV
Thermistance & 1.5cm

- Balayage no 3
- Balayage no 4
- - - Balayage no 5
- - - Balayage no 6
- - - Balayage no 7
- - - Balayage no 8
- - - Balayage no 9
- - - Balayage no 10

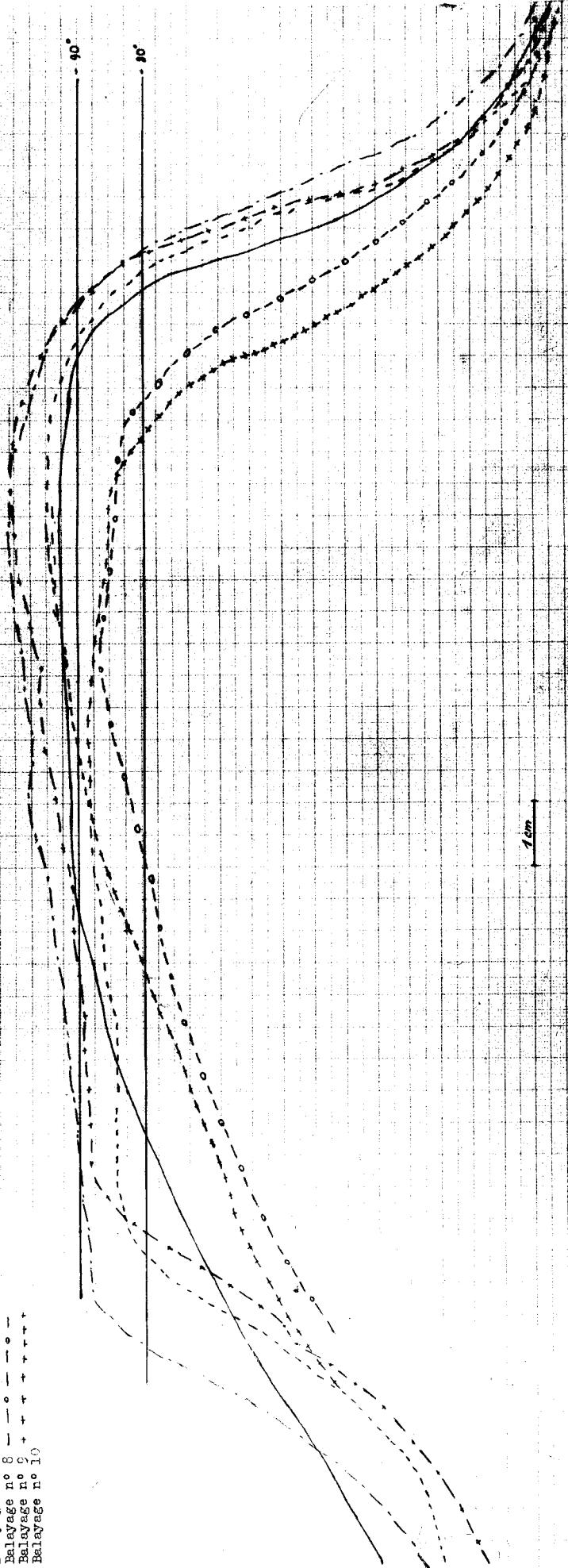


FIG 11



on était obligé de remplir le tube aux 2/3 pour immerger la gaine axiale.

Plus tard nous avons utilisé au contraire des thermocouples fixes (fig.8b).

(A). Montage expérimental :

La tête du tube est coiffée dans sa partie rétrécie par un rodage qui permet l'introduction de l'acétamide.

La queue est obturée par un bouchon de caoutchouc traversé par trois tubes pyrex de 6 mm gainant chacun un couple cuivre constantan ; ces tubes sont placés le plus près possible les uns des autres, parallèlement à l'axe du tube et dans sa moitié inférieure. La position des soudures est repérée par rapport à un trait origine tracé sur l'étranglement de tête. On peut évaluer la précision à ± 5 mm. Cette position est respectivement 15, 40 et 95 mm. Les soudures 15 et 95 sont dans un même plan horizontal alors que 40 se trouve légèrement en-dessous.

Le tube balayé à un diamètre extérieur de 50 mm avec environ 1 kg d'acétamide. La queue n'est jamais balayée donc le liquide n'est pas en contact avec le bouchon de caoutchouc. L'évolution des diverses températures est enregistrée sur un suiveur de spot en revenant à chaque balayage au même point d'origine sur le graphique ce qui permet de comparer directement toutes les courbes d'une même zone.

Si une première expérience a porté sur 4 balayages (bris de tube) en alimentation directe, la deuxième a été faite avec un stabilisateur de tension type T.V. et a pu être menée sur 9 balayages à la vitesse de 3,6 cm/h et une vitesse de déroulement de papier de 7,2 cm/h.

(B). Résultats expérimentaux : (fig.9 - 10 - 11)

Les points essentiels qui méritent d'être dégagés sont à notre avis les suivants :

1). - Pour toutes les zones la fusion intervient à peu près au moment où la thermistance sort du four, ce qui est confirmé par l'enregistrement.

2). - Zone n°1 à 15 cm : trois faits marquants : la zone se rétrécit au cours des balayages .

- . Les températures maxima atteintes s'abaissent de 100 à 86,5°.
- . Les pentes des courbes température/déplacement au chauffage et refroidissement diminuent fortement, lorsque le nombre de balayages augmente.

3). - Zone n°2 à 40 cm :

- . La zone s'étend au cours des balayages.
- . Les températures maxima s'élèvent de 85 à 92,5°.
- . Les pentes des courbes température/déplacement augmentent légèrement en fonction du nombre de balayages.

4). - Zone n°3 à 95 cm :

- . La zone reste sensiblement constante.
- . Les températures maxima varient très peu entre 88 et 92°.
- . Les pentes des enregistrements varient très peu.

- . Interprétation et Discussion . -

Cette interprétation, assez délicate tiendra compte du phénomène de fusion et de cristallisation et aussi de la hauteur des thermocouples à l'intérieur du tube, car la longueur de la zone fondue n'est pas la même à toutes les hauteurs.

Pour la clarté de l'exposé il est préférable de considérer d'abord les zones 1 et 3 pour lesquelles le niveau vertical des thermistances est le même, puis d'examiner le cas de la zone 2.

Dans la zone n°1 les trois observations faites ci-dessus peuvent à notre avis, s'interpréter par une conductivité thermique privilégiée suivant une direction du cristal et seraient le signe de la formation d'un monocristal, ce qui correspondrait aux observations visuelles.

Il est particulièrement intéressant de remarquer qu'à la fusion le cristal est en pointe, à la solidification en biseau et qu'on observe des stries formant un angle d'une centaine de degrés avec la surface du biseau. (Ces stries se devinent sur la photo de la figure 3a).

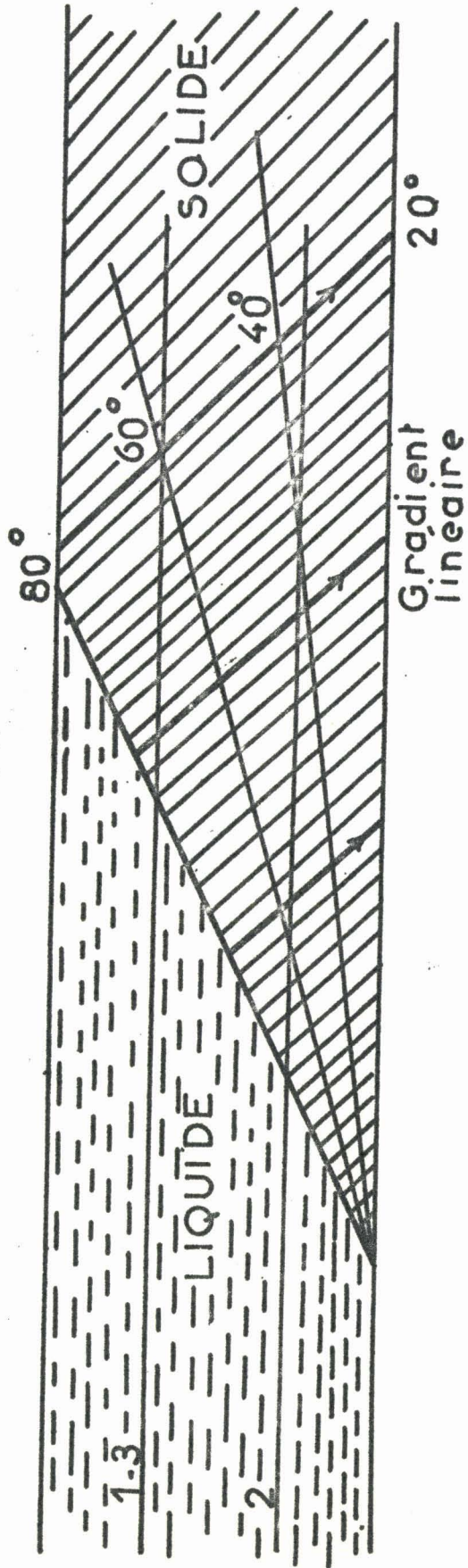


FIG 42

BUS
LILLE

balayage 1



balayage 9

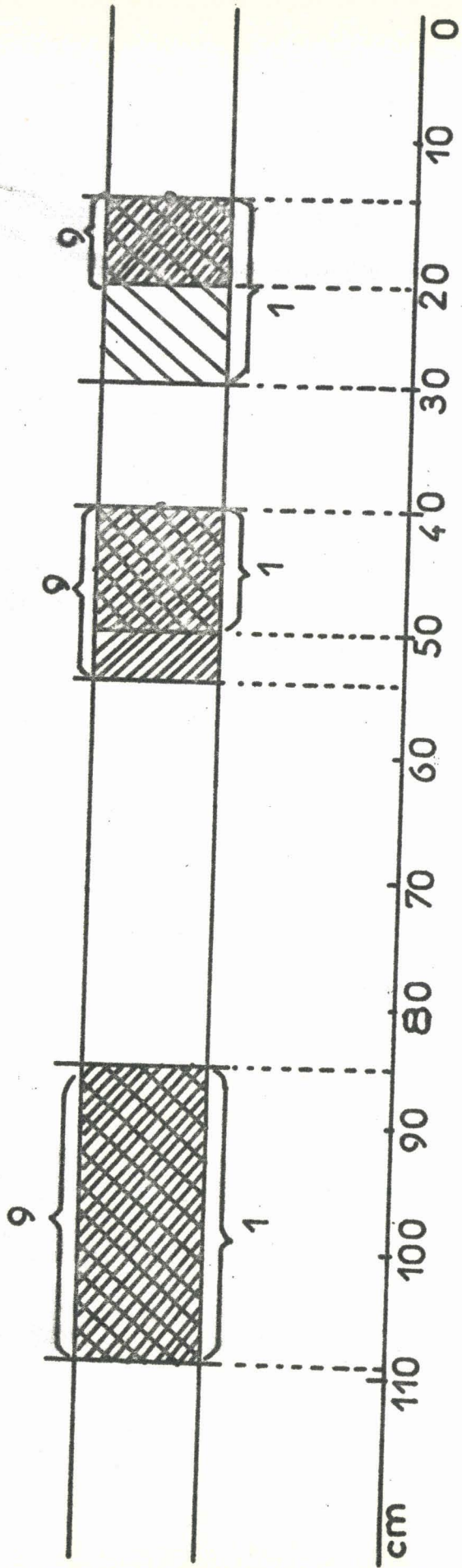


FIG 13



Si l'on admet un écoulement de chaleur privilégié suivant cette direction les échanges thermiques se feront préférentiellement suivant cet axe, alors que ces échanges se font dans toutes les directions dans un amas polycristallin.

Ainsi, si pour simplifier le problème on raisonne sur une tranche verticale découpée suivant l'axe du tube et qu'on admet un gradient linéaire de température suivant la direction privilégiée (fig.12) le refroidissement sera d'autant plus lent que l'on sera plus éloigné de la paroi froide, (les thermocouples 1 et 3 se trouvent aux $2/3$ de la hauteur du liquide) et la croissance en biseau avec une face sensiblement perpendiculaire à la direction de conduction privilégiée trouve sa justification.

Dans l'échantillon polycristallin, l'apport de froid se fait suivant une perpendiculaire à la paroi froide, l'apport de chaleur suivant une perpendiculaire à la surface de séparation.

Il est logique dans ces conditions que les pentes, au réchauffage et refroidissement, soient plus fortes pour les premiers balayages que pour les derniers.

Si la température maxima est plus élevée pour les premiers balayages, c'est que la conduction des cristaux est moins bonne. Ceci est particulièrement net dans la première zone. On constate en effet une surchauffe qui a tendance à diminuer quand on se déplace sur l'enregistrement vers la gauche, ce qui correspond à une augmentation de la longueur de tube dans le réfrigérant.

Après les premiers balayages, l'échange thermique est facilité par la formation du monocristal, et l'écoulement se fait bien malgré une faible longueur de tube dans le réfrigérant.

Si enfin la longueur de la zone se rétrécit au niveau de la première thermistance (fig.13), cela est dû à un meilleur écoulement de chaleur pour les derniers balayages.

Les enregistrements faits dans la zone (3) (il convient d'éliminer la courbe du balayage (9), la gaine du thermocouple ayant cassé), confirment ces conclusions en ce sens que la température de la zone est comprise entre $87,5$ et 92° , alors que la moyenne pour la zone (2) est

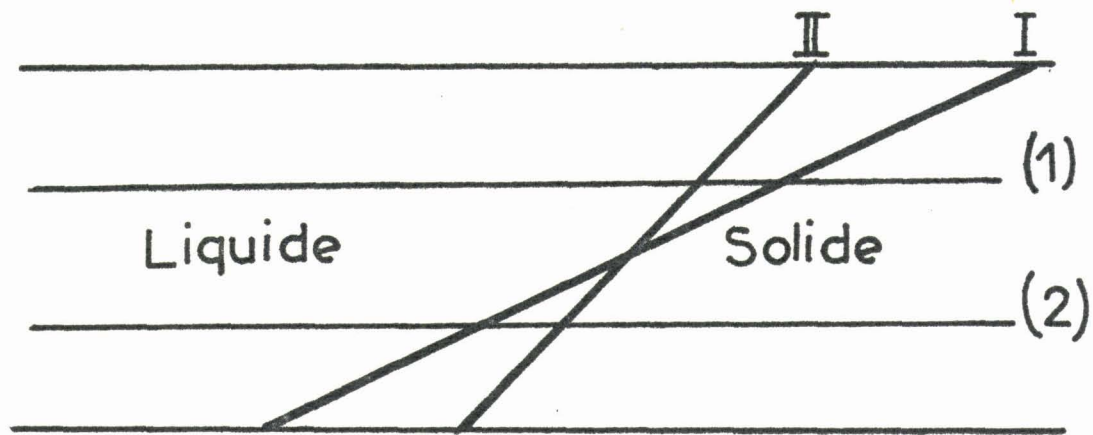


FIG 14



entre 82 et 92 et que pour les échantillons les plus purs de (1) on ne dépasse pas 86°. L'écoulement de chaleur est donc plus difficile que dans les autres zones et à peu près le même dans tous les cas. Ceci est confirmé par les pentes des courbes de réchauffage et de refroidissement qui restent sensiblement constantes. Dans cette zone, l'échantillon reste polycristallin, ce qui est confirmé par l'observation visuelle (fig.3b).

Pour interpréter les courbes de la zone (2), il est indispensable de se souvenir du fait que la thermistance se trouve plus bas, que les deux autres, au $1/3$ du liquide, donc plus près du réfrigérant. On voit sur le graphique 10, que la pente pour les échantillons les plus purs doit être plus forte. Pour les échantillons moins purs, au contraire elle est comparativement moins forte, puisque le thermocouple est plus près de la source froide : et la zone fondue contrairement au cas (1) a tendance à s'élargir du côté entrée du réfrigérant.

On peut attribuer cet élargissement au fait que le biseau se redresse au cours des balayages.

Ce qui rétrécit la zone (1) en augmentant la zone (2). (Fig.14).

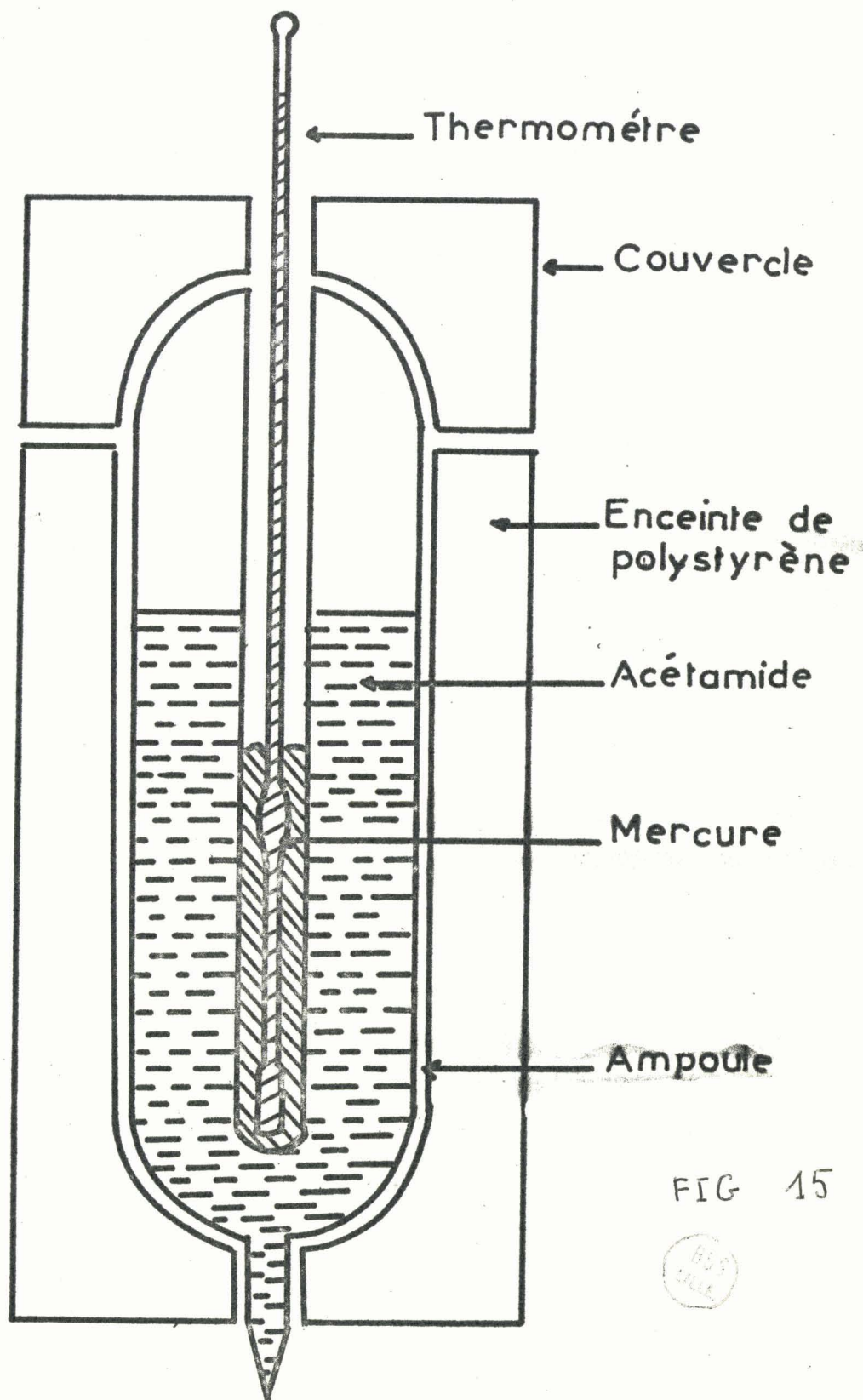


FIG 15



Chapitre III

C R I T E R E S D E P U R E T E

I. - Température de fusion . -

Les températures de fusion indiquées dans la bibliographie sont échelonnées entre 81 et 83° (17 - 18).

Afin de polluer le moins possible l'acétamide et surtout de la maintenir à l'abri de l'humidité nous avons relevé directement les points de fusion sur les ampoules une fois scellées. L'existence du puits thermométrique permet une telle détermination.

L'ampoule est donc réchauffée dans une étuve réglée à 100° jusqu'à fusion presque complète. Puis on la loge dans une enceinte de polystyrène. Celle-ci en deux parties forme une boîte bien ajustée qui n'a qu'un orifice étroit pour le passage du thermomètre. Le fond du puits est garni d'une goutte de mercure qui entoure le réservoir (fig.15).

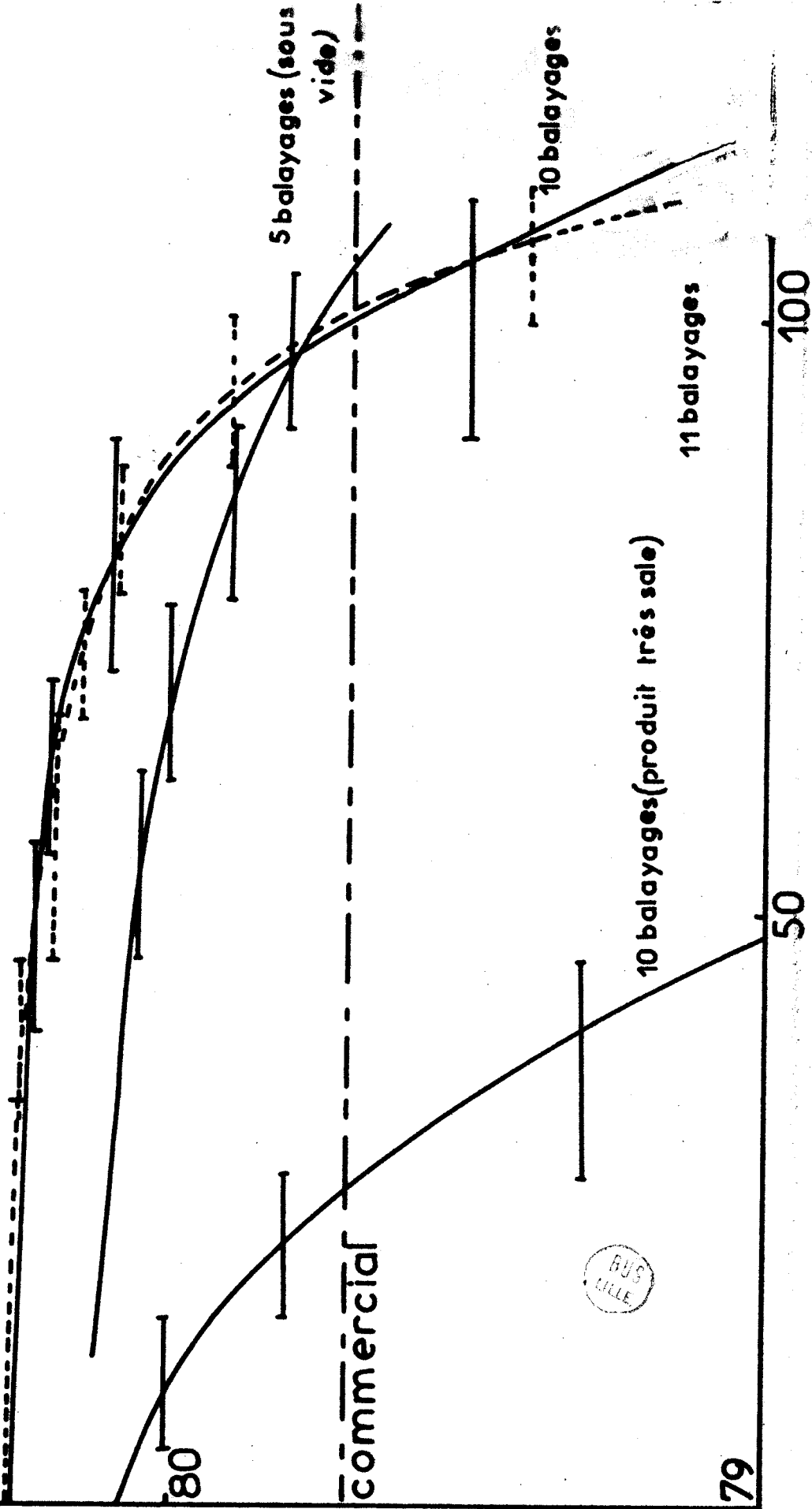
L'ensemble est agité manuellement ce qui a pour effet de distribuer les cristaux restants et d'homogénéiser le liquide. On fait alors des pointés de température toutes les minutes avec un thermomètre au 1/10. En règle générale, aucune variation n'est décelable pendant un intervalle de temps de 20 minutes où une cristallisation importante se produit. On est ainsi assuré d'avoir une température voisine du début de cristallisation.

BALAYAGE ACÉTAMIDE

Différents tubes

80,5

FIG.16



Le produit commercial cristallise entre $79,6^{\circ}$ et $79,8^{\circ}$. Pour les produits les plus purs nous n'avons jamais dépassé la température de $80,3^{\circ}$. Signalons cependant qu'avec la méthode du capillaire le point de fusion a été de 79° pour le produit commercial et 83° pour les fractions les plus pures. Ces essais sont reproductibles.

(A). Balayages effectués dans un seul tube :

Le nombre de balayages dans cette série varie entre 5 et 10. Les courbes correspondantes sont représentées fig.16.

Si nous comparons les résultats correspondant à 5 et 10 balayages d'un même produit de départ repéré par l'ordonnée "commercial" nous voyons une très nette amélioration de la séparation : la pente de la fin de courbe devient nettement plus forte quand on augmente le nombre de balayages et la longueur de la partie à fusion constante s'accroît de sorte qu'après 10 balayages, celle-ci correspond à la moitié du tube (courbes 2 et 3).

Si le produit de départ est de moins bonne qualité, la séparation est efficace (pentes voisines des courbes 4 et 2) mais la fraction pure occupe une très faible partie du tube.

Il existe donc au moins une impureté qui "descend" rapidement, sinon plusieurs. D'après les résultats ultérieurs, il semble que l'ion NH_4^+ soit de ce type. Une courbe correspondant à des essais sous vide dynamique avec un lest d'air (4 mm) montre une purification nettement meilleure (courbe 5).

Ce résultat est assez remarquable puisque l'échantillon d'origine est le même dans les deux cas. Dans ce cas intervient une élimination de l'impureté par l'intermédiaire de la phase vapeur. On peut penser qu'elle porte sur les dernières traces d'eau et peut être sur le sel d'ammonium. Il est dès lors évident que la purification sous pression réduite devrait donner de bien meilleurs résultats.

Malheureusement entre le troisième et le sixième balayage, l'acétamide ne fond plus, mais se sublime. Ce phénomène est dû au fait que la pression du point triple est légèrement supérieure à la pression de travail.

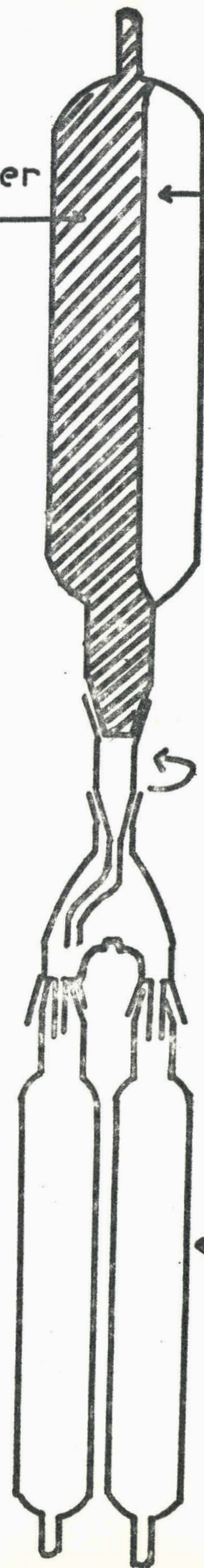
Tube à fractionner

Acétamide

Pièce mobile

Tubes de récupération

FIG 17

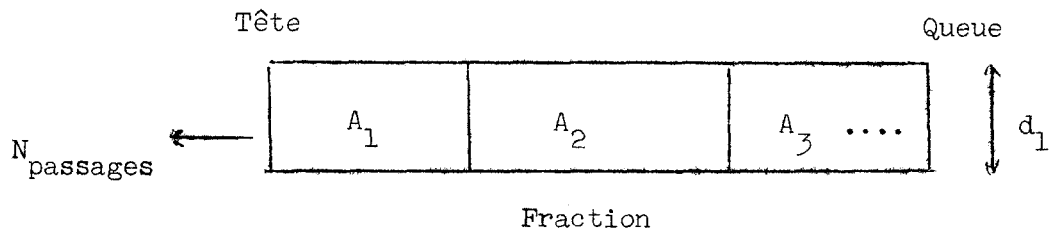


Avec l'acétamide impure de début les courbes d'ébullition et de sublimation se situent en-dessous des courbes réelles ce qui fait que pour une même pression de travail on coupe la courbe solide-liquide.

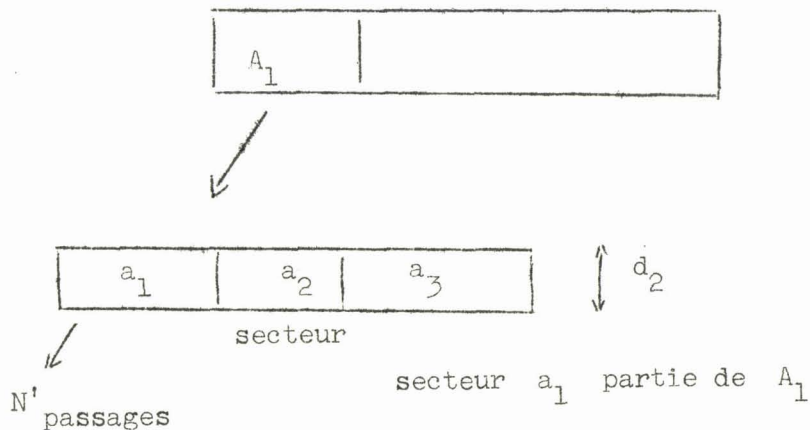
(B). Balayages successifs de fractions (en cascade) :

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, il nous importe essentiellement de résoudre le problème de la fusion de zone préparative. Ceci nous oblige à partir de quantités importantes, donc de tubes de gros diamètre. Dans ces tubes la zone est assez large, de l'ordre d'une vingtaine de cm, bien que l'intervalle entre les deux réfrigérants ne soit que de 5 cm maximum. La purification est assez lente. Il pouvait être intéressant par conséquent de procéder à une première purification puis à fractionner dans des tubes de diamètre plus faibles. Dans ce cas pour des volumes égaux les longueurs d'échantillons sont dans le rapport des carrés des diamètres. Si le diamètre diminue de moitié, la longueur est multipliée par 4. Le transvasement, par exemple, des diverses fractions issues d'une première purification revient donc à diminuer la largeur de la zone, à la suite d'une première ségrégation et permet d'espérer des résultats meilleurs avec un nombre moindre de balayages (fig.17), tout en partant de quantités importantes donc d'un gros tube (au départ).

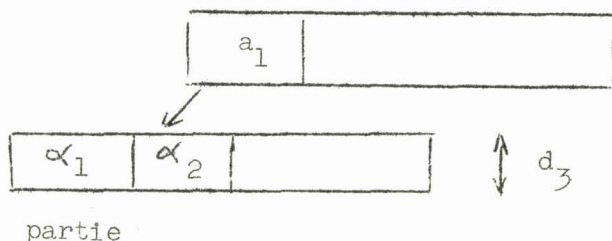
Dans ces séries d'expériences un tube de diamètre d_1 a été soumis à N balayages. Après ces N balayages, on partage le tube en n fractions désignées par A_1, A_2, \dots, A_n , les indices étant croissants dans le sens tête-queue.



Chaque fraction est introduite dans un tube de diamètre d_2 ($d_2 < d_1$) et soumise à N' balayages. On divise chaque tube en n' secteurs (pour distinguer la deuxième série de balayages nous utilisons le mot secteur à la place de fraction) désignés par a_1, a_2, \dots, a_n avec la convention pour les indices. Pour éviter toute ambiguïté on dira a_1 , a_2 , a_n partie de A_1 , $a_1 a_2 a_n$ partie de A_2 pour désigner les provenances des secteurs.



On peut à ce moment recueillir les divers secteurs dans des ampoules à fin d'analyser ou continuer le fractionnement. Dans ce cas chaque secteur est introduit dans un tube de diamètre d_3 ($d_3 < d_2$) et soumis à N'' balayages. Chaque tube est divisé en n'' parties (parties ici à un sens équivalent à secteur et à fraction et distingue la troisième série de balayages). Ces parties sont désignées par $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$. Là encore pour éviter toute ambiguïté on dira α_1 partie de $a_1 A_1$ ou α_1 partie de $a_n A_n$.



TEMPERATURES DE CRISTALLISATION

— Tube A1
- - - Tube A2
Expérience I

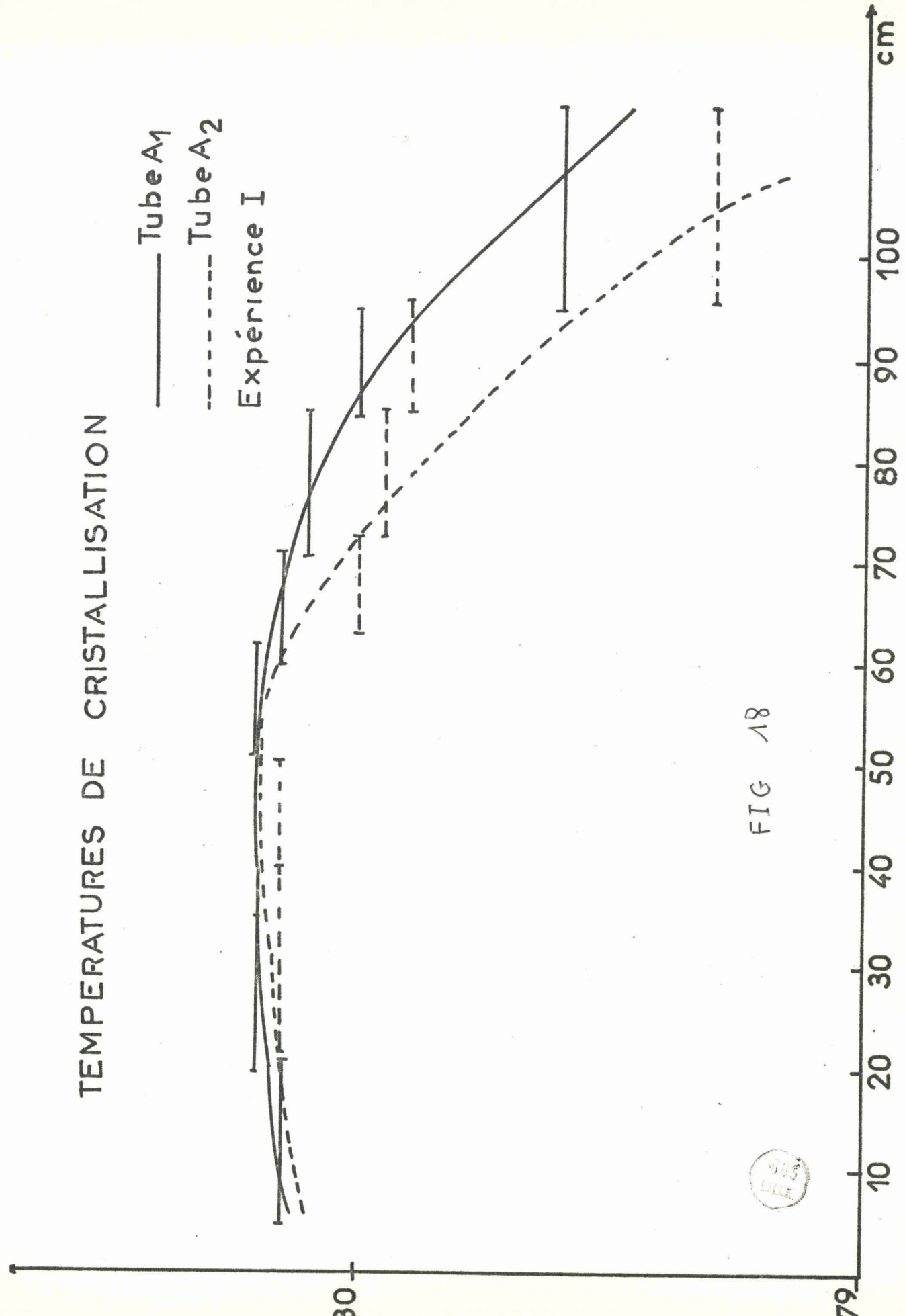


FIG 18



TEMPERATURES DE CRISTALLISATION

--- Tube A1
— Tube A2
- - - Tube A3
- - - Expérience II

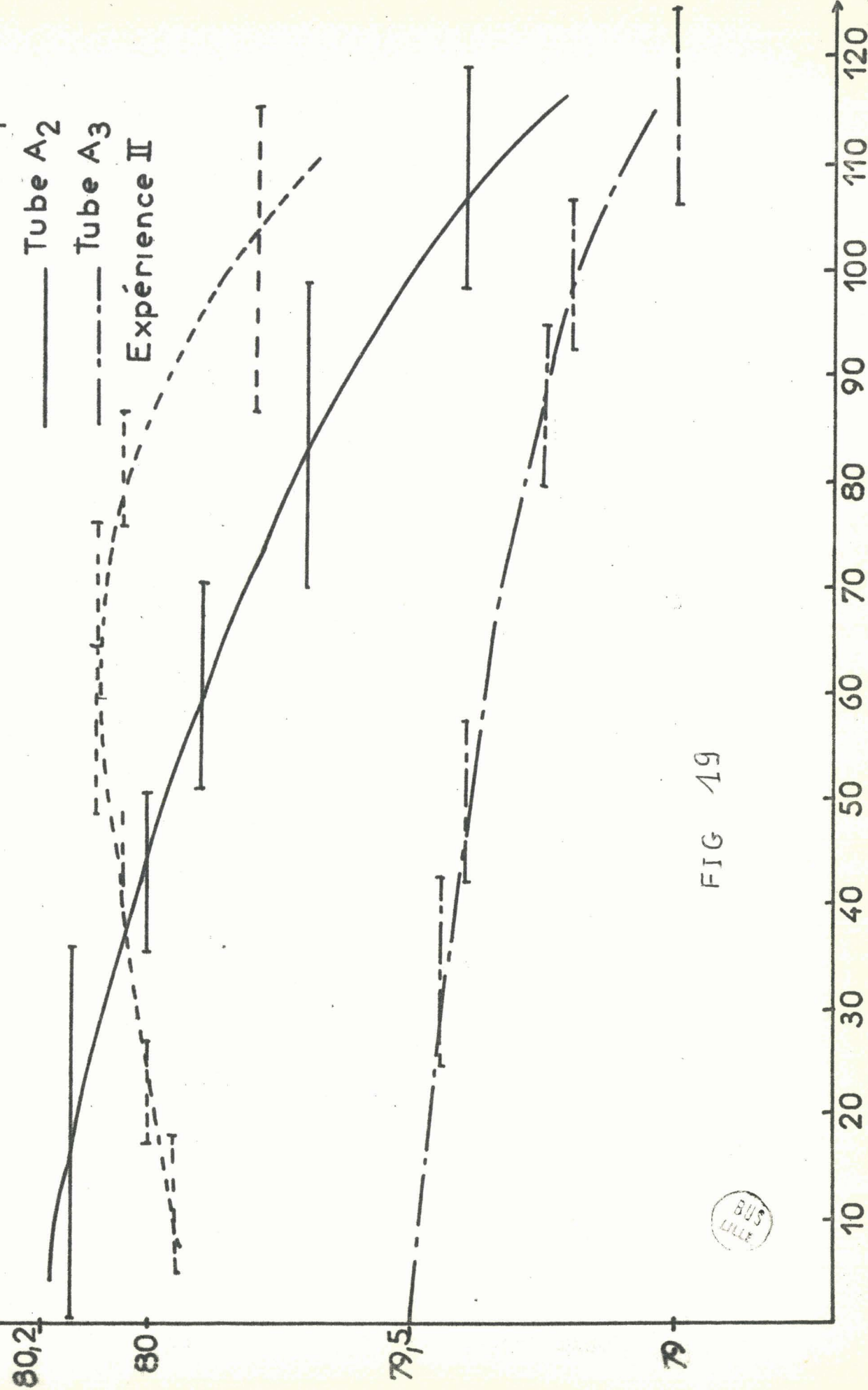


FIG 19



TEMPERATURES DE CRISTALLISATION

—x— a1 } parties
 — a2 } de A2
 - - - a3 }

Expérience III

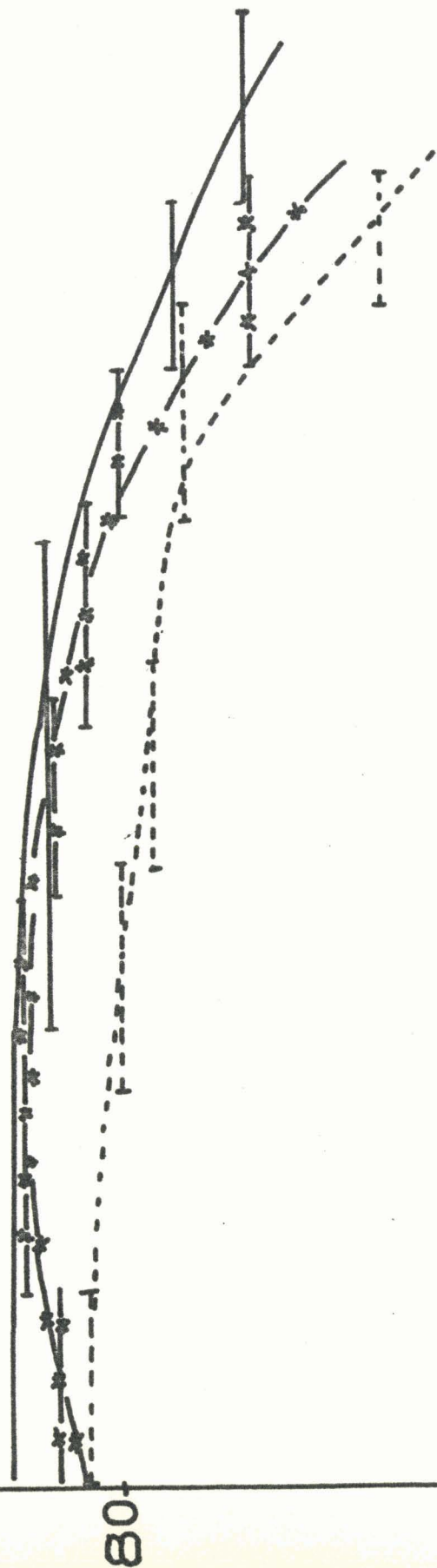


FIG 20



79 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 cm.

En général $N = N' = N''$ et $n = n'$.

Essais N°	d_1 mm	N	n	d_2	N'	n'	d_3	N''	Vitesse de balayage
I	50	10	2	30	10				41 mm/h
II	50	6	3	30	6				36 mm/h
III	100	6	3	50	6	3	30	6	37 mm/h
IV	90	10	3	50	10	3	30	10	41 mm/h

Dans l'essai I avec $N = 10$, $n = 2$, les courbes (A_1), (A_2), (fig.18) obtenues après le balayage des fractions correspondantes ($N' = 10$), représentent les points de fusion des secteurs a_1, a_2, \dots, a_n de chaque tube A_1, A_2 de diamètre d_2 en fin d'opération en fonction de leur position . On constate que : pour A_2 la pente est très forte vers la queue, ce qui confirme encore une fois l'élimination rapide de l'impureté qui "descend". D'autre part, la fraction la plus pure se trouve à 60 cm de la tête et est peu large. La température de fusion s'abaisse vers la tête. La courbe A_1 relative à la fraction de tête confirme cette constatation, mais la zone la plus pure est plus large, entre 20 et 60 cm. D'autre part le secteur a_n atteint presque la pureté du produit commercial utilisé ici et dont le point de cristallisation est à $79,8^\circ$.

Ces tendances s'accroissent pour $n = 3$ (courbes A_1, A_2, A_3 - fig.19, expérience II).

A_3 , fraction de queue, plus sâle se purifie mal et la température la plus élevée est $79,5^\circ$.

A_2 , fraction médiane balayée 6 fois seulement, la température maximale est $80,15$ seulement et la partie la plus pure correspond à la tête du tube.

A_1 , fraction de tête présente un maximum pour le point de fusion et ce maximum se situe à $80,1^\circ$ au milieu du tube. Pour la tête $F = 79,95^\circ$ et pour la queue $79,8^\circ$.

L'expérience III n'a pu être que très partiellement exploitée. En effet seule la série de tubes, a_1, a_2, a_3 parties de A_2 a pu être amenée au nombre de balayages prévus et récupérée (fig.20).

Dans les séries a_1 , a_2 , a_3 parties de A_1 ou parties de A_3 , l'un des secteurs a cassé, rendant toute la série inexploitable. Pour la même raison, les trois séries de l'expérience IV ont dû être abandonnées ; la purification plus poussée ayant provoqué des bris de secteurs dans chacune des séries A_1 , A_2 et A_3 .

(1) - Les courbes température de fusion en fonction de la position de l'échantillon permettent de conclure à la présence d'au moins une impureté directe et d'une impureté tendant à s'accumuler vers la tête.

(2) - D'autres mesures telles que l'enregistrement des courbes intensité-potentiel confirment cette accumulation d'au moins une deuxième impureté vers la tête des tubes.

(3) - Cette deuxième impureté ne peut être une véritable impureté inverse qui élèverait le point de fusion au lieu de l'abaisser. Il ne peut s'agir que d'une impureté directe.

(4) - Pour rétablir l'accord entre sa répartition et son influence sur le point de fusion nous avons émis l'hypothèse qu'elle se formait au cours de balayage, d'autant mieux que le produit est plus pur. N'oublions pas en effet que l'acétamide est une substance relativement fragile et que chaque échantillon est maintenu aux alentours de 100° pendant des temps allant de 50 à 80 heures. Si l'on admet maintenant que la décomposition est plus rapide sur un produit pur, on obtient une répartition d'impureté comme si elle était inverse. Nous l'appelons "pseudo-inverse".

(5) - L'expérience montre que le gradient de concentration est fort pour l'impureté directe, faible pour l'impureté pseudo-inverse. Si l'on admet pour simplifier - dans une approximation grossière - une répartition linéaire des deux types d'impureté les courbes théoriques "somme des impuretés" présentent ou non un minimum. Le minimum apparaît seulement dans le cas où l'impureté directe a disparu, c'est-à-dire est devenue négligeable dans une partie du tube.

Si la concentration de l'impureté directe peut être représentée par $y_1 = a x + b$, celle de l'impureté pseudo inverse par $y_2 = a' x + b'$. On a après N balayages : somme des impuretés.

$$Y = (a + a')x + b + b'$$

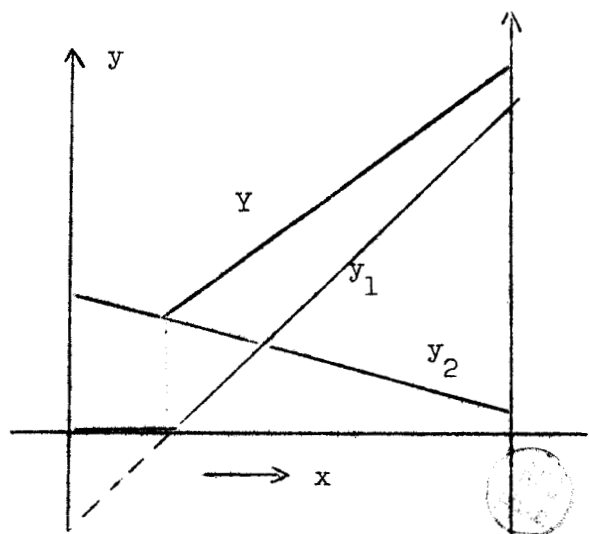
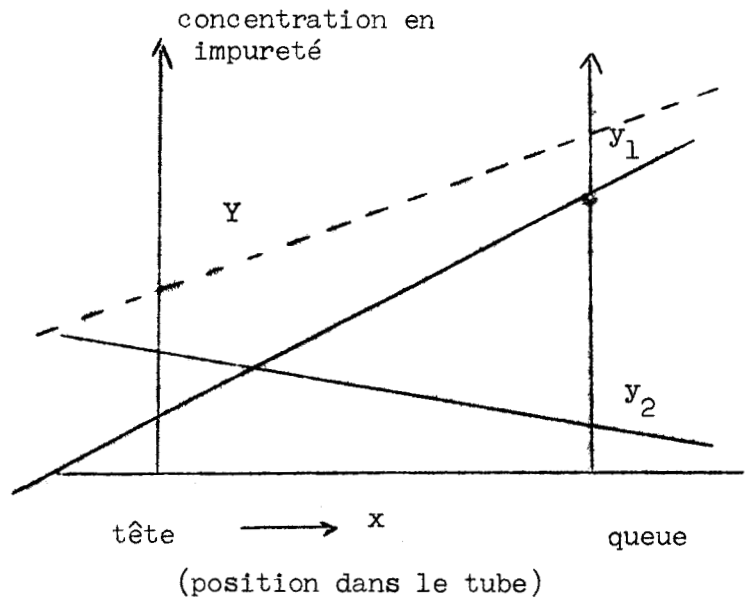
Solution mathématiquement valable dans tous les cas.

Mais les valeurs de y_1 ou y_2 négatives n'ont pas de signification physique de sorte que :

Dès que b prend une valeur négative $y_1 = 0$ pour toute valeur de $x - \frac{b}{a}$ et $Y = a' x + b'$

La valeur minimum de Y est :

$$Y = -\frac{a' b}{a} + b'$$



La méthode de balayage en cascade peut se justifier pour l'élimination de l'impureté directe, puisque, étant rapide et efficace sur le premier tube, elle permet d'utiliser pour l'échantillon le plus pur un tube plus fin, ce qui revient en fin de compte de rétrécir la zone.

Mais on se trouve rapidement limité par la décomposition de l'acétamide pure et il devient illusoire d'augmenter le nombre de balayages.

II. - Température de fusion des deux formes cristallines.

Si l'on consulte la bibliographie, on trouve chez certains auteurs l'indication de deux températures de fusion, l'une concernant une forme stable, aux alentours de 80°, l'autre concernant une forme instable (qui semble être celle ayant fait l'objet d'une étude structurale récente de W.C.Hamilton (19)), aux alentours de 70°.

Ces données sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Auteurs	T° F forme stable	t° F forme instable
Körber (20)	80,1°	69,4°
Lank (21)	79,2°	69,1°
Muller (22)	82,3° anhydre	71,1° anhydre
	80,1° anhydre	69,9° "hydrate"

Dans les essais de point de fusion tels qu'ils ont été décrits plus haut, la forme métastable n'est jamais apparue. Par ailleurs, quelles qu'aient été les conditions, celle-ci n'a jamais été décelée avec les échantillons de queue de balayage. Par contre si les ampoules contenant

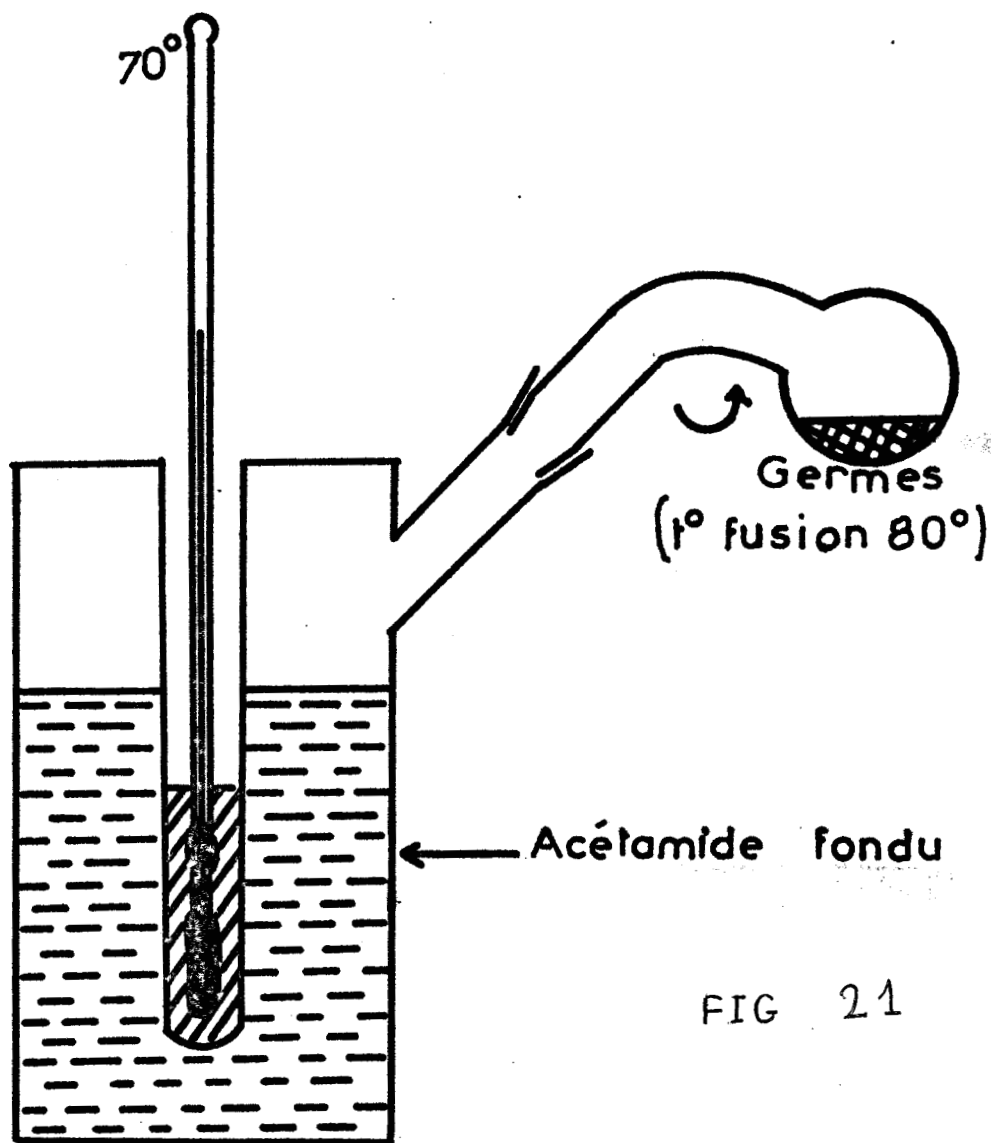


FIG 21



des cristaux dont le point de fusion se situe aux alentours immédiats de 80° , donc les plus purs, sont réchauffées jusqu'à liquéfaction complète, on observe au refroidissement qu'aucune cristallisation n'intervient au-dessus de 70° . Par contre les cristaux apparaissent à $69,9^{\circ}$, très rarement avec surfusion - et on observe un palier de température sur une vingtaine de minutes. L'aspect des cristaux est très différent de ceux de la forme stable. Alors que dans le dernier cas, on obtient de gros cristaux adhérant aux parois, on a dans le premier une formation de très fines aiguilles au sein du liquide. Après cristallisation complète on observe au réchauffement, la fusion à $69,9^{\circ}$. En faisant intervenir une variation thermique brutale application d'un morceau de carboglace sur le tube, ou au contraire passage rapide à la flamme, on observe une prise en masse avec remontée du thermomètre qui se stabilise vers 80° . Il faut signaler que pour les échantillons les plus purs ces traitements thermiques sont totalement inopérants.

Par contre un liquide en équilibre avec la forme métastable et ensemencé avec un cristal de la forme stable prend en masse immédiatement, la cristallisation se faisant à partir du trajet du germe dans le liquide (fig.21).

Pour corroborer la présence de deux formes cristallines, nous avons soumis les deux types d'échantillons à la diffraction X - les paramètres de la forme métastable ne sont connus que depuis 1965 (18) et les auteurs sont d'accord pour dire qu'elle est difficile à isoler et qu'on ne l'obtient qu'à partir d'échantillonstrès purs.

Le problème qui s'est posé essentiellement est celui du broyage. En effet, la transformation en forme stable est favorisée par le frottement, et tous les broyages, même et surtout ceux effectués sous argon liquide ont produit une transformation totale, en accord avec les constatations d'Hamilton. Nous avons donc rempli des tubes de Lindemann d'acétamide très pure broyée. Une fois scellés, ils sont soumis à un échauffement lent dans un bain d'huile jusqu'à 90° puis à un refroidissement lent. On

COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL . SCHEMA DE
L'APPAREILLAGE

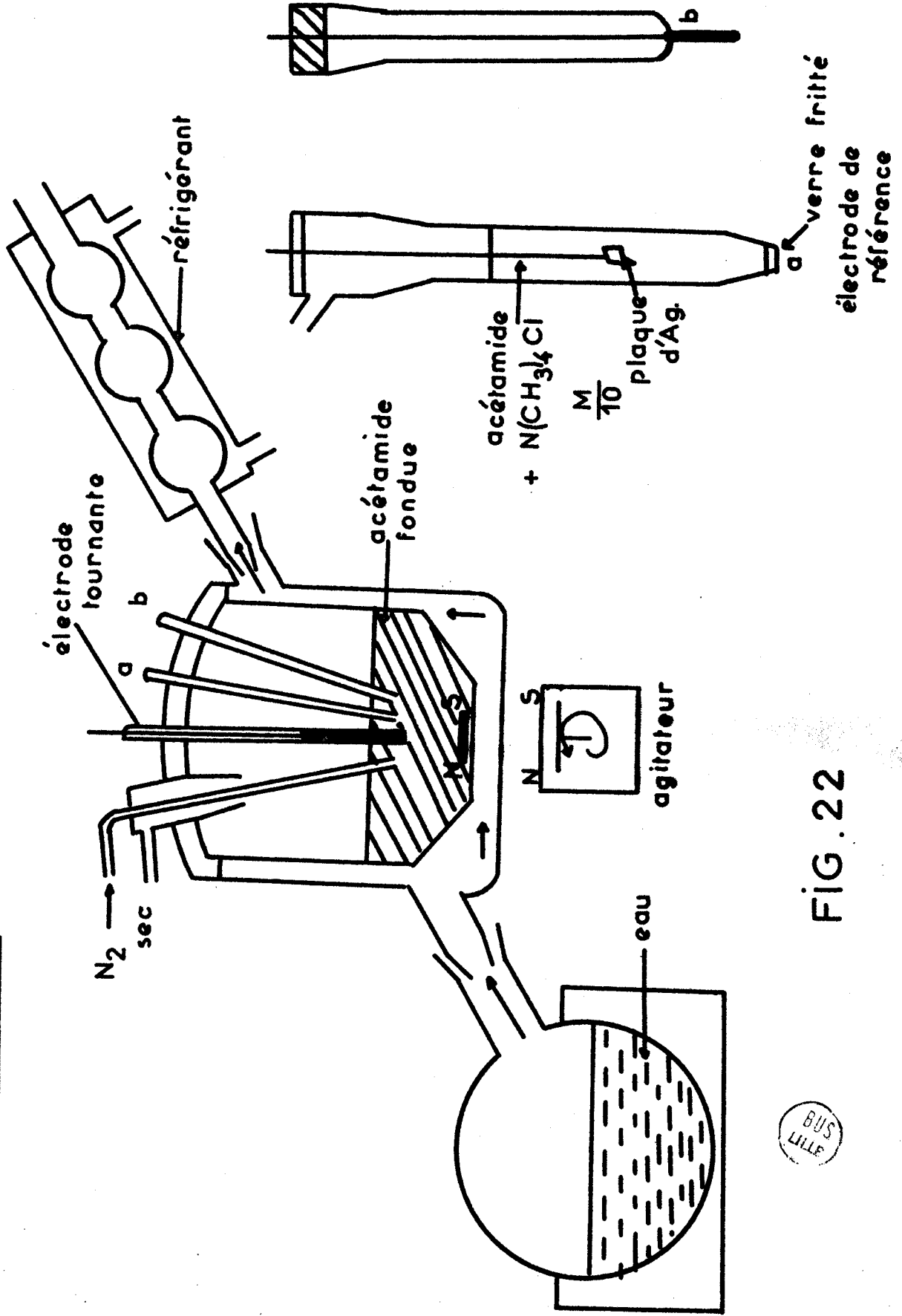


FIG. 22



selectionne ensuite le ou les tubes ayant cristallisé à 70°. L'inconvénient de la méthode est évidemment de donner un très mauvais cliché de poudre.

Courbes intensité-potentiel .

L'acétamide fondu est un solvant intéressant puisque très dissociant et possédant une constante diélectrique élevée (23). Cependant son domaine d'électroactivité ne semble pas avoir été déterminé (23). Dans la mesure où la méthode de la zone fondue était capable de donner des produits purs, nous pouvions espérer délimiter ce domaine. Il était donc intéressant de tracer les courbes intensité-potentiel pour toutes les fractions obtenues. Il faut dire que nos efforts ont porté surtout sur la limite de réduction du solvant, puisque à l'époque ce problème intéressait un autre laboratoire.

Par ailleurs nous savions que l'ammonium était facilement réductible suivant :



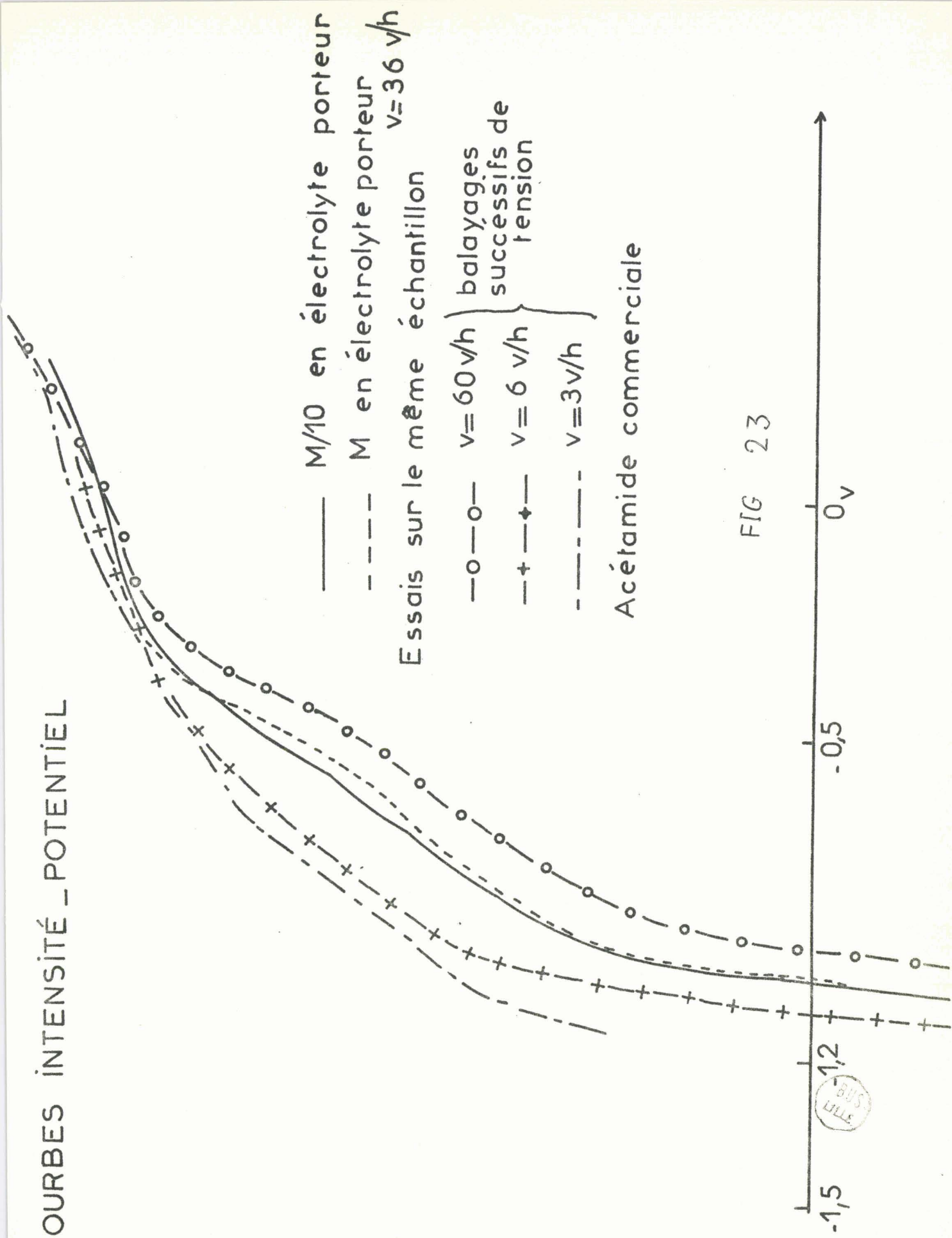
et pouvait ainsi être dosé. Or l'acétate d'ammonium étant une des principales impuretés cette méthode pouvait être intéressante pour contrôler la pureté vis-à-vis de cet ion ammonium (24).

A. Technique opératoire :

Les divers échantillons d'acétamide recueillis en ampoules scellées sont fondus puis transvasés après pesée dans la cellule d'électrolyse calorifugée vers 95°C par une circulation de vapeur d'eau (fig.22). Pendant le transvasement un fort courant d'azote sec balaye la cellule et les risques de pollution par la vapeur d'eau sont minimes, puisque le col de l'ampoule plonge dans le vase.

L'électrolyte porteur, chlorure de tétraméthylammonium, préalablement séché sous vide est introduit dans le solvant, généralement à la

COURBES INTENSITÉ - POTENTIEL



COURBES INTENSITÉ_POTENTIEL

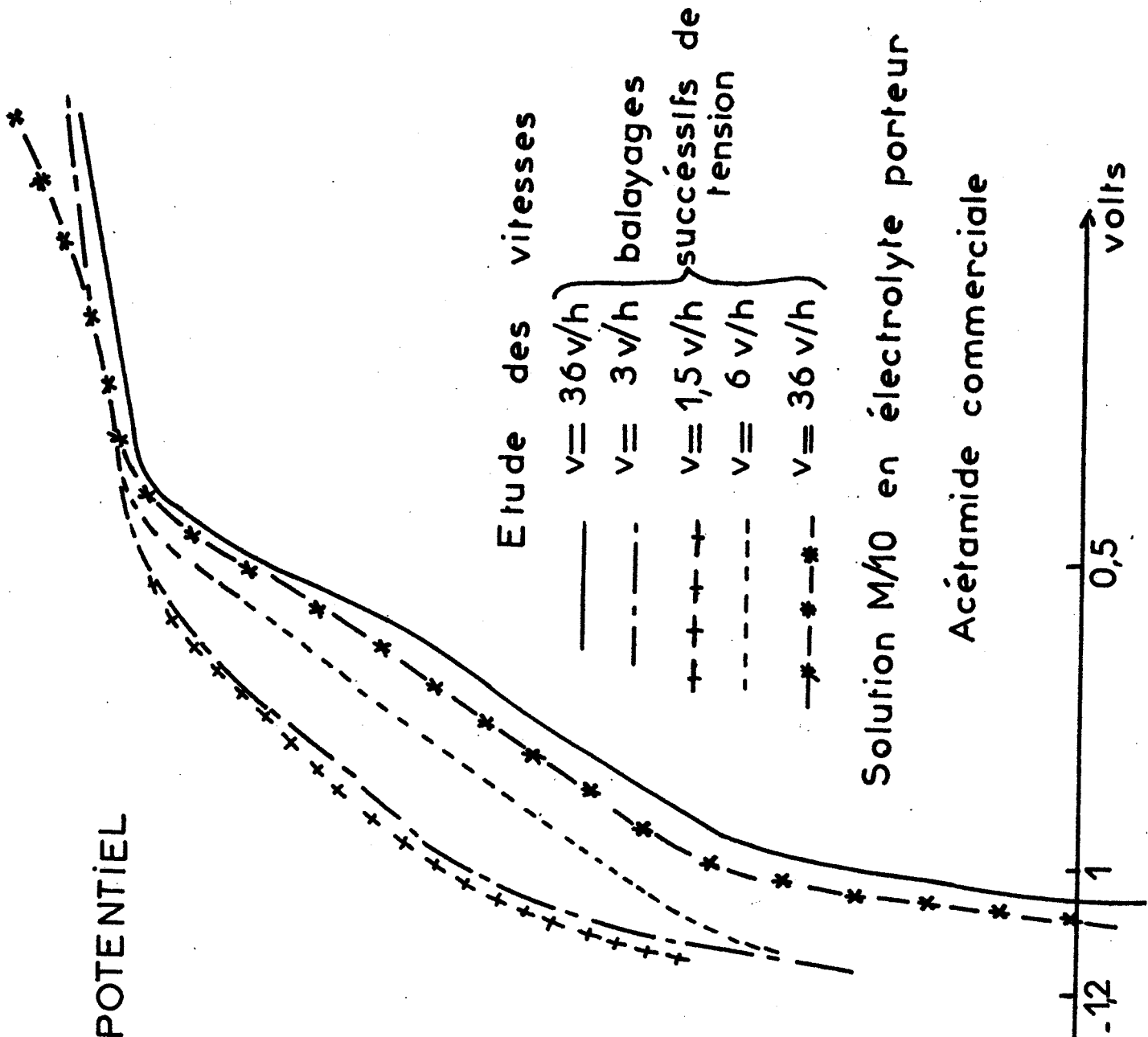


FIG 24



concentration M/10. En effet le chlorure de tétraméthylammonium est difficilement purifiable et extrêmement hygroscopique et risque d'introduire des impuretés et par suite des causes d'erreur.

Nous avons vérifié aux vitesses de balayage de potentiel utilisées que les courbes obtenues étaient superposables, lorsque les concentrations variaient de M/10 à M (fig.23). Le mélange est desoxygéné pendant 30 minutes par barbotage d'azote R sec. Tous les essais sont conduits en atmosphère inerte sèche.

L'électrode indicatrice est un disque de platine poli, de surface $0,5 \text{ mm}^2$, tournant à 600 t/mn. L'autre électrode est un fil de platine. L'électrode de référence est constituée comme suit : Ag(Ag Cl/ $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ saturé. La solution dans ce cas est préparée en quantité importante stockée, à l'état solide dans un dessiccateur sous vide. Ceci permet de refaire l'électrode avec exactement la même solution.

Les vitesses de balayage de potentiel varient de 1,5 V/H à 36 V/H. Nous nous sommes aperçus que seules les courbes 1,5 V/H et 3 V/H (fig.24) étaient en pratique superposables et devaient probablement correspondre à des conditions d'équilibre. Nous avons choisi par la suite la vitesse 3 V/H. Cependant au début ne disposant que d'un moteur, nous avons été contraints de faire des balayages à 6 V/H.

Notre propos n'étant pas de faire une étude électrochimique complète, mais en fait, de chercher la fraction pour laquelle le mur est déplacé au maximum vers les potentiels négatifs donc à la fois de tendre vers la limite du solvant et de sélectionner les fractions les plus pures, nous ne tirerons de cette partie du travail que des conclusions qualitatives.

Celles-ci sont les suivantes dans leur généralité :

(1) - Les échantillons les moins purs - queue de balayage - contiennent des quantités importantes de NH_4^+ qui se manifestent soit par une vague plus ou moins importante, soit par un mur.

COURBES INTENSITE.POTENTIEL

Tube 1

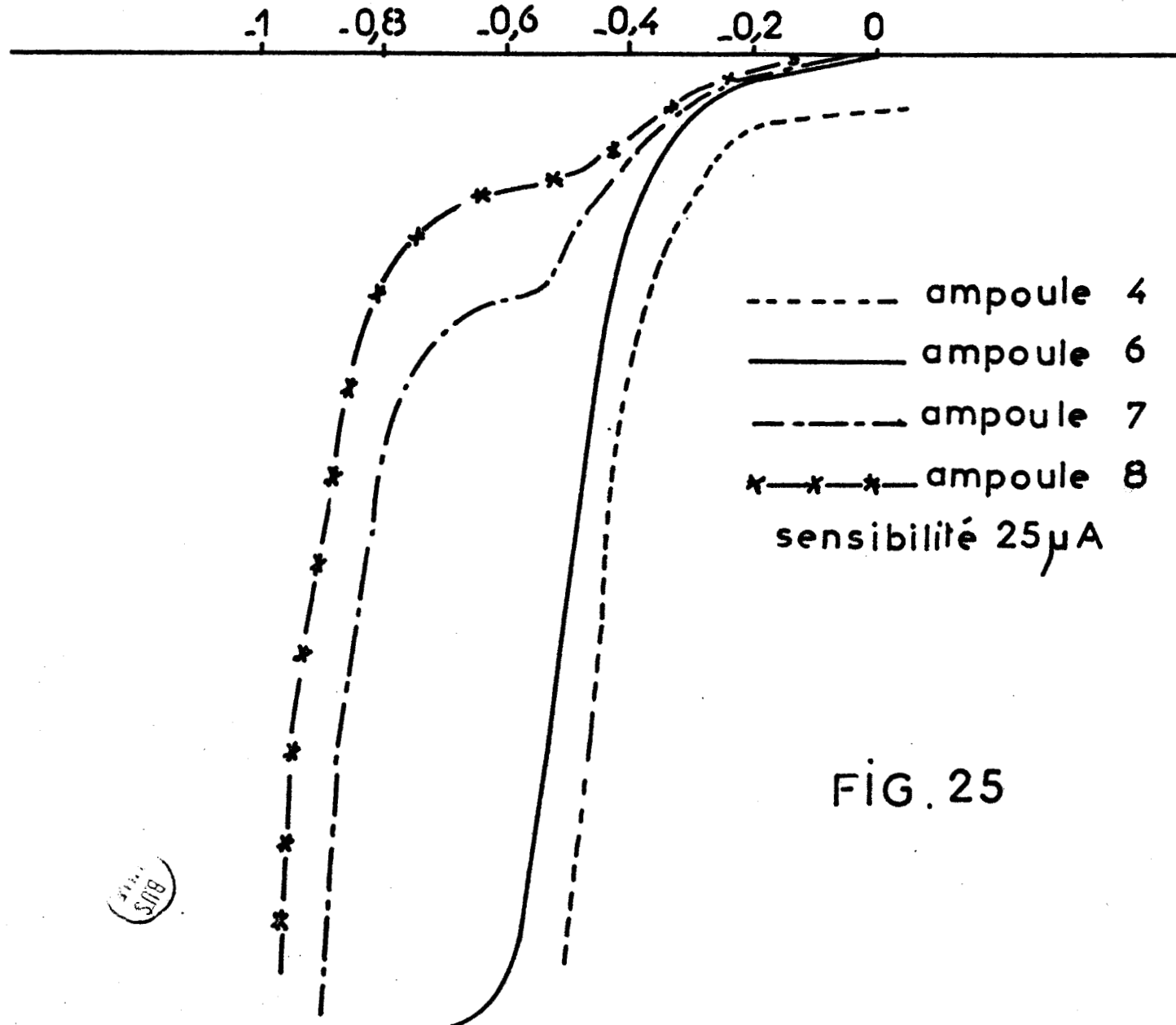
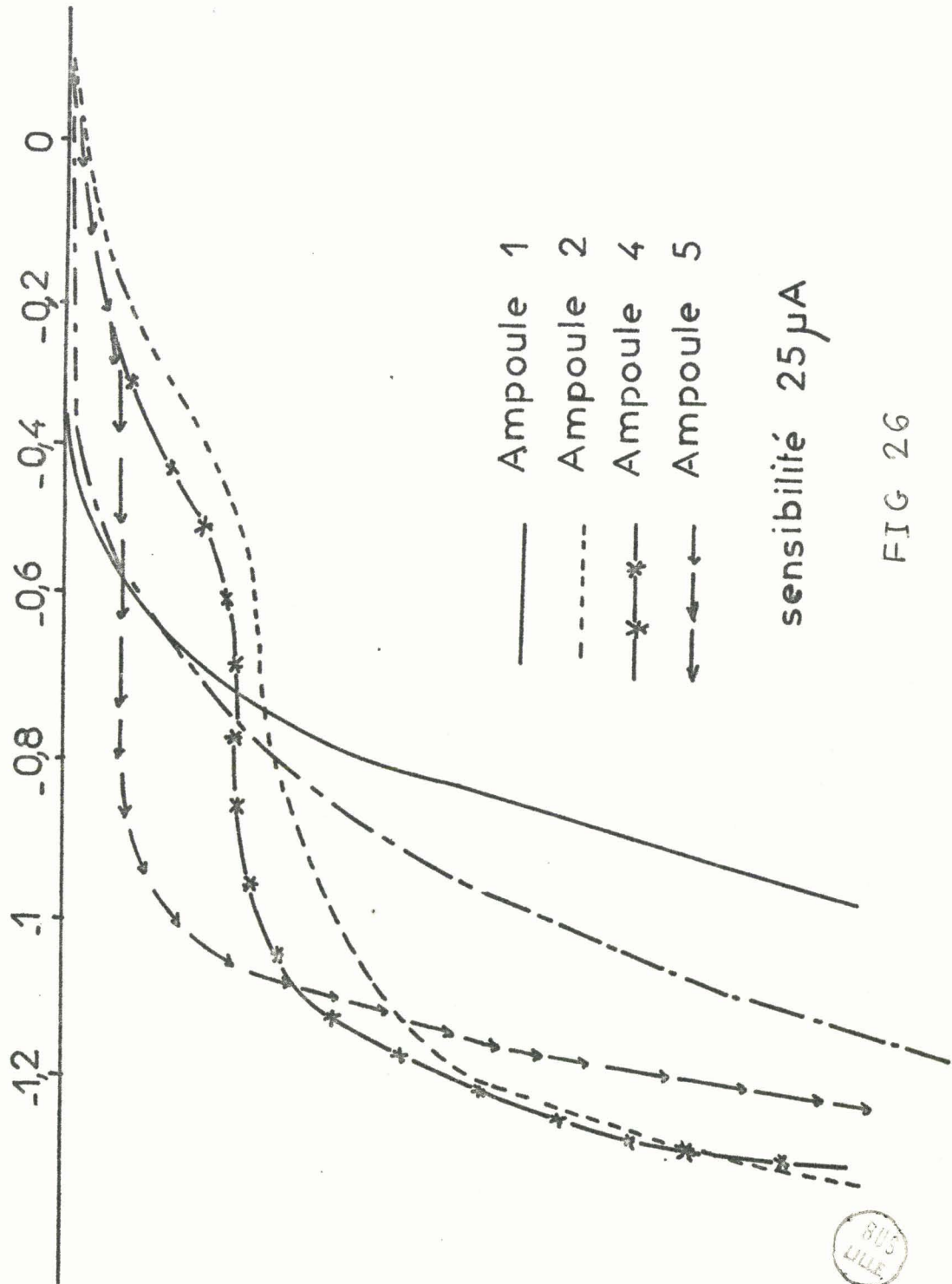


FIG. 25

COURBES INTENSITÉ_POTENTIEL

Tube 4



sensibilité 25 μ A

FIG 26

805
LILLE

COURBES INTENSITÉ_POTENTIEL Tube 15

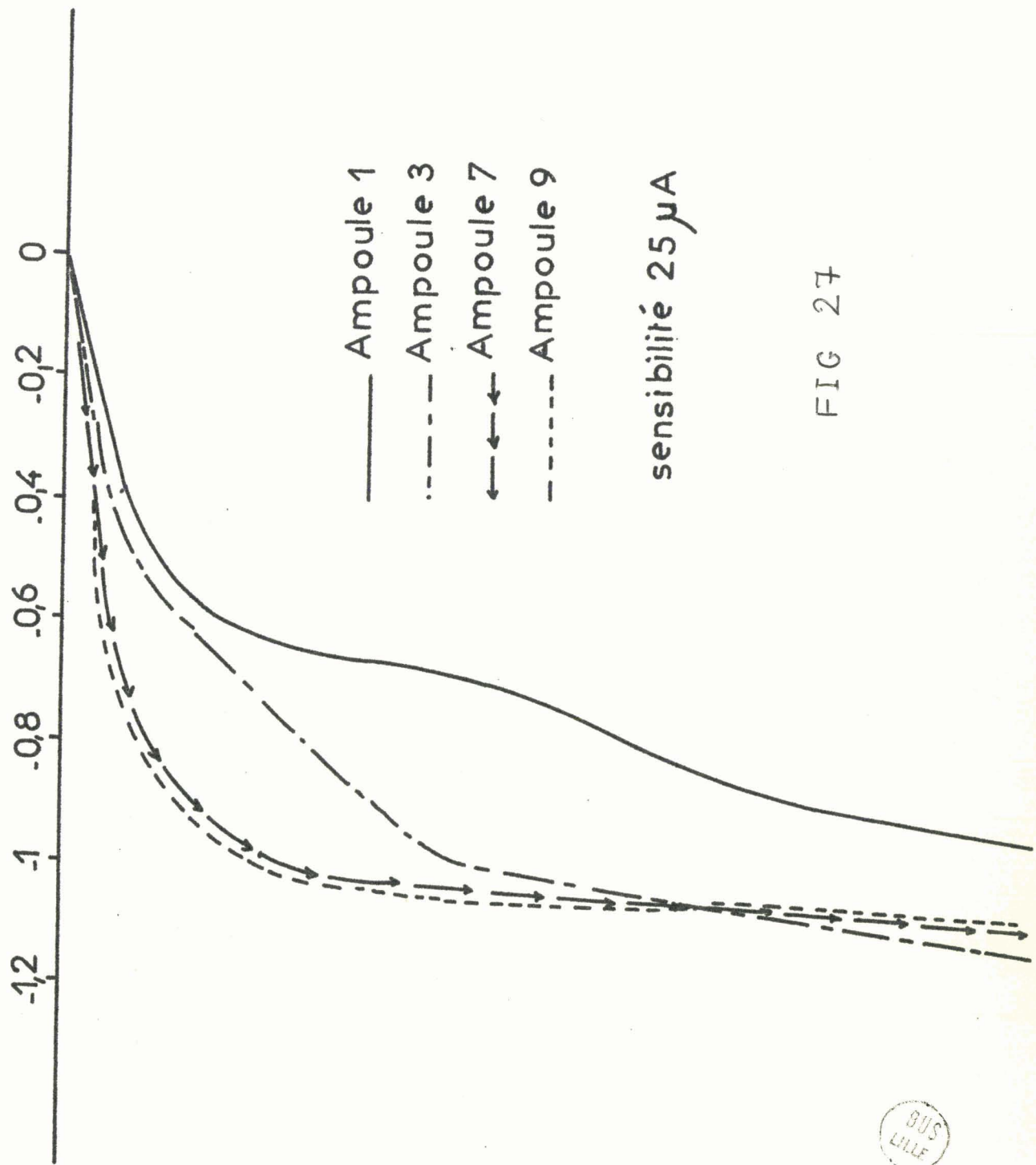
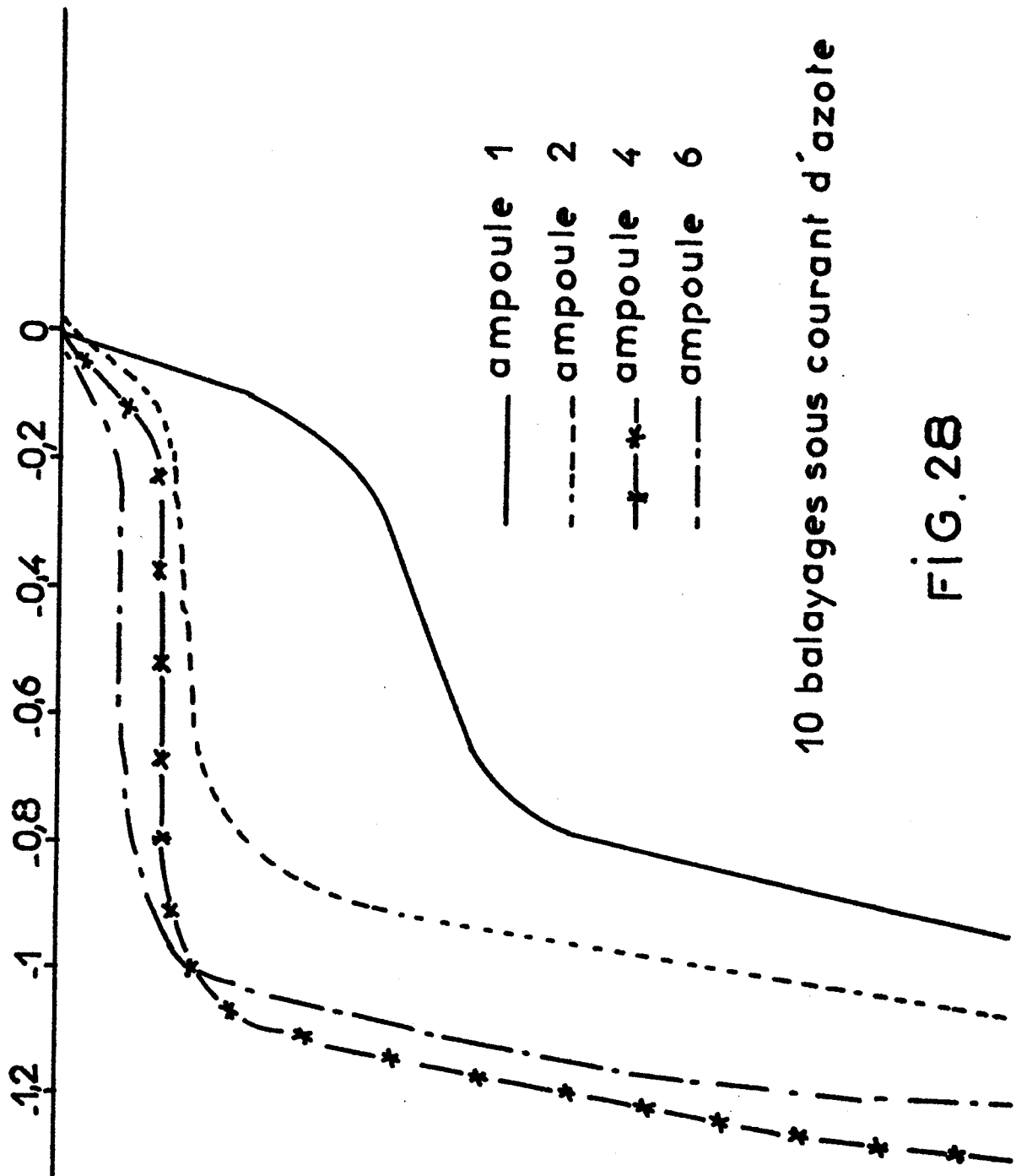


FIG 27



COURBES INTENSITE_POTENTIEL



10 balayages sous courant d'azote

FIG. 28



COURBES INTENSITÉ_POTENTIEL

Tube A₁

Expérience I

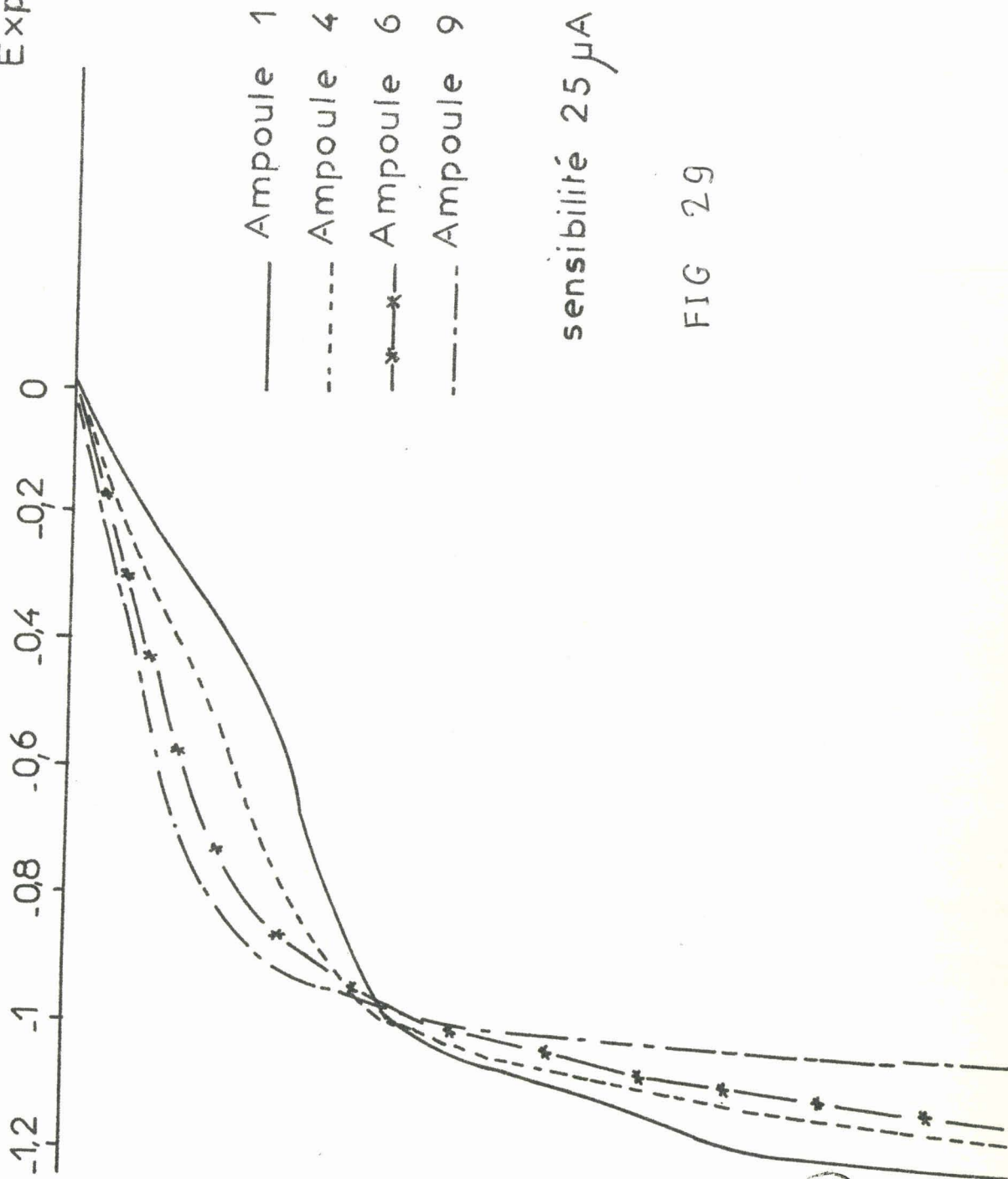


FIG 29



COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL

Tube A₂
Expérience I

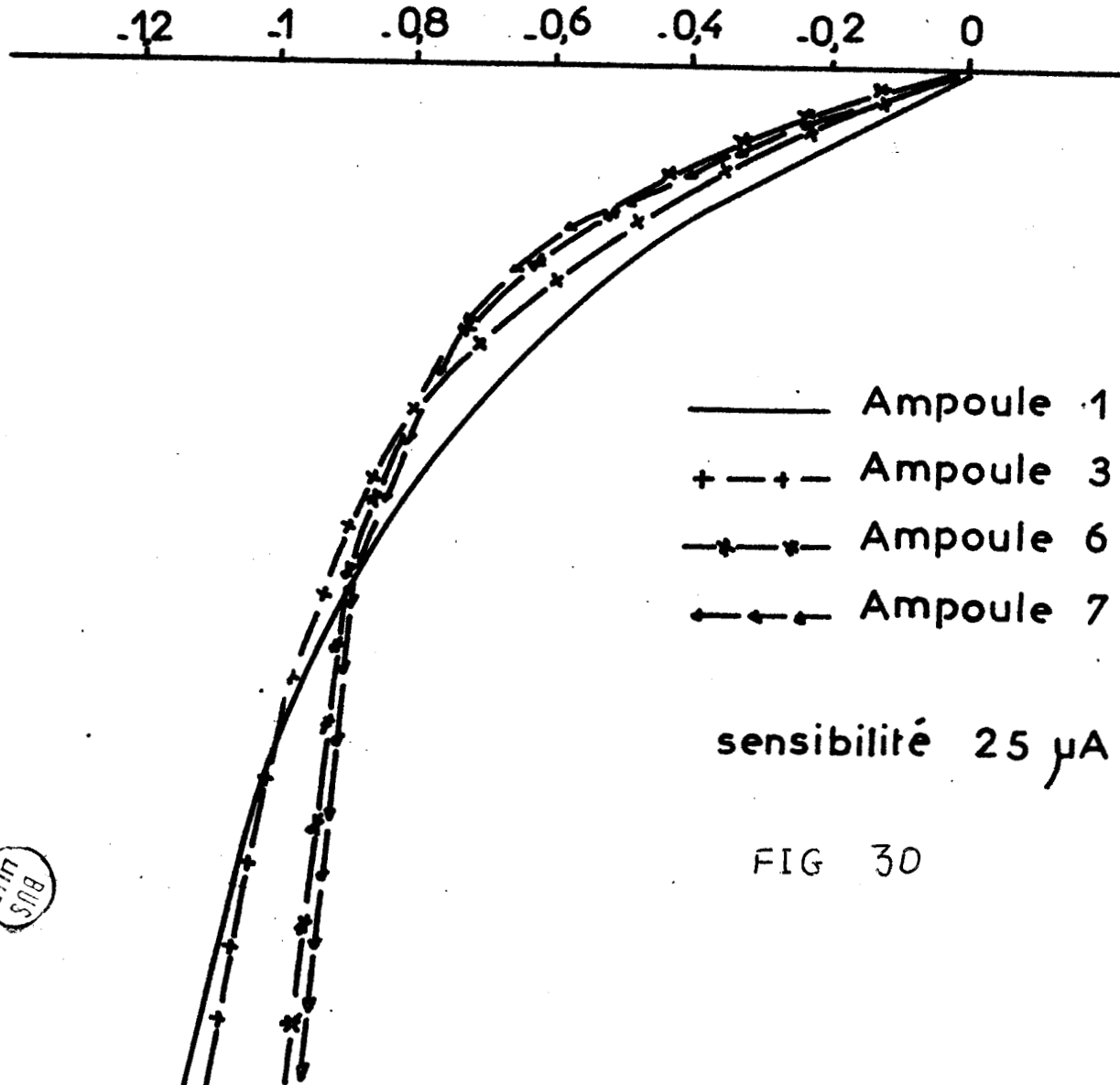


FIG 30



(2) - Lorsque le point de prélèvement des fractions s'éloigne de la queue du tube le courant limité de diffusion diminue jusqu'à s'annuler pratiquement et le mur du solvant avance vers les valeurs négatives du potentiel.

(3) - A partir d'une certaine fraction le mur regresse légèrement la courbe conservant sa forme.

Nous en déduisons que l'ammonium migre effectivement vers la queue du tube, assez rapidement, mais qu'une autre impureté **se concentre** vers la tête, donc, en définitive que la fraction la plus pure se situe dans une partie médiane.

Les figures (25 à 30) représentent des courbes intensité-potentiel pour six expériences. Pour plus de clarté n'y figurent qu'une courbe sur deux. Ces figures se rapportent aux essais suivants :

N° figure	Conditions de purification	Nombre de balayages	Vitesse de balayages
25	balayage simple, produit de départ très souillé	11	5 cm/h
26	balayage simple, produit commercial Prolabo. 1 passage sous vide dynamique	10	4,5 cm/h
27	balayage simple. Produit commercial Billault. Séché sous vide	10	6,3 cm/h
28	balayage sous courant d'azote sec. Produit Billault	10	4 cm/h
29	fraction d'un tube balayé. (balayage en cascade) produit commercial Prolabo.	10 puis 10	4,1 cm/h
30	fraction d'un tube balayé. Produit commercial Prolabo.	10 puis 10	4,1 cm/h

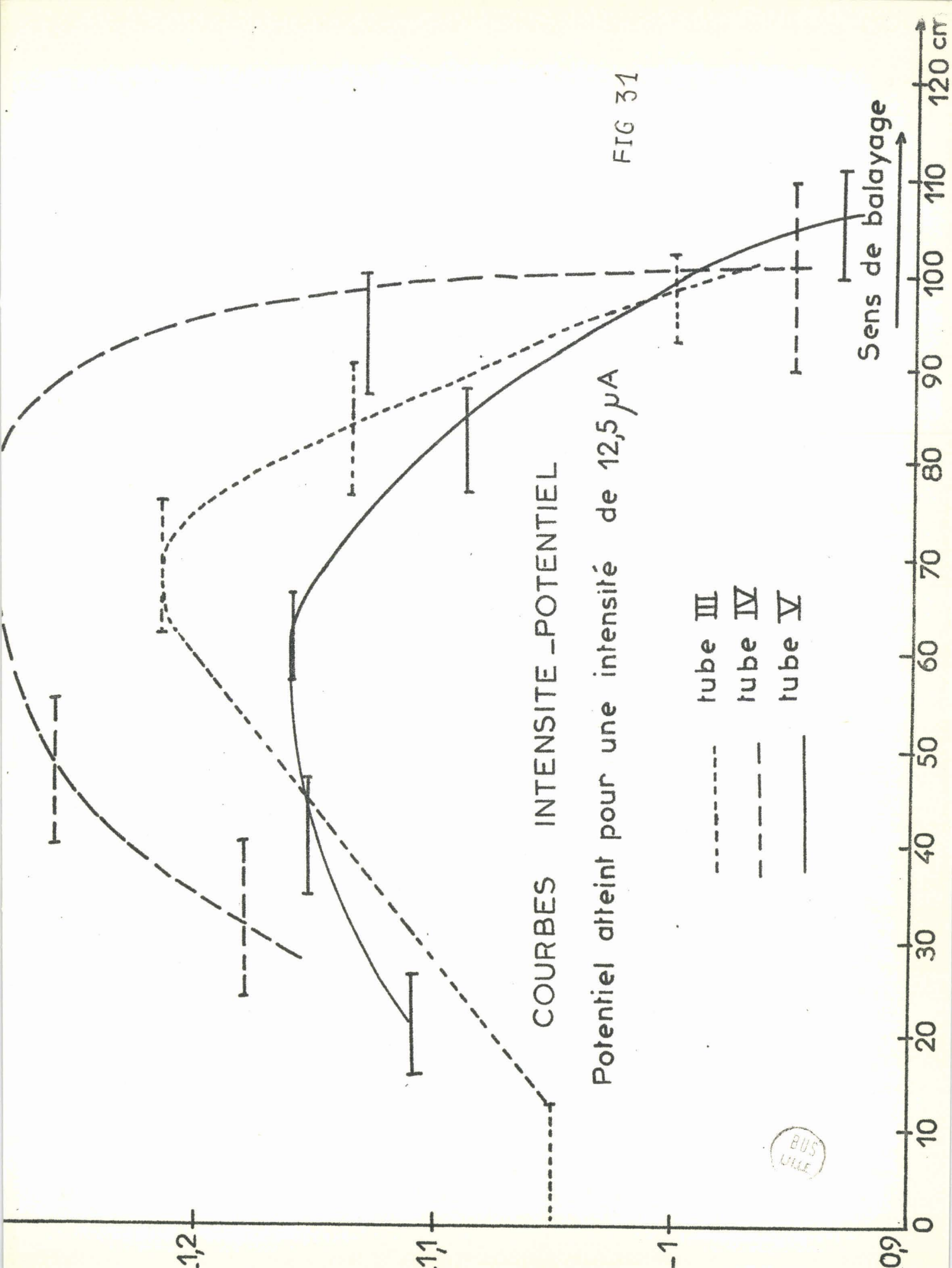


FIG 31

La présence d'ammonium dans les secteurs de queue de balayage est sensible sur toutes les figures et la regression du mur de réduction déjà assez nette sur les figures 27 et 28, apparaît d'avantage sur les figures 29 et 30, dont la purification a été plus poussée du fait du balayage multiple. Nous avons reporté sur la fig. 31 les potentiels de mur à la moitié de l'échelle des intensités (12,5 A) pour les diverses fractions en fonction de leur position dans le tube. Les courbes se rapportent à 5 essais dont ceux signalés ci-dessus. Il est curieux de constater que comme dans le cas des températures, on obtient un maximum vers les fractions médianes. Signalons enfin que la valeur de potentiel de mur la plus élevée obtenue est 1,3 volts alors que pour le produit commercial le plus pur, ce mur se situe entre 1 et 1,05 v.

La question se pose à savoir si 1,3 v représente le mur de réduction du solvant. Si ce n'était pas le cas, il faudrait admettre que le mur observé est dû à une impureté massive de l'acétamide, qui à notre avis ne pourrait être que l'eau. Mais les dosages par la méthode de Fischer de l'eau dans l'acétamide commercial indiquent des quantités très faibles de l'ordre de 0,05 moles d'eau par kilo, soit $2,7 \times 10^{-3}$ mole d'eau par mole d'acétamide et l'addition d'eau à l'acétamide ne fait pas bouger le mur. On peut donc penser que sa réduction n'intervient qu'après celle du solvant.

Des essais faits en ajoutant de l'urée ou de l'acétonitrile montrent que ces impuretés n'ont pas d'influence sur le potentiel du mur. Ces impuretés seraient réduites elles aussi après le solvant.

Nous pourrions donc admettre que le mur du solvant est atteint avec 1,3 volts, cependant pour pouvoir l'affirmer avec certitude, il nous semble qu'il faudrait apercevoir des vagues successives avec courant de diffusion croissant lorsqu'on remonte vers la tête du tube, ce que nous n'avons pas observé.

III - . Dosage de l'eau . -

A. Généralité :

L'acétamide étant hygroscopique, l'eau était à priori une impureté importante.

SCHEMA DE LA CELLULE POUR LE DOSAGE DE L'EAU

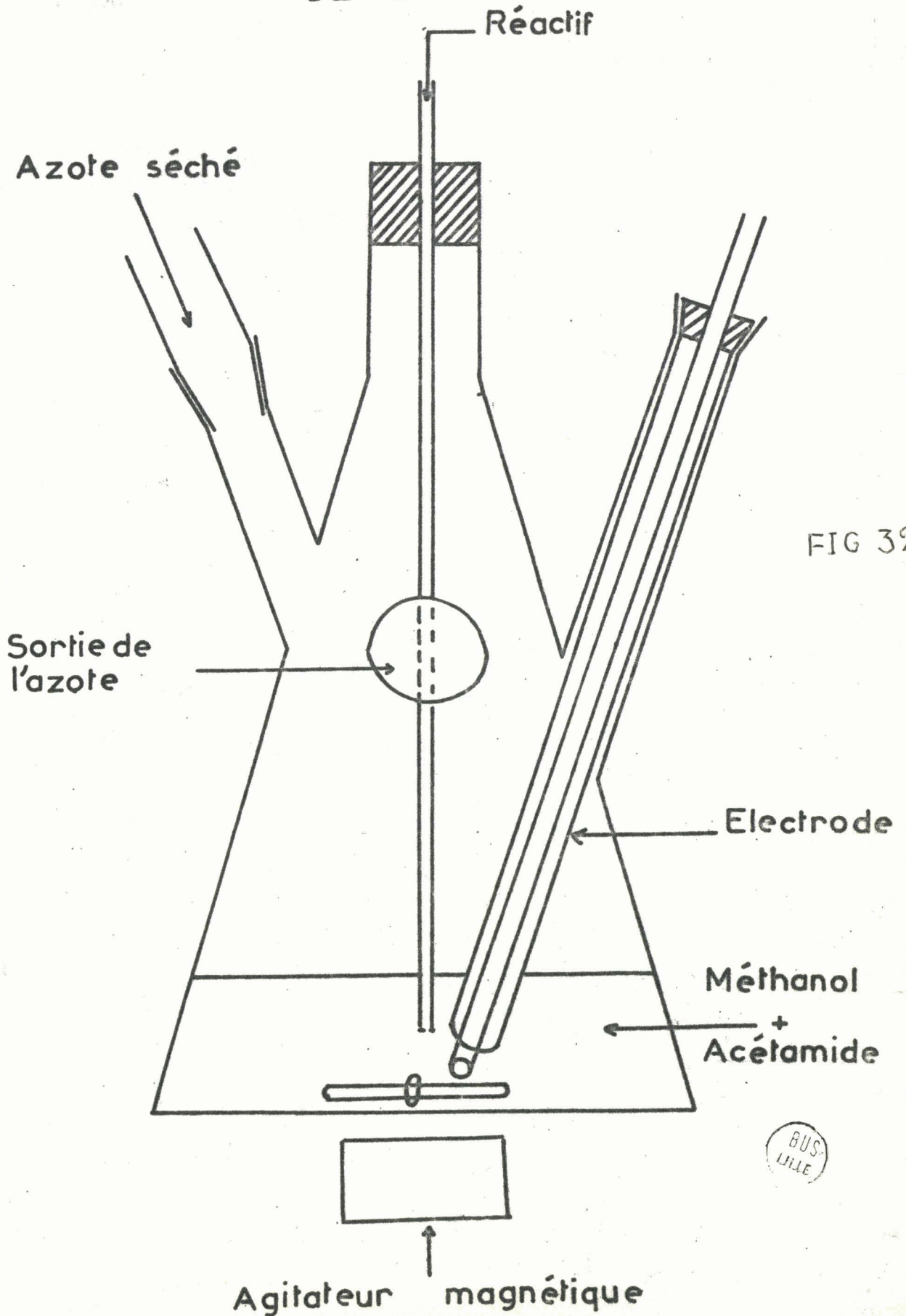


FIG 32

BUS-
LILLE

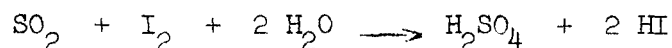
Il est évident que dans la mesure où le balayage se fait en tube fermé, celui-ci ne peut être que partiellement efficace, car il y a nécessairement transfert de la vapeur d'eau de la zone chaude ou, au voisinage de la surface, on peut supposer la vapeur en équilibre avec le liquide, vers la zone froide, donc en fin de compte réhydratation par la phase vapeur. On ne s'attendra donc à une purification poussée que dans le cas où le balayage a lieu sous vide dynamique ou sous azote sec. Malheureusement dans les deux cas des bris de tube interviennent au bout d'un nombre faible de balayages.

Force nous est donc de partir d'échantillons aussi anhydres que possible et d'étudier la répartition de l'eau dans le tube. Les résultats montrent que le K est < 1 .

B. Dosage de l'eau :

(1) Principe :

Nous avons utilisé pour ce dosage, le réactif de Karl Fischer, grâce à la réaction quantitative :



Il disparaît un atome/g d'iode par mole d'eau. Un virage indique la fin du dosage.

Cette méthode "optique" simple, est toutefois peu précise pour le dosage de traces, d'autant plus que la réaction est lente ; après un premier virage du réactif, on observe presque toujours une décoloration au bout de quelque temps indiquant que la réaction n'est pas terminée.

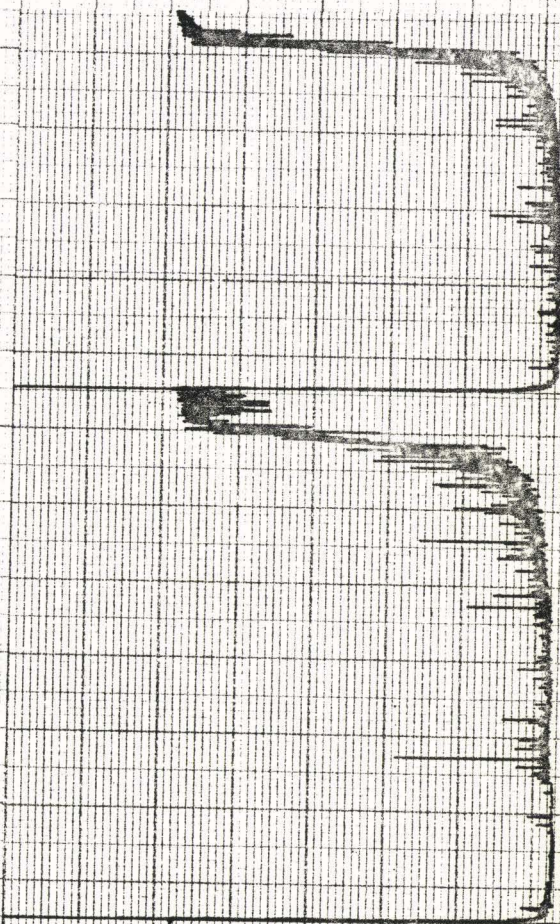
Nous avons donc préféré faire une potentiométrie à courant imposé en utilisant le titrimètre automatique Tacussel. L'intensité imposée est généralement de 0,1 MA. La cellule de dosage (fig. 32) comporte une arrivée directe de réactif, la pointe de la burette étant immergée, deux tubulures pour circulation d'azote et une entrée rodée pour le support d'électrodes. Celles-ci sont constituées par deux fils de platine de 1 cm de long, distants de 0,5 cm et collés par une perle de verre.

COURBES DE DOSAGE DE L'EAU



a

FIG.33



b

LES PAPIERS CANSON FRANCE

La vitesse d'écoulement du réactif et celle du déroulement du papier sont couplées. Pour éviter tout excès de réactif, on les fait tendre manuellement vers zéro au voisinage de l'équivalence, ceci permet d'introduire dans la cellule un nouvel échantillon sans nettoyage intermédiaire ni destruction de réactif excédentaire.

On étalonne avec de l'acétate de sodium trihydraté, conservé à pression atmosphérique sur chlorure de calcium.

(2) Mode opératoire :

Le méthanol est un excellent solvant de l'acétamide. Il est distillé sur magnésium activé à l'iode et introduit dans la cellule préalablement séchée. Les traces d'eau restantes sont neutralisées par le réactif de Fischer et on introduit aussitôt l'échantillon acétamide (de 3 à 6 g.). La courbe potentiométrique est alors enregistrée.

Si l'allure idéale est celle de la (fig. 33a), la (fig. 33b) représente quelques exemples réels.

Ce dosage nécessite une certaine habitude et nous croyons utile de faire la remarque suivante :

- Pour cette réaction le système de vitesse asservi à la pente de la courbe n'est pas utilisable, car la vitesse d'introduction du réactif au départ est trop élevée par rapport à celle de la réaction, ce qui introduit de sérieuses fluctuations sur la courbe qui devient illisible.

C'est pourquoi, le débit de réactif est maintenu assez élevé jusqu'au moment où se dessine un "bruit de fond". On diminue alors manuellement le débit de façon à "amortir" au maximum ce bruit de fond. Ceci nécessite une surveillance qui permet d'ailleurs d'arrêter l'introduction de réactif à l'équivalence, donc d'opérer en série (fig. 33b). Pour être sûr de l'équivalence on attend quelques minutes après chaque dosage pour vérifier que le potentiel garde sa valeur finale.

L'étalonnage préalable permet de lire directement la quantité d'eau sur l'abscisse et des formules simples donnent ensuite le résultat en g/k mole/k et mole/mole.

g d'eau/kg d'acétamide

Hydratation de l'acétamide à température ambiante

Dosage de l'eau

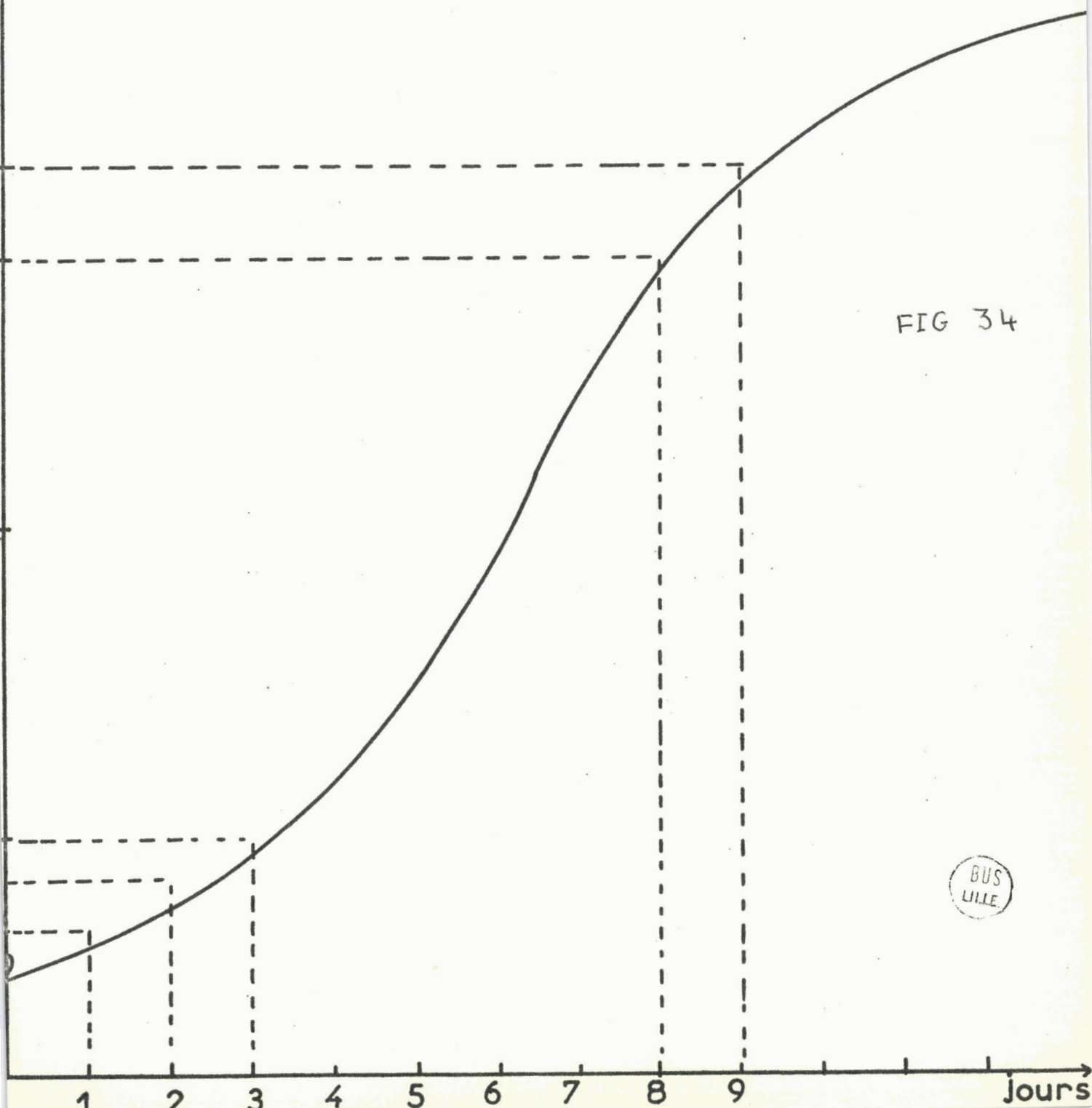


FIG 34

BUS
LILLE

g d'eau/kg d'acétamide

Séchage de l'acétamide sous vide

Dosage de l'eau

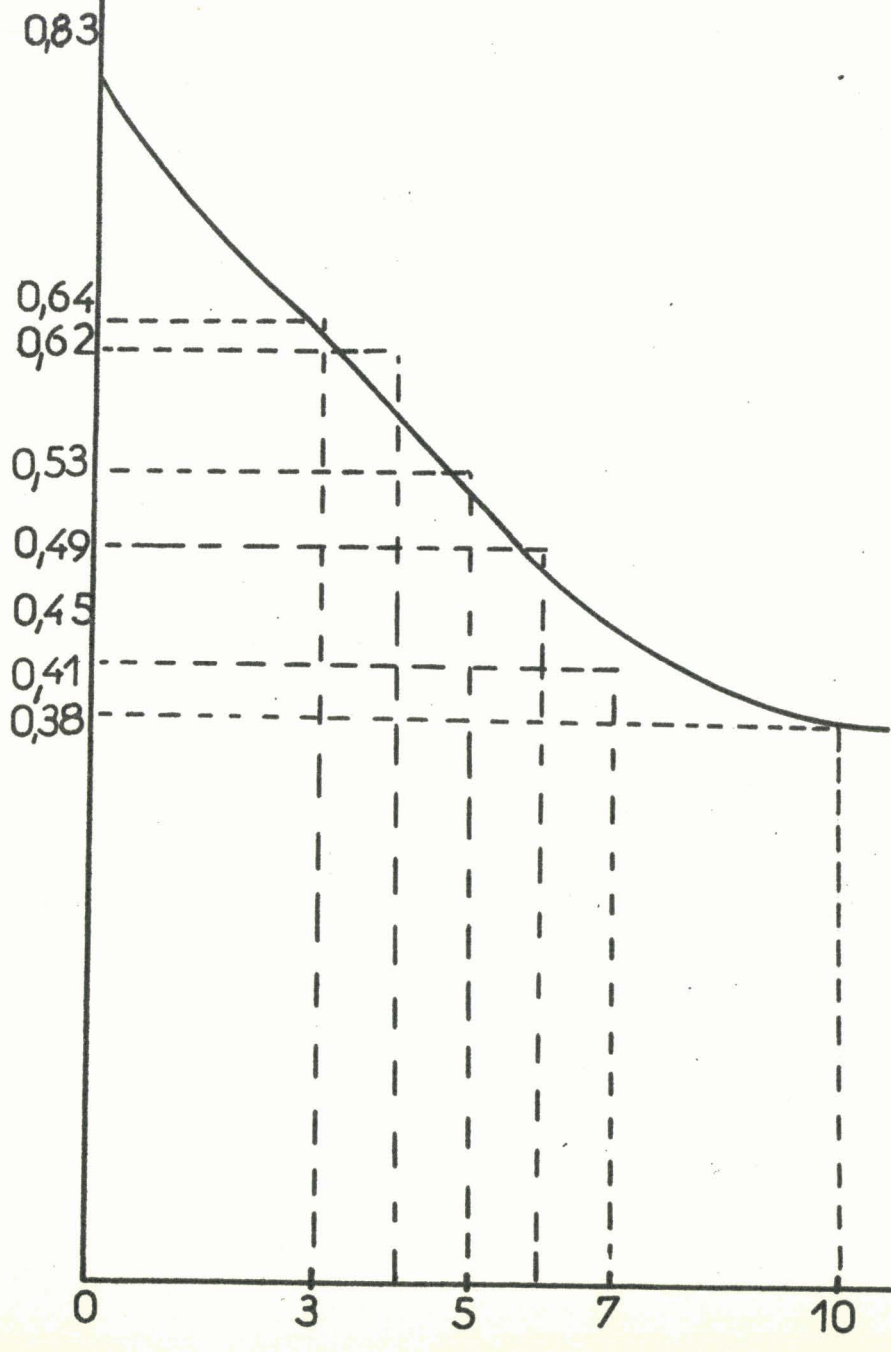


FIG 35



Pour chaque amoule on prélève deux échantillons dosés séparément ce qui permet d'apprécier l'incertitude sur les mesures. Celle-ci en général inférieure à 5 %.

Chaque fois que l'on remplit la burette, on refait un étalonnage. Cette précaution est utile par temps humide. La diffusion d'eau à travers les parties souples en PCV entre burette et réserve n'étant pas négligeable.

C. Résultats : -

1) - Hydratation à température ambiante et efficacité du séchage préliminaire : Le produit commercial pur contient en général à l'ouverture du flacon entre 0,8 et 1 g H₂O par Kg d'acétamide, soit 2,69 à 3,26.10⁻³ mole H₂O par mole d'acétamide.

Une masse d'une centaine de grammes est mise en contact avec un tube portant un ballon avec de l'eau. De temps en temps le contenu du ballon est agité, malgré cela le solide n'est pas bien homogène ce qui se traduit par une marge d'erreur plus grande que d'habitude. Les résultats sont traduits par la courbe de la fig.34, qui montre une prise d'eau assez rapide. La solution a probablement une forte tension superficielle ce qui fait que le liquide adhère au cristal et le protège contre l'hydratation ultérieure. Ceci explique la forme de la courbe d'hydratation. La conséquence en est qu'un monocristal épais n'est mouillé qu'en surface et peut rester des semaines au contact avec l'atmosphère sans tomber en déliquescence.

La courbe de la fig.35, au contraire, montre le séchage d'un échantillon d'une centaine de grammes du même lot que pour l'essai précédent. Ce séchage a lieu sous une pression statique de 0,1 torr. en présence de P₂O₅. Les cristaux sont homogénéisés de temps en temps.

Malgré cette précaution on voit que la déshydratation est très longue et qu'après 10 jours de ce traitement la teneur de l'échantillon est encore de 0,4 g H₂O par Kg d'acétamide. En utilisant des quantités

g d eau/kg acetamide

DOSAGE DE L'EAU

TUBE 15

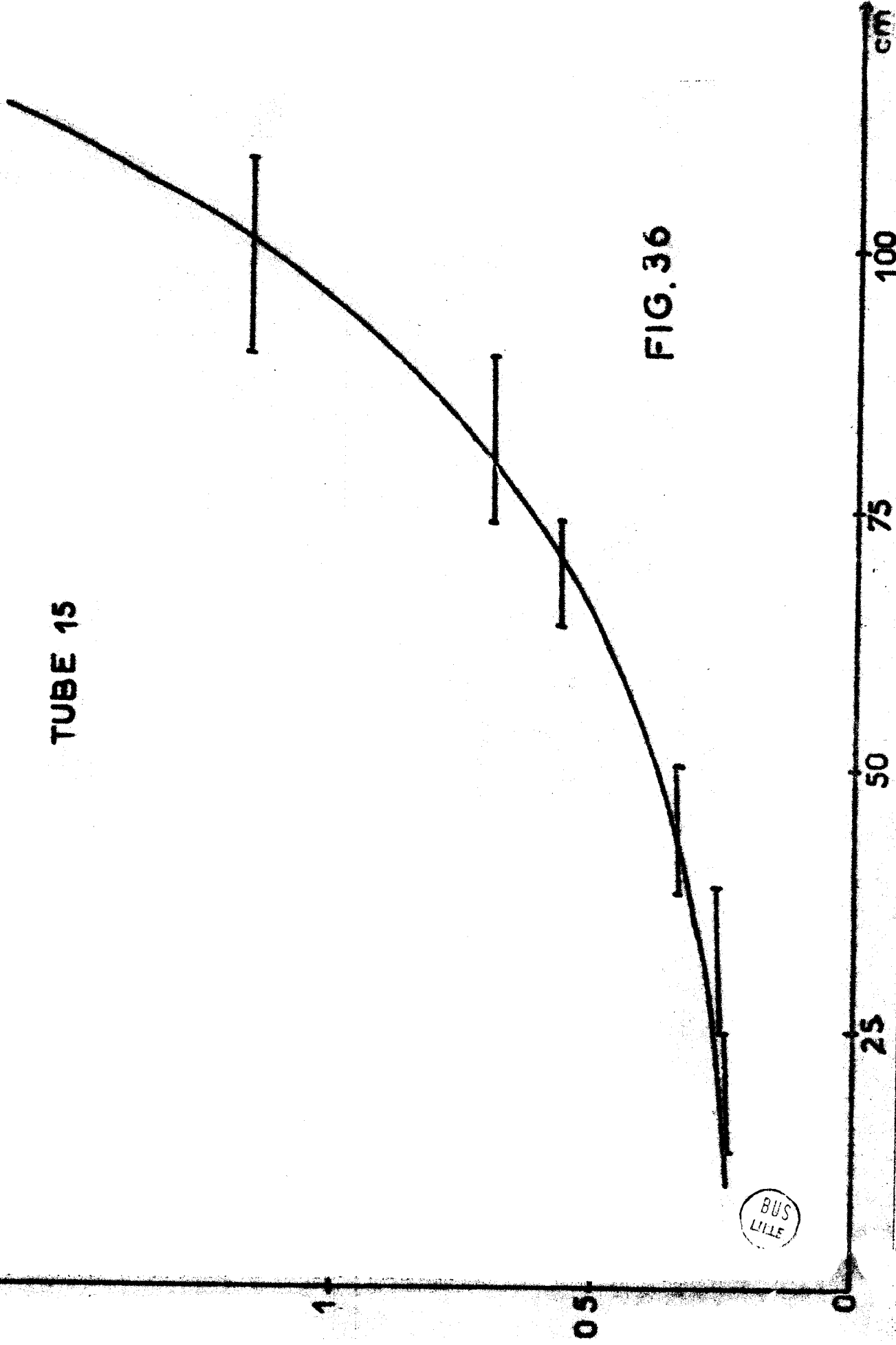


FIG. 36

BUS
LIFE

de plusieurs kilogrammes, le rendement du séchage est moins bon encore en raison du manque d'homogénéisation de l'échantillon.

Le balayage peut améliorer considérablement le séchage s'il est fait sous courant d'azote. Dans le cas contraire, même si l'élimination totale d'eau est impossible, il peut améliorer le séchage surtout avec un balayage en "cascade".

2) - Influence du balayage sur la deshydratation. Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- a. - Le balayage a une influence réelle sur la répartition de l'eau. K est inférieur à 1, la teneur en eau est relativement élevée pour les échantillons prélevés en queue de tube.
- b. - Pour des teneurs initiales relativement fortes, la séparation se fait bien même après un petit nombre de balayages, ainsi le tube 15 correspondant à 10 balayages simples donne une répartition étagée entre 0,24 g/Kg et 1,5 g/Kg entre la tête et la queue de balayage (fig.36).

Il faut remarquer que cette série de balayages correspond à un échantillon initial à 0,68 g H_2O /Kg, teneur exceptionnellement faible obtenue après séchage poussé.

Comme il s'agit de la seule expérience de dosage d'eau faite après balayage simple nous manquons de terme de comparaison pour les essais suivants faits à partir d'échantillons à teneur initiale moyenne de 0,9 g/Kg - et destinés à vérifier l'efficacité de la méthode sans passer par le séchage préalable. Un calcul graphique qui ne peut être que grossièrement approché donne dans ce cas pour les échantillons les plus purs une teneur de 0,45 g/Kg et les moins purs de 2 g/Kg.

DOSAGE DE L'EAU

— TUBE A₁ } Expérience II
- - - TUBE A₂ }

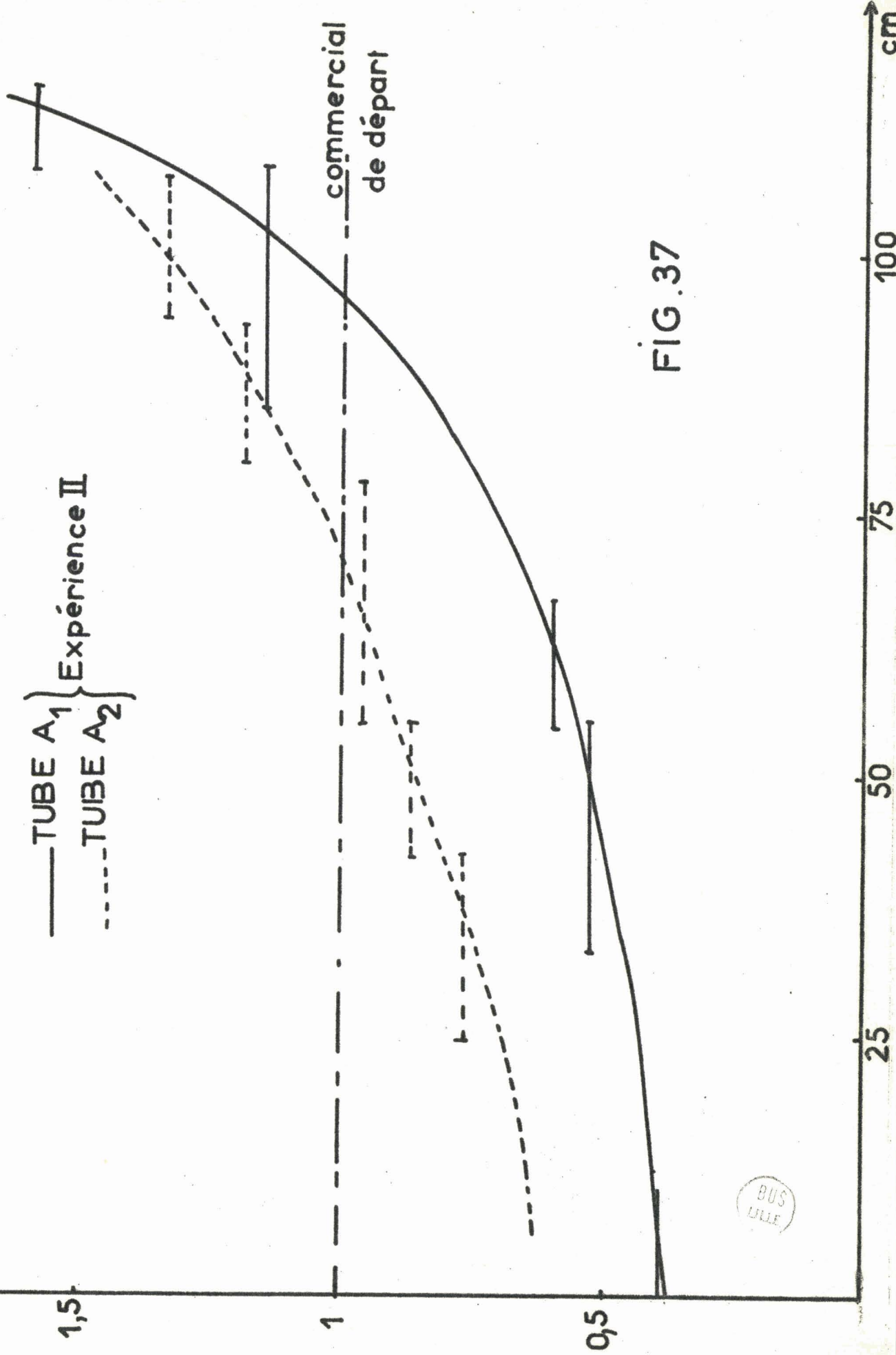


FIG. 37



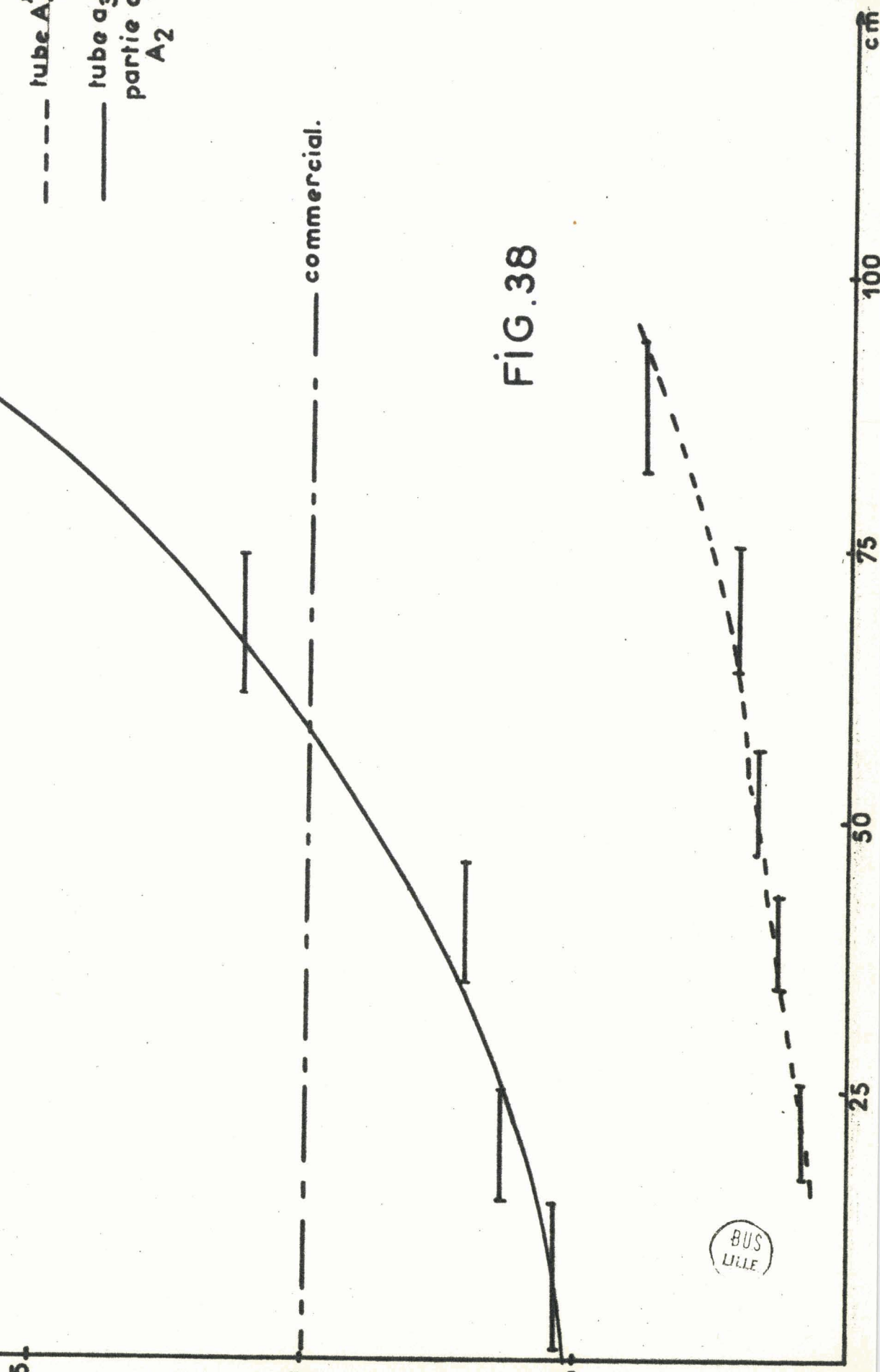
DOSAGE DE L'EAU

Tubes A_1' et a_3 partie de A_2 : EXPERIENCE III

--- tube A_1'
— tube a_3
partie de A_2

commercial.

FIG. 38



BUS LILLE

c. - Lors d'un balayage en cascade on améliore les résultats des balayages précédents. Ainsi pour les tubes A_1 et A_2 expérience II, qui sont respectivement le résultat de 7 balayages seulement sur la moitié de queue et de tête d'un tube préalablement balayé 7 fois, on voit que la fraction la plus pure ne contient plus cette fois que 0,36 g H_2O/Kg . (fig. 37).

d. - La comparaison est plus frappante encore dans le cas a_3 partie de A_2 et A'_1 . Ces tubes résultent de balayages en 3 étapes. Une première série de 6 permet la récupération de 4 fractions :

$$A'_1 - A_1 - A_2 - A_3.$$

A'_1 représentant l'extrême tête du premier balayage est volumineusement bien plus faible que les autres fractions, ce qui nécessite pour cet échantillon l'arrêt de l'expérience après la deuxième série de 6 balayages et permet aussi de considérer A_2 comme fraction médiane. Les fractions $A'_1 - A_1 - A_2 - A_3$ sont balayées chacune 6 fois - A'_1 a donné 11 secteurs, dont 1 sur 2 a servi à des dosages d'eau.

A_3 s'est brisé au cours de la deuxième série de 6 balayages, A_2 a été fractionné en 3 : $a_1 a_2 a_3$ issus de A_2 , a_3 a donné après 6 balayages, 9 parties dont 5 ont donné lieu à des dosages d'eau. La courbe correspondante est a_3 de la partie A_2 .

Les résultats obtenus avec a_3 partie de A_2 et A'_1 confirment d'une part que l'eau est impureté directe comme l'ion ammonium. L'impureté pseudo-inverse décelée par les mesures de points de fusion et les courbes électroniques n'est donc pas l'eau.

Par ailleurs A'_1 de la fig. 38, montre que la purification sans être totale peut être excellente dans le procédé en cascade puisque la teneur en eau devient 10 fois plus faible, en passant à 0,08 g/Kg d'acétamide avec un nombre restreint de balayages (2 fois 6).

Compte tenu de tous les essais reportés dans ce paragraphe, la marche à suivre pour une élimination quantitative de l'eau est la suivante : Elimination sous pression réduite, ce qui amène la teneur pour des masses de plusieurs kilogrammes à 0,7, 0,6 g d'eau par Kg en 1 ou 2 mois.

Puis balayage en 2 ou 3 étapes. Compte tenu des autres impuretés la fraction qui serait la plus intéressante à récupérer serait a_1 partie de A_2 après une vingtaine de balayages ou moins si le balayage est possible sous courant d'azote.

IV. - CONDUCTIMETRIE . -

A. Introduction .

Nous avons initialement prévu d'étudier, comme critère de pureté de l'acétamide, la constante diélectrique des différents échantillons.

Plusieurs essais sur des appareils différents ont révélé la difficulté d'une telle mesure qui nécessite une cellule spécialement calorifugée et étudiée pour éviter les pertes diélectriques. Par ailleurs presque tous les échantillons - purifiés ou commerciaux - présentent une forte conductivité, dépassant très vite pour les fractions les moins pures, les possibilités de l'appareillage.

Etant donnés ces résultats nous avons tenté de faire une étude de la pureté à partir de la conductibilité électrique de l'acétamide .

Un essai rapide a montré que l'acétate d'ammonium et à un degré moindre, l'eau augmentaient fortement la conductivité.

B. Appareillage .

Pour thermostatier la cellule de conductivité nous avons d'abord plongé l'ensemble ampoule-produit électrode dans la vapeur d'eau bouillante.

APPAREIL DE MESURES CONDUCTIMÉTRIQUES

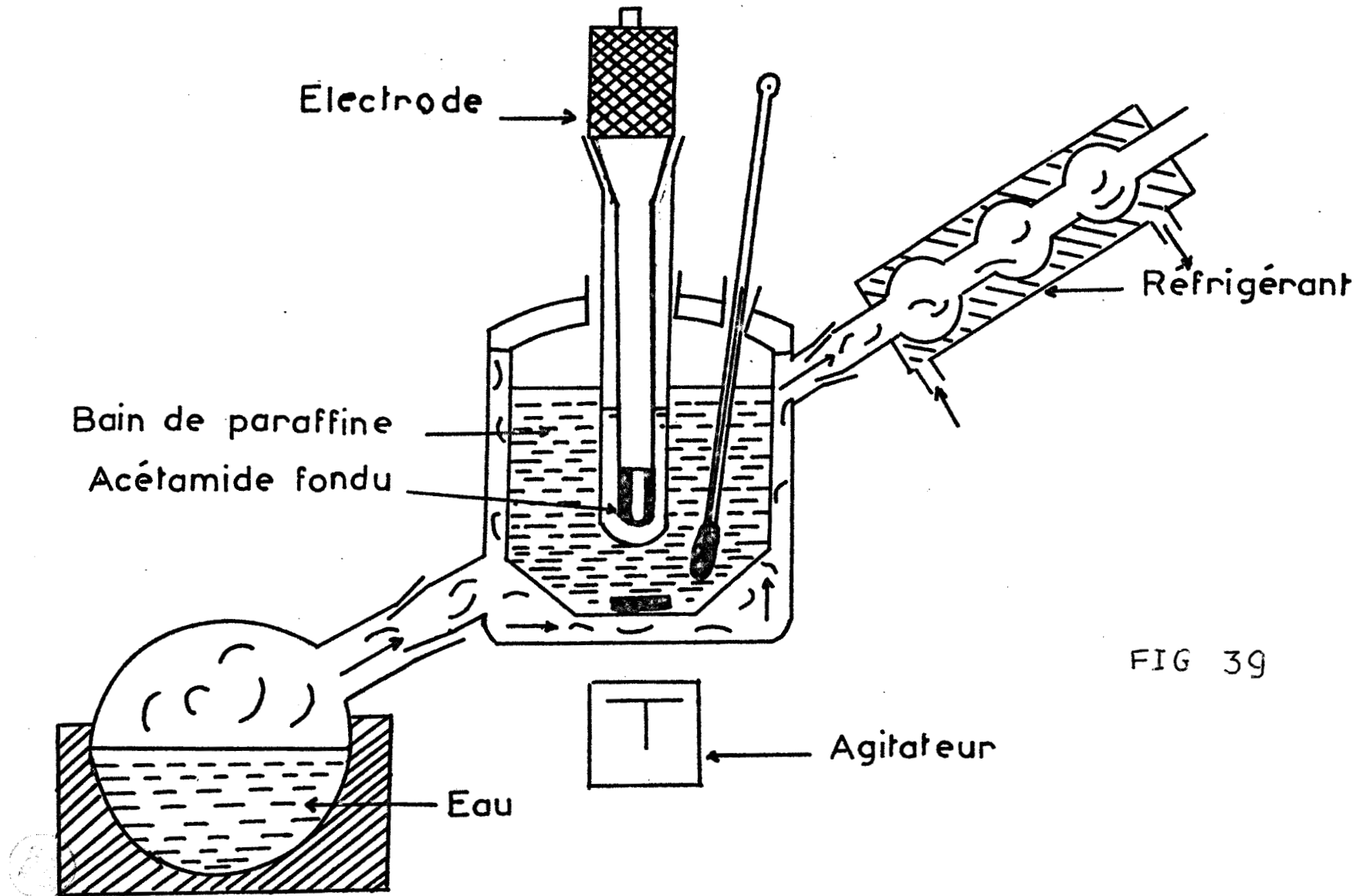


FIG 39

T a b l e a u I

T u b e III Conditions générales de purification. Balayage simple.
Acétamide commercial 5 balayages dont 2 sous vide
Vitesse 5 cm/h.

N° secteur	Position dans le tube	R ₁₂	$\frac{1}{R} \times 10^3$
1	102 à 91 cm	19,5	51,25
2	91 à 76 cm	30	33,2
3	76 à 62 cm	45,8	21,8
6	32 à 14 cm	185	5,42
7	14 à 0 cm	342,5	2,92

T u b e IV même lot que tube III . Acétamide commercial.
balayage simple . 11 balayages dont 1 sous vide
vitesse 4,5 cm/h.

N° secteur	Position dans le tube	R ₁₂	$\frac{1}{R} \times 10^3$
1	110 à 90 cm	14,7	68
2	90 à 70 cm	61,6	16
4	55 à 40 cm	370,5	2,65
5	40 à 25 cm	438,9	2,28
6	25 à 5 cm	567,6	1,76

T u b e N° 15. Conditions générales de purification.
Balayage simple sur produit commercial séché.
Lot différent des tubes III et IV.
10 passages à 6,3 cm/h.

N° secteur	Position dans le tube	R ₁₂	$\frac{1}{R} \times 10^3$
1	115 à 107 cm	8,34	120
2	107 à 90 cm	8,53	117
3	90 à 74 cm	9,47	105,5
4	74 à 64cm	373	2,68
6	60 à 50 cm	464	2,16
7	50 à 39 cm	689	1,45
8	39 à 25 cm	730	1,37
9	25 à 13 cm	791	1,26

11/15
4115

Tableau II

Tubes A₁ et A₂

Expérience I

Balayages en cascade

N = 10 N' = 10 balayages

Acétamide de départ : commercial Prolabo

Vitesse : 6,3 cm/h.

Tube A₁

N° secteur	Position dans le tube	R Ω	$\frac{1}{R} \times 10^3$
1	115 à 94 cm	56,2	17,8
3	78 à 62 cm	86,2	11,6
5	52 à 36 cm	86,7	11,5
6	36 à 20 cm	603,6	1,66
7	20 à 0 cm	676,6	1,48

Tube A₂

N° secteur	Position dans le tube	R Ω	$\frac{1}{R} \times 10^3$
1	110 à 95 cm	415,7	2,4
2	95 à 81 cm	544,9	1,94
3	84 à 72 cm	625,3	1,6
4	72 à 60 cm	651,6	1,53
6	48 à 35 cm	684,5	1,46
7	35 à 21 cm	760,7	1,31



Tableau III

Tubes A₁ et A₂

Expérience II

Balayages en cascades

Acétamide de départ : commercial

N = 6 N' = 6

Vitesse : 37,5 cm/h.

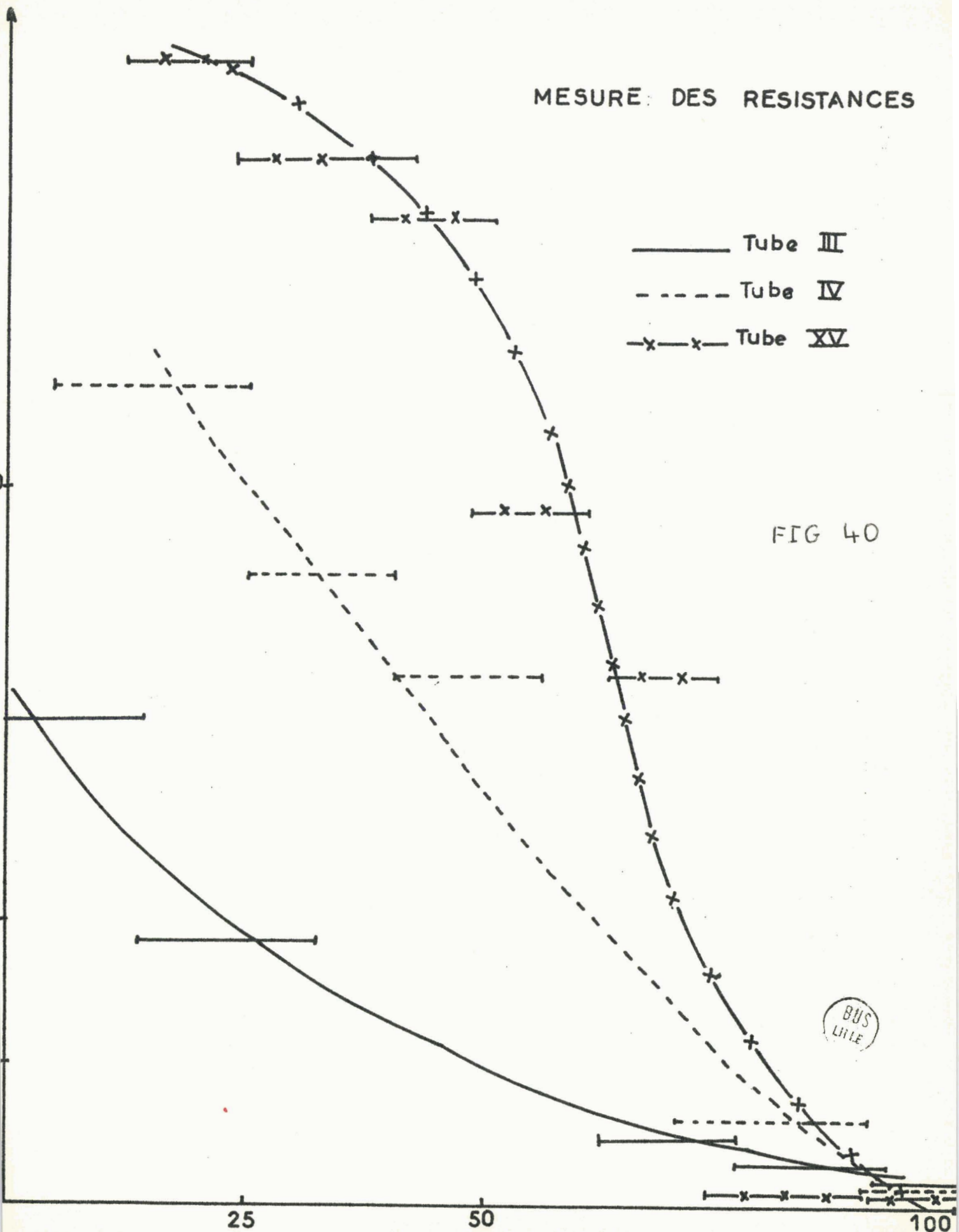
Tube A₁

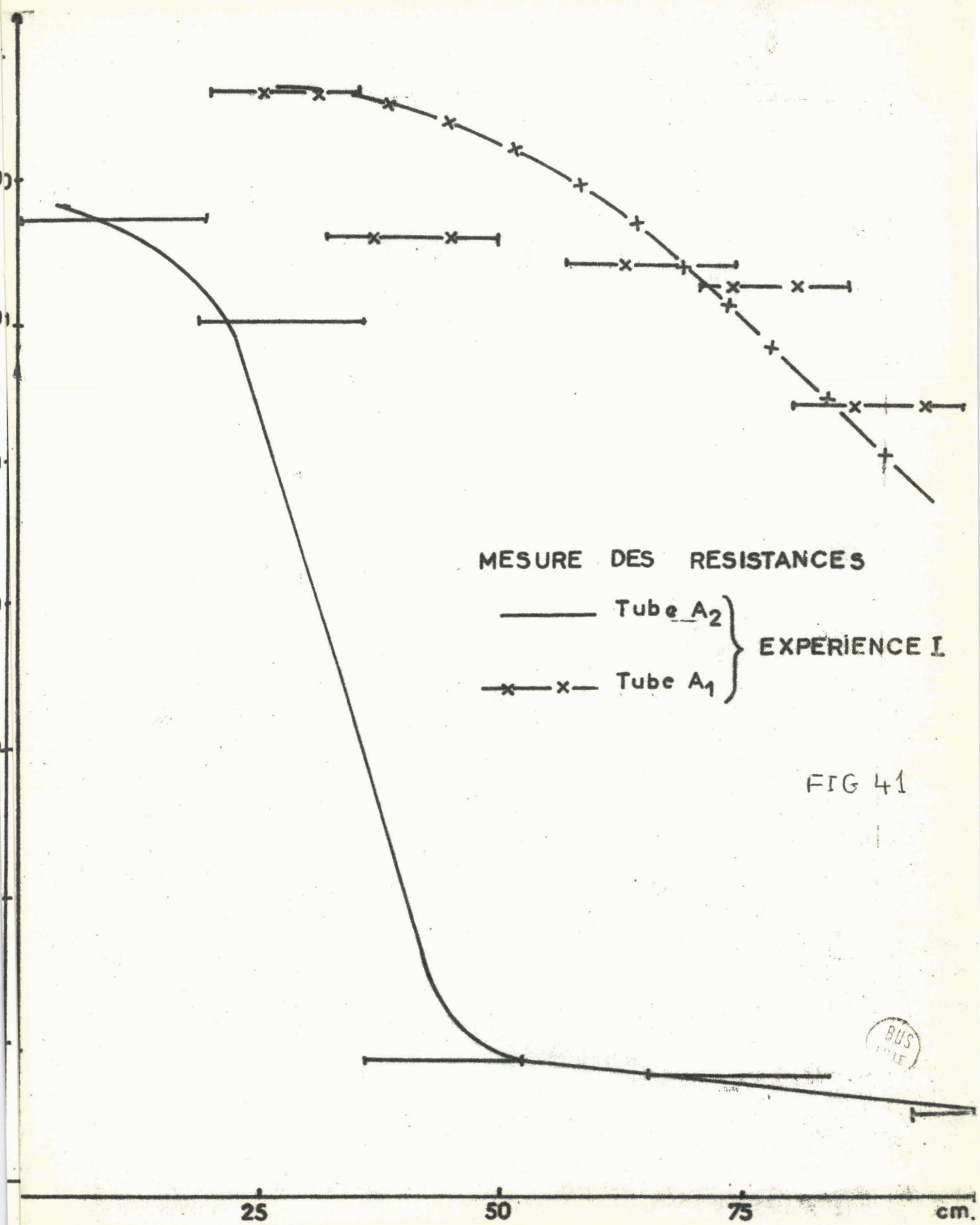
N° secteur	Position dans le tube	RΩ	$\frac{1}{R} \times 10^3$
1	115 à 107 cm	59,3	16,8
2	107 à 85 cm	69,4	14,4
5	66 à 55 cm	87,3	11,4
6	55 à 44 cm	504,7	1,98
8	33 à 20 cm	553,2	1,80

Tube A₂

N° secteur	Position dans le tube	RΩ	$\frac{1}{R} \times 10^3$
1	115 à 86 cm	36,02	27,7
3	76 à 64 cm	44	23,2
4	64 à 48 cm	45	22,2
5	48 à 37 cm	48,43	20,6
6	37 à 26 cm	57,24	18,8

MESURE DES RESISTANCES





MESURE DES RESISTANCES

————— Tube A₂ }
 — x — x — Tube A₁ } EXPERIENCE I

FIG 41

BUS FILE

MESURE DES RESISTANCES

— Tube A₂ } EXPERIENCE
— x — x — Tube A₁ } II

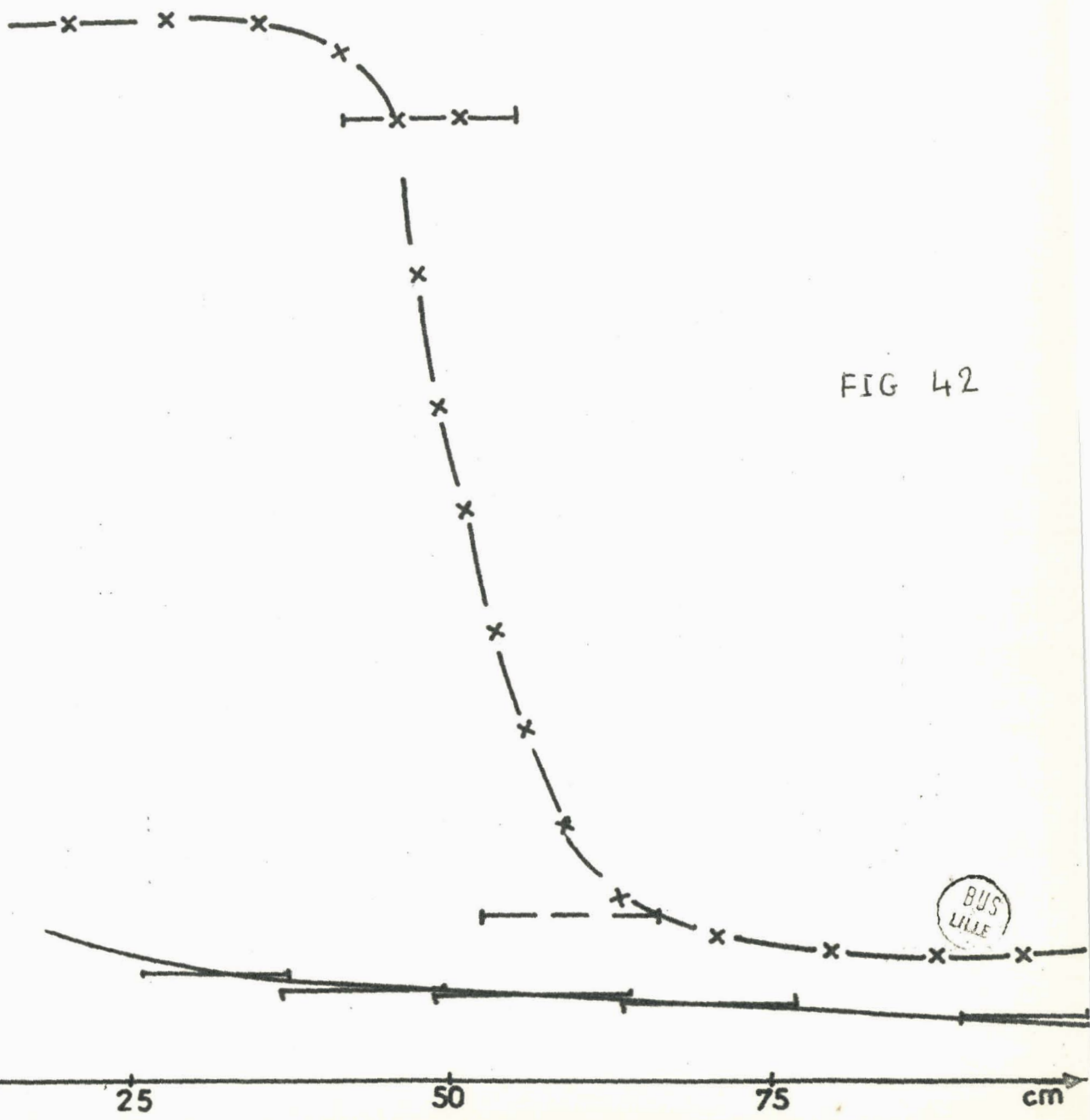


FIG 42

BUS
LILLE

Dans ce cas les pertes calorifiques sont fortes d'où une variation notable de la température (2 à 3°) et ce dispositif a dû être abandonné.

Nous avons préféré par la suite, intercaler entre l'acétamide et la source de chaleur (vapeur d'eau) un bain de paraffine (fig.39) qui permet de maintenir la température à $98,2^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$. Cette constance a été vérifiée de nombreuses fois.

L'appareil de mesure proprement dit est un conductimètre WER. Les électrodes sont en platine. La constante de la cellule est donnée par le constructeur et vérifiée avec KCl.

Les résistances mesurées varient entre quelques ohms et plusieurs centaines d'ohms. Si l'on prend soin d'attendre l'équilibre de température (15 à 20 min.) l'erreur relative sur plusieurs mesures successives ne dépasse pas 0,5 %.

Des mesures de contrôle faites avec deux appareils de même type donnent rigoureusement les mêmes valeurs à l'intérieur de la marge d'erreur.

C. Résultats .

Les résultats expérimentaux figurent dans les tableaux I, II et III, et les courbes fig.40 - 41 - 42 représentent certains d'entre eux. Ces résultats font apparaître les points suivants :

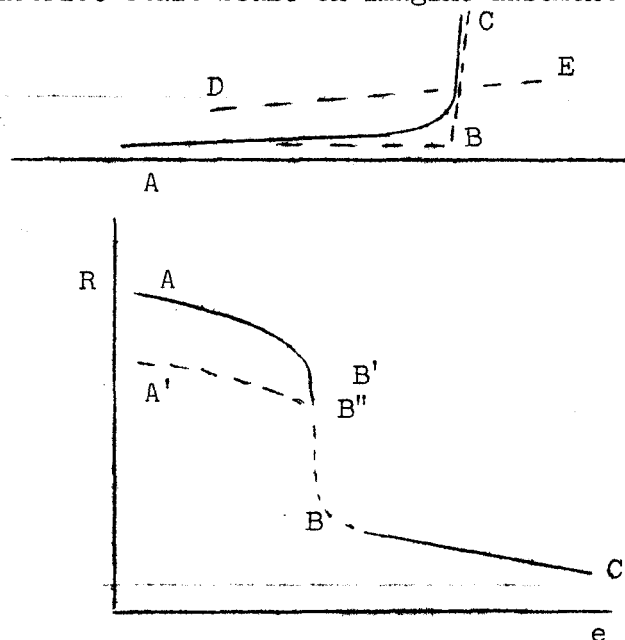
- 1). - Comme on devait s'y attendre en cas d'impureté conductrice la résistance varie de la queue de balayage à la tête. Elle augmente fortement ce qui signifie que K est $\ll 1$ pour les impuretés conductrices. (ce qui est le cas de NH_4^+ - voir les courbes de réduction fig.25 à 30 se rapportant à ces mêmes expériences).
- 2). - Dans de nombreux cas, on observe, en portant R d'une fraction en fonction de sa position dans le tube un véritable saut de la résistance qui passe de quelques ohms à quelques centaines d'ohms. Ce phénomène s'observe en particulier pour des tubes de pureté initiale moyenne, alors qu'aucune rupture importante de pente n'apparaît pour les fractions impures ou les fractions très pures.

3). - Nous n'observons pas de diminution de la valeur de la résistance vers l'extrême tête alors qu'une telle régression était sensible pour les températures de fusion et le mur du solvant. Cela signifie que l'impureté pseudo inverse n'est pas fortement conductrice.

Les paragraphes 1 et 2 conduisent à la conclusion qu'il existe au moins une impureté conductrice avec un K nettement inférieur à 1.

Nous avons pensé devoir attribuer le saut des valeurs de résistance à la chute brutale de concentration de l'impureté la plus conductrice I_1 très probablement l'acétate d'ammonium, dont la courbe de séparation aurait une allure exponentielle. Il suffit d'imaginer que la courbe suit de près les droites AB et BC pour voir que les résistances peuvent prendre d'une fraction sur l'autre des valeurs beaucoup plus élevées.

Si l'impureté très conductrice était seule on imagine aisément que l'on aurait dans le cas de la figure ci-contre l'importance du saut BB' dépendant de la position du front, c'est-à-dire de la cassure en B par rapport aux extrémités de l'échantillon de mesure et la courbe se terminant asymptotiquement en A valeur de la résistance pour l'acétamide pure, soit avec la cellule utilisée 2420 ohms.



Si l'on suppose maintenant une deuxième impureté peu conductrice I_2 son influence va se faire sentir seulement lorsque I_1 sera peu concentré, donc à partir du saut et par conséquent $B'A$ va être remplacé

par la courbe B"A'. A' étant d'autant plus éloigné de A que la séparation de cette deuxième impureté sera moins bien effectuée.

Comme les valeurs de A' sont comprises entre 700 et 1000, nous en concluons que I₂ s'élimine lentement et que la courbe de répartition de I₂ aura schématiquement l'allure DE. Comme les dosages d'eau donnaient des courbes à faible pente DE nous avons pensé que I₂ était l'eau d'autant plus qu'une addition d'eau à un échantillon d'acétamide fait varier la conductivité. Nous avons alors essayé de relier la teneur en eau et la valeur de R en construisant la courbe $1/R = f H_2O$. En réalité on n'obtient pas une courbe unique, mais approximativement un faisceau de droites, ce qui signifie soit que l'eau est accompagnée d'une impureté conductrice, c'est-à-dire $I_2 \neq H_2O$ mais qui a sensiblement le même K, (La teneur en impureté est dans ce cas proportionnelle à l'intérieur d'un échantillon à la teneur en eau) soit en raison de K identique, soit parce que l'eau provoque une hydrolyse partielle et dans ce cas, la teneur en I₂ dépend du temps de contact à chaud, donc du nombre de balayages et de leur vitesse.

Cette deuxième hypothèse est à rejeter, car c'est précisément le tube qui correspond au nombre de balayages le plus faible et à la vitesse la plus élevée qui correspond aux valeurs de $1/R$ les plus élevées donc à I₂ la plus forte.

Il est remarquable que l'extrapolation des droites peut converger avec une bonne approximation à l'abscisse 0 à l'ordonnée 0,40 qui correspond sensiblement à la valeur de $1/C$ donnée dans la littérature.

Si avec nos échantillons nous n'atteignons pas cette valeur, c'est qu'ils contiennent au moins une autre impureté conductrice.

En fait, en construisant la courbe $\frac{1}{R} = f (H_2O)$, les points expérimentaux s'alignent assez grossièrement sur une droite qui extrapolée à la valeur de l'abscisse 0 donne une valeur de $\frac{1}{R}$ un peu supérieure à la valeur théorique.

Ceci peut être dû au fait que l'impureté ~~pseudoinverse détectée~~ aussi bien par les points de fusion que par la position du mur de réduction est légèrement conductrice.

Comme nous n'avons pas réussi à faire des mesures de conductivité sur des échantillons contenant très peu d'eau, ce point n'a pas pu être confirmé.

R E S U M E E T C O N C L U S I O N

Nous avons entrepris l'étude de la purification par fusion de zone de l'acétamide à partir de quantités de l'ordre de plusieurs kilos pour en faire une préparation d'échantillons très purs pouvant être utilisés en électrochimie. Ce travail diffère donc essentiellement des études classiques de fusion de zone par l'importance des quantités mises en jeu.

Le problème nous avait été posé par des électrochimistes qui trouvaient dans leurs expériences avec l'acétamide obtenu par les procédés classiques un mur de réduction à $-1,1 \text{ V}$.

Après avoir décrit dans le chapitre I les techniques utilisées, nous exposons dans le chapitre II les observations et mesures en cours de balayage. Les premiers essais - longs et coûteux - se sont soldés par des casses fréquentes après un nombre de balayages n'excédant pas 10.

Peu à peu nous avons pu découvrir un certain nombre de facteurs de casse et modifier la technique en conséquence. Ce qui nous a permis exceptionnellement d'augmenter le nombre de balayages jusque vers 60 pour un même tube en système clos.

Sous courant de gaz vecteur le nombre de balayages successifs possibles est nettement plus faible en raison d'une adhérence inexplicquée des cristaux au verre. Sous vide dynamique la purification devient rapidement inefficace en raison de la sublimation.

La mesure de l'évolution de température en trois points en tête, milieu et queue du tube, montrent nettement que le solide écoule mieux la chaleur en tête qu'en queue signe de formation d'un monocristal dans la première partie du tube. Pour la même raison la zone fondue se rétrécit en tête et le nombre de balayages croît.

Dans le chapitre III quatre critères de pureté sont utilisés pour tester l'efficacité de la méthode. Ces critères sont étudiés après balayage multiple dans un tube ou balayage en cascade, le solide recueilli après N balayages étant fractionné en plusieurs tubes de diamètre plus faible pour être soumis à N' balayages et ainsi de suite - et les résultats sont comparés avec ceux des balayages sur un seul tube.

Les critères utilisés sont :

- . Le point de fusion.
- . La courbe intensité potentiel côté réduction.
- ; Le dosage de l'eau.
- . La conductivité électrique.

Toutes les mesures sont d'accord pour dire que l'acétamide contient au moins une impureté directe conductrice et que le K correspondant est nettement différent de 1, donc que cette impureté s'élimine rapidement.

Le point de fusion, et le potentiel de réduction présentent un maximum si on porte leurs valeurs en fonction de la distance du prélèvement de l'origine.

Ce maximum indique que le produit le plus pur se situe environ dans le premier tiers du tube en accord avec l'observation visuelle du monocristal.

Il permet de fixer le mur de réduction de l'acétamide solvant à -1,3 v.

A signaler que pour les échantillons les plus purs, il est facile de faire cristalliser la variété metastable de température de fusion 69°.

Les courbes de dosage de l'eau montrent que l'eau est une impureté directe et s'élimine assez rapidement en particulier si l'on effectue la fusion de zone en cascade. Les mesures conductimétriques accusent l'existence de deux impuretés conductrices avec un ordre de grandeur bien différent. L'une est certainement l'ion ammonium, l'autre pourrait être l'eau, mais la courbe $1/R = f(\text{teneur en eau})$ donne plusieurs droites suivant les échantillons étudiés et nous avons attribué l'existence de ce faisceau de droites à une impureté autre que l'eau, légèrement conductrice et de K voisin de celui de l'eau.

Il est remarquable que l'extrapolation du faisceau de droites converge au point correspondant à la conductivité de l'acétamide pure.

. - B I B L I O G R A P H I E . -

- (1) P.VAST. D.E.S. Faculté des Sciences Lille (1963).
- (2) PFANN. "Zone melting" ed. John Wiley et sons. Inc. New York (1958).
- (3) WOLF.H.C. et DEUTSCH.P.H. Naturwiss (1954) t.41. p.425.
- (4) WOLF.H.C. Z.Physik. (1954). 139. 318.
- (5) CHRISTIAN. J.Chem.Education. (1956) 33 - 32.
- (6) RÖCK.H. Naturwiss. (1956). 43. 81.
- (7) DEVRAINNE. P. Thèse Faculté des Sciences de Lille (1965)
(2ème sujet)
- (8) PALLAUD. Chimie Analytique (1966). 48(11).593.
- (9) RIANO AMOROS. Revista de Ciencia Aplicada (1961).548. 491.
- (10) SCHREIBER, SCHUBERT. Z.Physik.Chem. (1956). 206. 102.
- (11) PFANN. Physics Advances in reseach application (1955).
1. 423. 521.
- (12) PFANN. Zone Melting p.46 à 50.
- (13) BULLOT. Journal de Physique et Physique Appliquée.
suppl. au N°11. (1964). 25. 147A.
- (14) ANIKIN. DUGACHEVA. Vestn. Mosk.Univ. Ser.II. Khim. (1965) (2)
20. 16.
- (15) VIGDOROVICH, VOL'PYAN. Izv. Akad.Nauk. SSSR (Metally) (1965). 1. 88.
- (16) CHAUDRON, RUMPF. Chimie Analytique (1965). (11) . 47-583.
- (17) HOFMANN. Berichte. 14. 27. 29.
- (18) CHARLOT, TREMILLON. Réactions chimiques dans les solvants et sels
fondus (p.358)
- (19) HAMILTON. Acta.Crist. (1965). 18. 866.
- (20) KÖRBER. Zeitschrift fur Physikalische Chemie A82.
48.

- (21) LANK. Zeitschrift fur Physikalische Chemie A 84. 635.
- (22) MULLER. Zeitschrift fur Physikalische Chemie A86 . 191.
- (23) CHARLOT, TREMILLON. Réactions chimiques dans les solvants et sels fondus p.358.
- (24) GUIOT. Laboratoire d'Electrochimie de Paris
(Professeur Tremillon) Communication privée.

