

Note sur un soi-disant cas de transposition dans la série grasse

Autor(en): **Demole, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **14 (1875-1877)**

Heft 77

PDF erstellt am: **21.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-258478>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

NOTE

sur un soi-disant cas de transposition dans la série
grasse

par E. DEMOLE.

Dans les rapports de la Société de chimie de Berlin (1874, p. 1172), M. F. Baumstark a observé qu'en faisant passer pendant longtemps du gaz éthylène à travers une solution alcoolique d'iode, renfermant de l'iode en excès, chauffée vers 65°, il se forme indépendamment du iodure d'éthylène, un corps C⁴H⁹JO que l'on peut isoler par l'eau, qui est liquide, distillable presque sans décomposition à 155°, renfermant de l'iode et doué d'une odeur très caractéristique. Il propose pour la constitution de ce corps, la formule

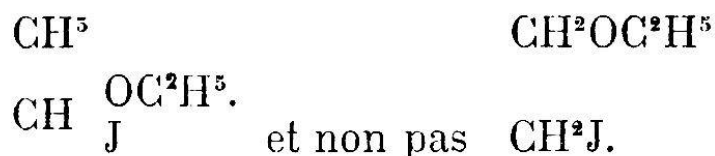
CH⁵ Iodéthylène d'Ethylidène.

CH $\frac{OC^2H^5}{J}$.

Ce composé se forme, d'après l'auteur, par l'action de l'alcool sur le iodure d'éthylène.

Il est, pour le moins, très intéressant qu'à une aussi basse température que 65°, l'iodure d'éthylène donne par l'alcool un dérivé de l'éthylidène et surtout d'une manière aussi nette. Il m'a semblé qu'une transformation effectuée à une température aussi basse et dans des conditions aussi normales, devait être étudiée avec soin, car son étude

pouvait jeter du jour sur d'autres transformations analogues. Mais avant tout, il m'a paru nécessaire d'établir plus sûrement encore que le composé C^4H^9JO est bien en réalité un dérivé de l'éthylidène et non pas de l'éthylène; qu'il est bien :



Le corps lui-même a tout d'abord été préparé en assez grande quantité (70 gr.) pour pouvoir vérifier les propriétés que lui assigne M. Baumstark, et ces propriétés sont tout à fait exactes. Son point d'ébullition s'est fixé à 154° - 155° (Baumstark 155°).

Les analyses ont fourni :

	Expérience.	Théorie.
C	23.65 — 23.67 .	24
H	4.83 — 4.87	4.50
J	63.10	63.50

Il est fort peu soluble dans l'eau et inaltérable par la solution aqueuse de KOH.

Les expériences que l'auteur, M. Baumstark, a entreprises sur ce composé, sont les suivantes :

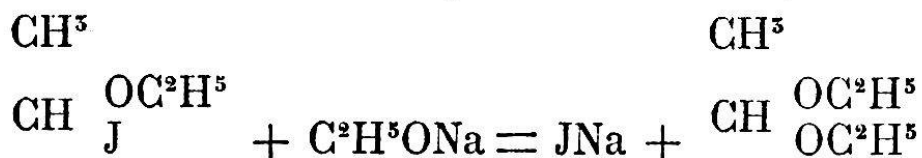
La potasse en solution aqueuse à 150° en tube fermé, n'altère pas ce corps.

L'amalgame de sodium paraît être sans action sur lui.

L'éthylate de soude, C^2H^5ONa , à 150° en tubes fermés, décompose ce corps et l'on retrouve outre de l'aldéhyde et de l'éther, un liquide bouillant vers 95° - 105° , que l'auteur considère comme l'acétal.

C'est cette dernière réaction qui conduit M. Baumstark à admettre que ce composé :

C^4H^9JO dérive de l'éthylidène



Nous nous trouvons donc en présence de deux réactions : la première dans laquelle l'iodure d'éthylène, à la basse température de 65° , subit par l'alcool une transposition (selon M. Baumstark); la seconde dans laquelle ce produit formé, C^4H^9JO à la température de 150° et en tube fermé, traité par un réactif aussi énergique que l'éthylate de soude, ne subit pas de transposition (toujours d'après M. Baumstark), mais donne simplement par substitution, de l'acétal.

Et de fait, l'auteur ne donne aucune preuve qu'il y a eu transposition dans la première réaction et qu'il n'y en a pas eu dans la seconde, en sorte que cette formation d'acétal ne peut nous conduire à aucun résultat certain pour la constitution du corps en question. Ces considérations m'ont engagé à éclaircir la constitution de C^4H^9JO par synthèse.

Je suis parti de la supposition que le corps renfermait de l'éthylène et j'ai fait mon possible pour opérer la préparation des corps par lesquels j'ai dû passer à une température aussi basse que possible, de façon à éloigner toute chance de transposition.

En attaquant le glycol par le sodium, Wurtz (Annales de chimie, 1859, t. L, page 429) arrive aux deux corps glycol sodé et disodé.

L'iodure d'éthyle en agissant sur ce mélange, donne également naissance à un mélange de glycol monéthylique et diéthylique. Ce dernier est le seul que M. Wurtz se soit attaché à isoler (il bout à 123°), mais il n'a pas pu purifier ni étudier le glycol monéthylique, ayant opéré sur de trop petites quantités de glycol (18 gr.).

Je suis parti de 180 gr. de glycol (préparé d'après ma méthode), parfaitement pur, bouillant à 194°-196°.

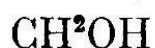
Cette quantité a été traitée en petites opérations, par du sodium en quantité théorique (2 mol glycol pour 1 mol Na²) en laissant toutefois une petite portion de glycol non altéré. La masse blanche a été additionnée de C²H³J dans le rapport voulu, et chauffée doucement au-dessous de 100° pendant 3 heures, avec réfrigérant montant, puis distillée au bain de sable et enfin le liquide obtenu, purifié par distillation fractionnée. On retrouve généralement un peu de iodure d'éthyle au-dessous de 100° et un peu de glycol au-dessus de 170°. Entre ces deux points, on a facilement isolé deux combinaisons.

La première est celle que M. Wurtz a déjà décrite, qui bout vers 123°-124° (glycol diéthylique), la seconde, qui bout à 134° (non corr.) à 721,5^{mm}. Les analyses de ce dernier corps et sa densité de vapeur ont conduit à la formule : C⁴H¹⁰O².

	Expérience.	Théorie.
C	53.39 — 53.13	53.42
H	11.13 — 10.91	11.11

La densité de vapeur H=2 a été trouvée de 87,5, tandis que le poids moléc. est 90. — La densité à 13° est de 0,926.

Ce corps est donc le *Monéthylglycol*.



Liquide passablement soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool et presque sans odeur. Il est attaqué par C²H³OCl avec formation d'un éther acétique d'odeur agréable. J'ai cherché à remplacer dans ce composé (OH), par J et pour cela j'ai fait usage de PJ³ comme préférable à HJ, en ce qu'il réagit à une température déjà très basse.

Le glycol monéthylique a été introduit par petites portions dans un ballon, dans lequel on avait préparé par addition PJ^5 sans excès. On a eu soin de refroidir constamment, dès que la réaction paraissait s'activer; lorsqu'elle a été achevée on a repris par l'eau et la soude, puis distillé; dans le distillat on a séparé une huile lourde, insoluble dans l'eau et indécomposable par les alcalis; elle a été lavée et séchée sur Ca Cl^2 , puis distillée. On recueille tout d'abord un peu de $\text{C}^2\text{H}^5\text{J}$ (probablement formé en vertu d'une réaction inverse), puis un liquide bouillant, après plusieurs rectifications à 154° - 155° . Les analyses ont conduit à la formule $\text{C}^4\text{H}^9\text{IO}$.

Expérience.	Théorie.
C 24	24
H 4,48	4,50
I 63,44	63,50

Ce corps est insoluble dans l'eau et inaltéré par les alcalis, même à chaud. Il a donc identiquement la même formule, les mêmes propriétés que le composé de M. Baumstark, c'est-à-dire que ces deux composés sont identiques. Dès lors sa constitution est la suivante: CH^2I



Il dérive de l'éthylène et non pas de l'éthylidène, et l'on peut donc dire qu'à la température de 65° le iodure d'éthylène se décompose par l'alcool en $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{matrix} \text{I} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{matrix} + \text{HI}$, mais qu'il n'y a pas de transposition et que ce composé est simplement: CH^2I
 $\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$. Iodéthylène d'éthylène.

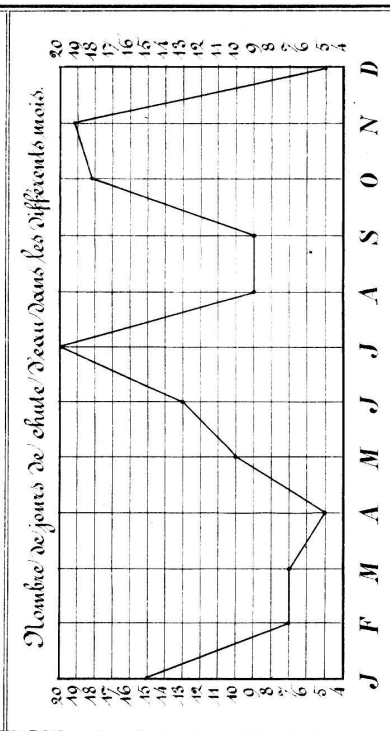
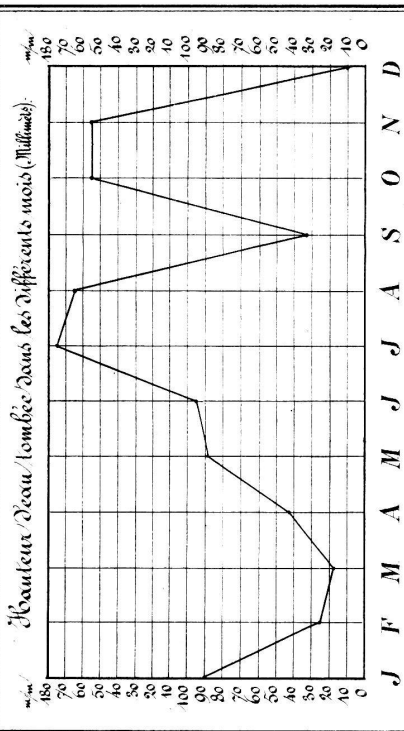
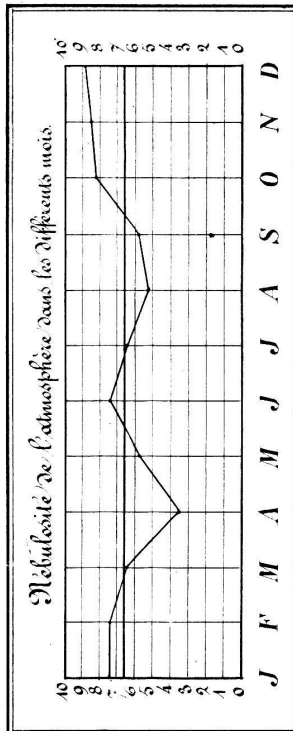
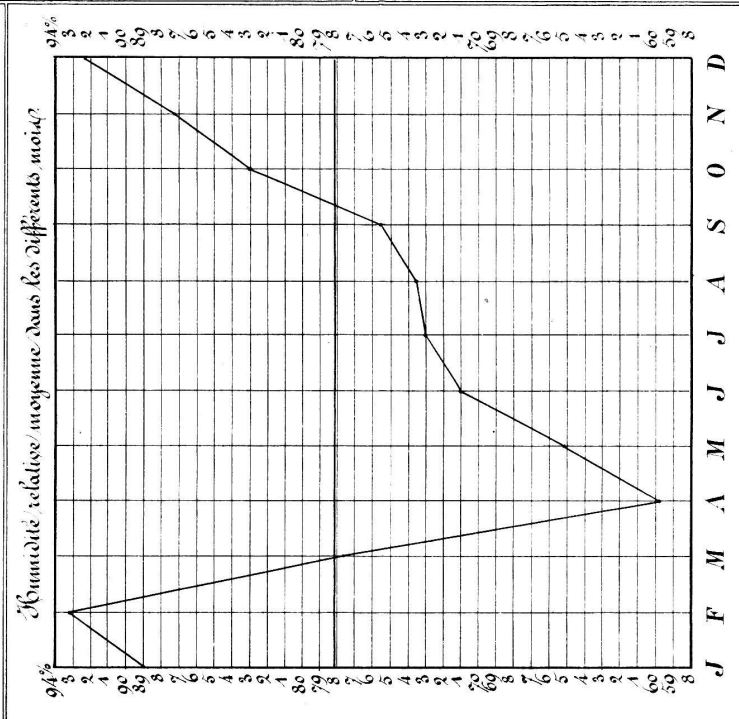
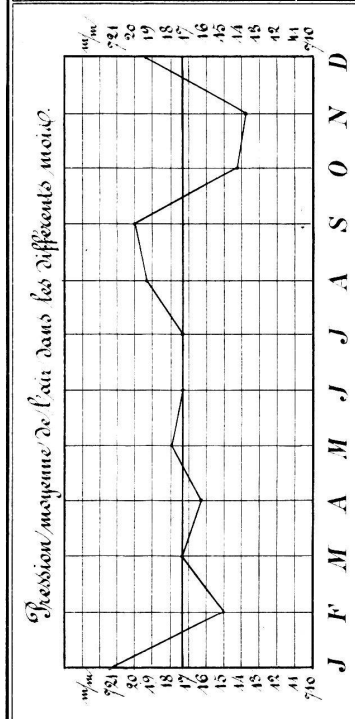
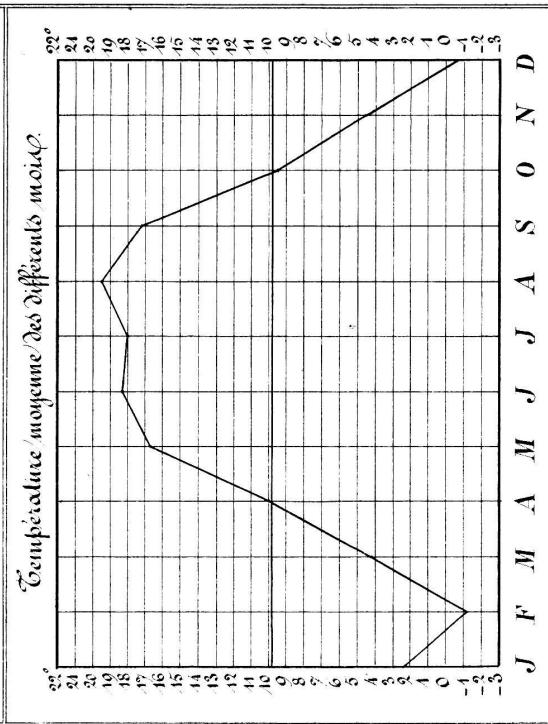
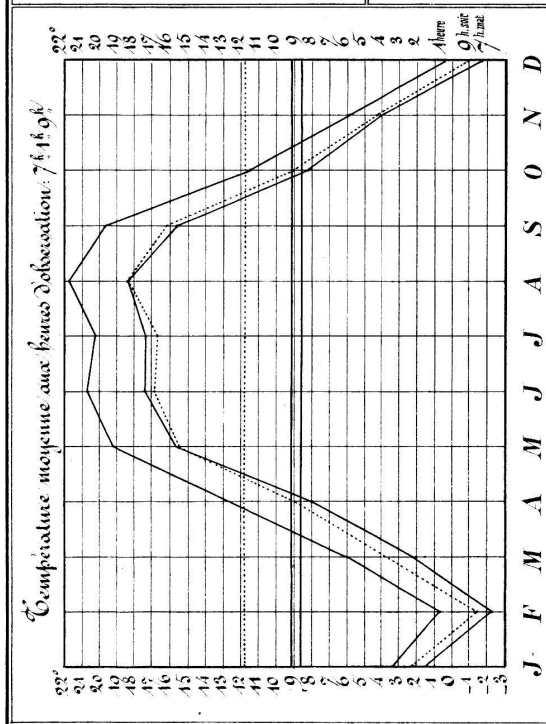
Vevey, mai 1876.



Année 1875.													Observateur : M. Hirzel, directeur.					
MOIS	Thermomètre centigrade.		Baromètre à 0° en millimètres.		MOYENNE	Humidité relative.			MOYENNE	NÉBULOSITÉ DE 0 à 10	VENT DOMINANT	DIRECTION moyenne des vents.	Fréquence du vent p ^r %	HAUTEUR d'eau en millimètres.	NOMBRE de jours de chute d'eau.	Hauteur moyen, ou pour un jour de chute d'eau.		
	7 h.	1 h.	9 h.	7 h.		1 h.	9 h.	7 h.									1 h.	9 h.
JANVIER	+ 1,37	+ 3,24	+ 2,27	721,45	721,12	721,24	721,17	90,23	85,40	88,19	87,94	7,41	N. E. 54	N. 69° E.	35,7	89,2	15	5,95
FÉVRIER	- 2,77	+ 0,76	- 1,48	745,22	745,11	745,00	745,11	95,71	90,25	93,41	93,12	7,44	N. E. 55	N. 43° E.	45,2	23,8	7	3,40
MARS	+ 2,19	+ 6,17	+ 3,98	717,28	717,40	717,97	717,55	85,10	71,00	70,00	77,70	6,60	N. E. 52	N. 47° E.	44,3	17,5	7	2,50
AVRIL	8,16	12,54	9,35	716,67	716,08	716,22	716,32	68,30	52,40	58,70	59,80	3,60	N. E. 59	N. 56° E.	48,0	42,3	5	8,46
MAI	15,74	19,08	15,65	718,34	717,73	718,03	718,03	69,90	57,00	65,20	64,03	5,80	N. E. 52	N. 71° E.	38,0	89,0	10	8,90
JUIN	17,26	20,79	16,87	717,77	717,21	717,58	717,52	75,70	63,30	73,80	70,93	7,50	N. E. 20	E. 14° S.	10,3	97,4	13	7,49
JUILLET	17,31	20,09	16,58	717,51	717,20	717,61	717,44	75,80	66,60	76,30	72,90	6,64	N. E. 30	E. 26° S.	23,4	175,0	20	8,75
AOUT	18,35	21,85	18,47	719,53	719,20	719,37	719,37	79,10	66,00	75,00	73,37	5,16	N. E. 42	N. 89° E.	36,7	164,0	9	18,22
SEPTEMBRE	15,63	19,71	16,08	720,07	719,80	720,14	720,00	83,10	67,10	76,60	75,60	5,80	N. E. 48	N. 82° E.	32,3	32,2	9	3,58
OCTOBRE	8,10	11,33	8,78	714,56	713,90	714,19	714,22	86,27	76,67	85,77	82,90	8,20	N. E. 47	N. 44° E.	30,5	163,3	18	9,07
NOVEMBRE	3,79	5,70	4,11	714,05	713,74	714,04	713,94	88,80	84,23	88,47	87,17	8,45	S. W. 31	S. 11° O.	9,4	163,2	19	8,59
DÉCEMBRE	- 1,79	+ 0,46	- 0,98	719,15	719,12	719,72	719,33	94,80	90,10	92,20	92,20	7,86	N. E. 46	N. 64° E.	53,8	8,5	5	1,70
ANNÉE	8,61	11,81	9,14	717,61	717,30	717,59	717,50	82,77	72,54	79,22	78,14	6,71	N. E. 46,5	N. 63° E.	30,7%	1065,4	137	7,78

(Tableau 2).

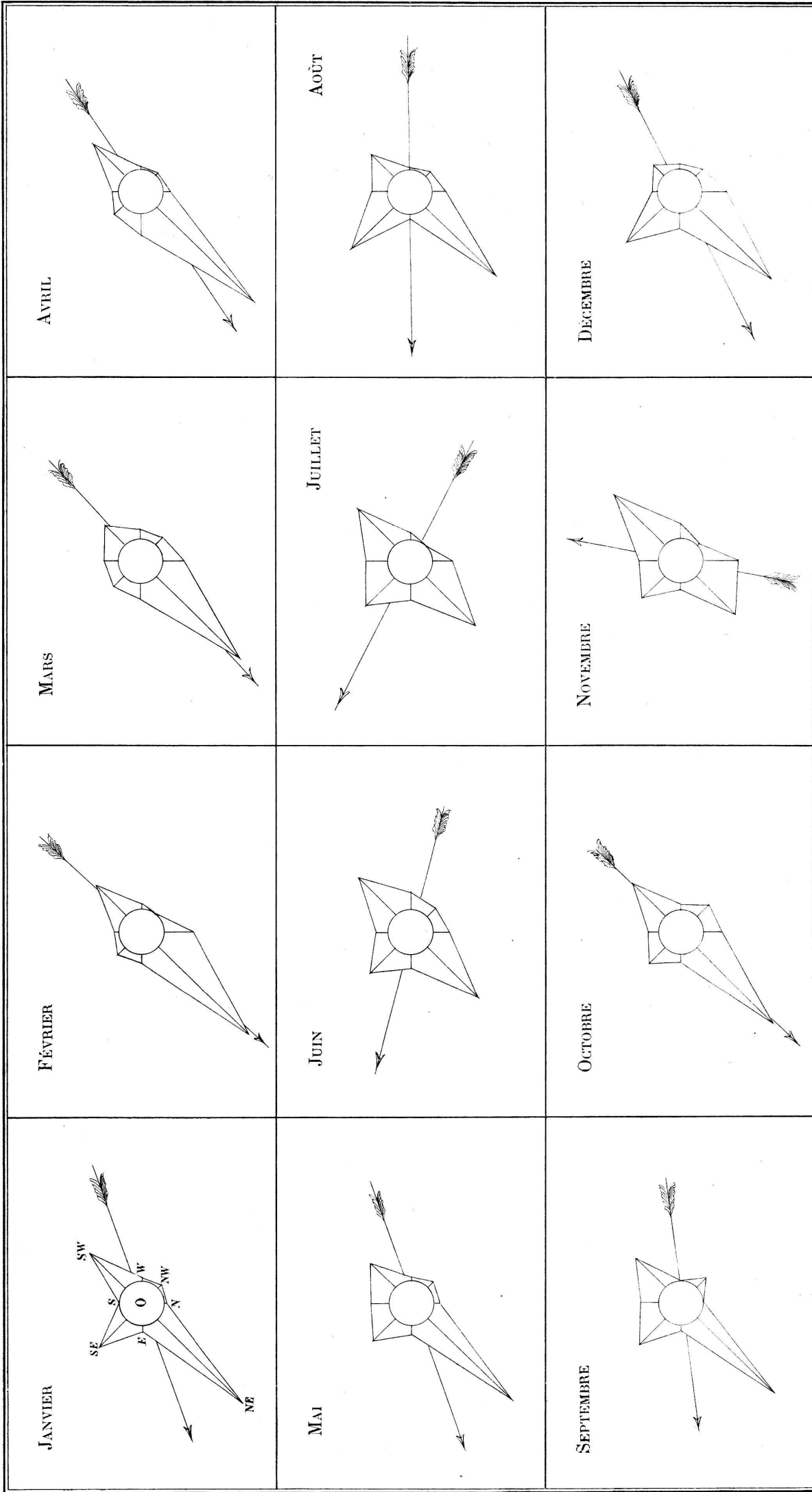
Résumé graphique des observations météorologiques faites à Lausanne en 1875.



Impr. chez Courcier, Lausanne.

Dressé par J. MARGUET.

Fréquence et direction moyenne du vent dans les différents mois.



Après avoir comparé les roses, on a vu que les roses ont été tracées au portait normalment, à partir de la circonférence. C'est dans le sens des aiguilles d'une montre, des longueurs proportionnelles à leur fréquence dans le mois, puis l'on a joint par des droites les extrémités de ces normales. NB.—Les flèches indiquent la direction moyenne du vent pendant le mois.

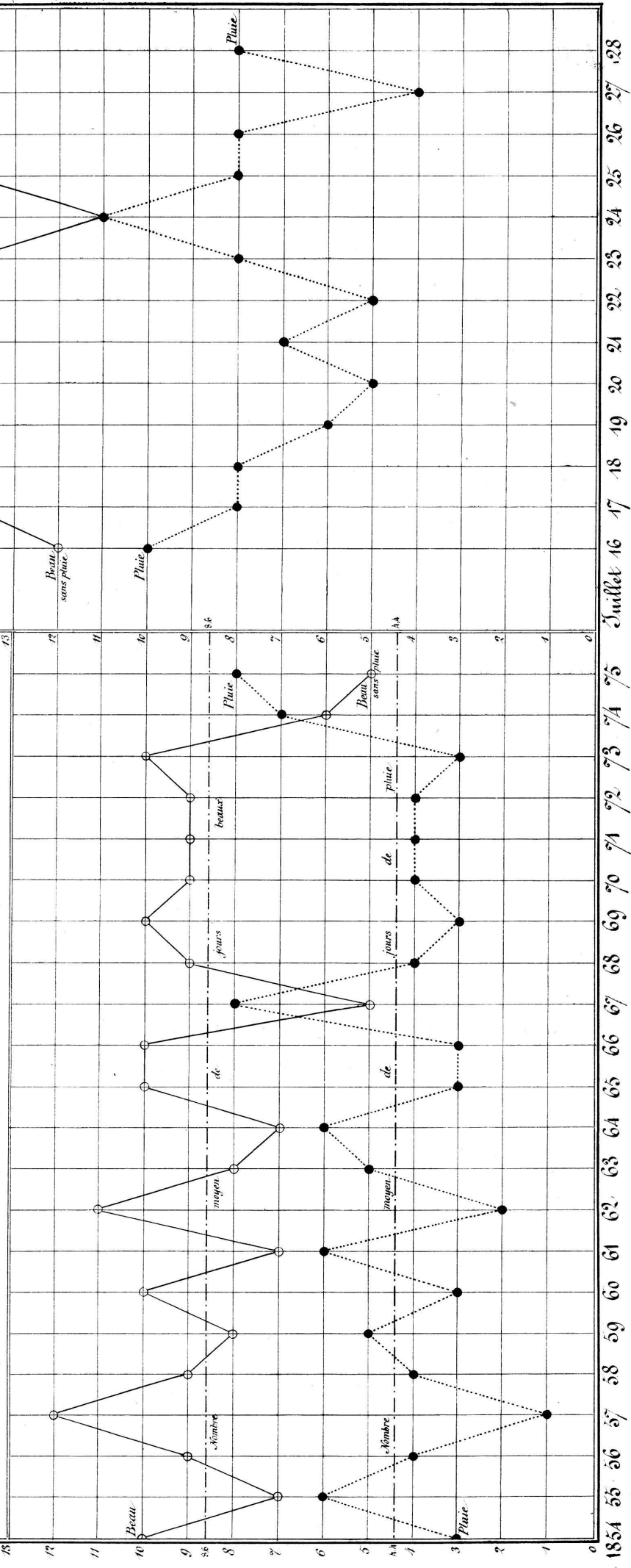
J.F. MARGUET. — Mai 1876.

Nombre de fois qu'il a plu ou fait beau pendant chacune des années de la période de 22 ans (1854-1875) dans les 14 jours de juillet (du 16 au 28).
 On désigne par beau, chaque jour pendant lequel il n'a pas plu.
 Nombre de fois, dans la période de 22 ans (1854-1875), qu'il a plu ou fait beau, du 16 au 28 juillet.
 On désigne par beau, chaque jour pendant lequel il n'a pas plu.

Temps observé en 1876 pendant le Tir fédéral de Spiez.
 Juillet 1876.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28		
Beau	Beau	Beau	Beau	Beau	Beau	Beau	Beau	Beau	Pluie	Pluie	Pluie	Beau	Beau	Beau

Désignant par B le nombre de jours sans pluie et par P le nombre de jours où il a plu, le rapport $\frac{P}{B}$ a été en 1876 le même que celui obtenu dans les années 1854, 60, 65, 66 et 73.



1854 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 Juillet 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28

Temps observé pendant la période du 16 au 28 juillet.

		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
1	1854	B ₁ ¹	B ₁ ²	P ₁ ¹	B ₁ ³	B ₁ ⁴	B ₁ ⁵	B ₁ ⁶	B ₁ ⁷	B ₁ ⁸	B ₁ ⁹	P ₁ ²	P ₁ ³	B ₁ ¹⁰	B ¹⁰ : P ³ = 3,333
2	1855	P ₁ ¹	P ₁ ²	B ₁ ¹	B ₂ ²	P ₁ ³	B ₂ ³	B ₂ ⁴	B ₂ ⁵	P ₁ ⁴	P ₁ ⁵	B ₁ ⁶	B ₁ ⁷	P ₁ ⁶	7 : 6 = 1,167
3	1856	P ₂ ¹	B ₂ ¹	B ₂ ²	B ₃ ³	P ₂ ²	P ₁ ³	B ₃ ⁴	B ₃ ⁵	B ₂ ⁶	P ₂ ⁴	B ₂ ⁷	B ₂ ⁸	B ₂ ⁹	9 : 4 = 2,250
4	1857	B ₂ ¹	B ₃ ²	B ₃ ³	B ₄ ⁴	B ₂ ⁵	B ₃ ⁶	B ₄ ⁷	P ₁ ¹	B ₃ ⁸	B ₂ ⁹	B ₃ ¹⁰	B ₃ ¹¹	B ₃ ¹²	12 : 1 = 12,000
5	1858	B ₃ ¹	B ₄ ²	B ₄ ³	B ₅ ⁴	B ₃ ⁵	P ₂ ¹	B ₅ ⁶	B ₄ ⁷	P ₂ ²	B ₃ ⁸	B ₄ ⁹	P ₂ ³	P ₂ ⁴	9 : 4 = 2,250
6	1859	B ₄ ¹	B ₅ ²	B ₅ ³	B ₆ ⁴	B ₄ ⁵	P ₃ ¹	P ₁ ²	P ₂ ³	P ₃ ⁴	P ₃ ⁵	B ₅ ⁶	B ₄ ⁷	B ₄ ⁸	8 : 5 = 1,600
7	1860	B ₅ ¹	B ₆ ²	P ₂ ¹	B ₇ ³	B ₅ ⁴	B ₁ ⁵	P ₂ ²	B ₅ ⁶	P ₃ ³	B ₄ ⁷	B ₆ ⁸	B ₅ ⁹	B ₅ ¹⁰	10 : 3 = 3,333
8	1861	P ₃ ¹	B ₇ ¹	B ₆ ²	B ₈ ³	P ₃ ²	P ₄ ³	B ₆ ⁴	P ₃ ⁴	B ₄ ⁵	B ₅ ⁶	P ₂ ⁵	B ₆ ⁷	P ₃ ⁶	7 : 6 = 1,167
9	1862	P ₄ ¹	B ₈ ¹	B ₇ ²	B ₉ ³	B ₆ ⁴	B ₅ ⁵	B ₇ ⁶	B ₆ ⁷	B ₅ ⁸	B ₆ ⁹	B ₇ ¹⁰	B ₇ ¹¹	P ₄ ²	11 : 2 = 5,500
10	1863	B ₆ ¹	B ₉ ²	P ₃ ¹	B ₁₀ ³	B ₇ ⁴	B ₆ ⁵	P ₃ ²	P ₄ ³	P ₅ ⁴	B ₇ ⁶	P ₃ ⁵	B ₈ ⁷	B ₆ ⁸	8 : 5 = 1,600
11	1864	P ₅ ¹	P ₂ ²	P ₄ ³	P ₁ ⁴	B ₈ ¹	B ₇ ²	B ₈ ³	B ₇ ⁴	B ₆ ⁵	P ₄ ⁵	P ₄ ⁶	B ₉ ⁵	B ₇ ⁶	7 : 6 = 1,167
12	1865	B ₇ ¹	B ₁₀ ²	P ₅ ¹	B ₄ ³	B ₉ ⁴	P ₅ ²	B ₉ ⁵	P ₅ ³	B ₇ ⁶	B ₈ ⁷	B ₈ ⁸	B ₁₀ ⁹	B ₈ ¹⁰	10 : 3 = 3,333
13	1866	B ₈ ¹	B ₁₁ ²	B ₈ ³	P ₂ ¹	P ₄ ²	B ₈ ⁴	B ₁₀ ⁵	B ₈ ⁶	P ₆ ³	B ₉ ⁷	B ₉ ⁸	B ₁₁ ⁹	B ₉ ¹⁰	10 : 3 = 3,333
14	1867	P ₆ ¹	P ₃ ²	P ₆ ³	P ₃ ⁴	B ₁₀ ¹	B ₉ ²	B ₁₁ ³	P ₆ ⁵	P ₇ ⁶	B ₁₀ ⁴	P ₅ ⁷	B ₁₂ ⁵	P ₅ ⁸	5 : 8 = 0,625
15	1868	B ₉ ¹	P ₄ ¹	B ₉ ²	P ₄ ²	B ₁₁ ³	B ₁₀ ⁴	P ₄ ³	B ₉ ⁵	B ₈ ⁶	B ₁₁ ⁷	B ₁₀ ⁸	B ₁₃ ⁹	P ₆ ⁴	9 : 4 = 2,250
16	1869	B ₁₀ ¹	B ₁₂ ²	B ₁₀ ³	B ₁₂ ⁴	B ₁₂ ⁵	B ₁₁ ⁶	B ₁₂ ⁷	B ₁₀ ⁸	P ₈ ¹	P ₅ ²	P ₆ ³	B ₁₄ ⁹	B ₁₀ ¹⁰	10 : 3 = 3,333
17	1870	P ₇ ¹	P ₅ ²	B ₁₁ ¹	B ₁₃ ²	B ₁₃ ³	B ₁₂ ⁴	B ₁₃ ⁵	B ₁₁ ⁶	B ₉ ⁷	B ₁₂ ⁸	P ₇ ³	P ₃ ⁴	B ₄ ⁹	9 : 4 = 2,250
18	1871	B ₁₁ ¹	B ₁₃ ²	B ₁₂ ³	P ₅ ¹	B ₁₄ ⁴	B ₁₃ ⁵	B ₁₄ ⁶	P ₇ ²	P ₉ ³	P ₆ ⁴	B ₁₁ ⁷	B ₁₅ ⁸	B ₁₂ ⁹	9 : 4 = 2,250
19	1872	P ₈ ¹	P ₆ ²	P ₇ ³	B ₁₄ ¹	B ₁₅ ²	B ₁₄ ³	B ₁₅ ⁴	B ₁₂ ⁵	B ₁₀ ⁶	B ₁₃ ⁷	P ₈ ⁴	B ₁₆ ⁸	B ₁₃ ⁹	9 : 4 = 2,250
20	1873	B ₁₂ ¹	B ₁₄ ²	B ₁₄ ³	P ₆ ¹	B ₁₆ ⁴	B ₁₅ ⁵	B ₁₆ ⁶	B ₁₃ ⁷	P ₁₀ ²	B ₁₄ ⁸	B ₁₂ ⁹	P ₄ ³	B ₁₄ ¹⁰	10 : 3 = 3,333
21	1874	P ₉ ¹	P ₇ ²	B ₁₄ ¹	B ₁₅ ²	P ₅ ³	P ₆ ⁴	B ₁₇ ³	B ₁₄ ⁴	P ₁₁ ⁵	P ₇ ⁶	B ₁₃ ⁵	B ₁₇ ⁶	P ₇ ⁷	6 : 7 = 0,857
22	1875	P ₁₀ ¹	P ₈ ²	P ₈ ³	B ₁₆ ¹	B ₁₇ ²	P ₇ ⁴	P ₅ ⁵	P ₈ ⁶	B ₁₁ ³	P ₈ ⁷	B ₁₄ ⁴	B ₁₈ ⁵	P ₈ ⁸	5 : 8 = 0,625
		B ₁₂ ¹ P ₁₀ ¹	B ₁₄ ¹ P ₈ ¹	B ₁₄ ¹ P ₈ ¹	B ₁₆ ¹ P ₆ ¹	B ₁₇ ¹ P ₅ ¹	B ₁₅ ¹ P ₇ ¹	B ₁₇ ¹ P ₅ ¹	B ₁₄ ¹ P ₈ ¹	B ₁₁ ¹ P ₁₁ ¹	B ₁₄ ¹ P ₈ ¹	B ₁₄ ¹ P ₈ ¹	B ₁₈ ¹ P ₄ ¹	B ₁₄ ¹ P ₈ ¹	
	Juillet	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	

Il y a eu en moyenne, dans les 22 ans de 1854 à 1875, et dans la période du 16 au 28 juillet (13 jours) :

[Beau 8,6 jours ; pluie 4,4 jours.]

B désigne un jour sans pluie, pur ou nuageux ; P un jour où il a plu peu ou beaucoup, avec ou sans orage, de nuit ou de jour.