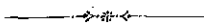


POLYMÉRISATION DE L'ÉTHYLÈNE



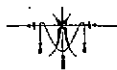
THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

MARCEL DE MONTMOLLIN

Licencié ès sciences physiques



COURTELARY
IMPRIMERIE H. STRAHM-LIENGME
1915

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport de MM. *Billeter* et *Rivier*, autorise l'impression
de la présente thèse, sans émettre d'opinion sur les propo-
sitions qui y sont contenues.

Juillet 1914.

Le Doyen,

A. JAQUEROD.

Les recherches dont les résultats sont exposés dans le présent travail, ont été faites au laboratoire de chimie de l'Université de Neuchâtel durant les années 1912 et 1913. Monsieur le Professeur Billeter m'en a proposé le sujet et en a constamment suivi et dirigé l'élaboration.

Je tiens à exprimer ici la reconnaissance que je lui garde pour l'intérêt dont il a fait preuve à mon égard à propos de mes recherches sur l'éthylène. Il me permettra d'ajouter l'expression très sincère du souvenir bienfaisant et reconnaissant que me laisseront mes années d'études scientifiques à Neuchâtel, et très spécialement les trois dernières que j'eus l'honneur de vivre à ses côtés en qualité d'assistant de son laboratoire.

Neuchâtel, Janvier 1915.

MARCEL de MONTMOLLIN.

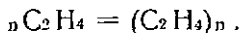
POLYMÉRISATION DE L'ÉTHYLÈNE

INTRODUCTION

On lit volontiers dans les traités de chimie organique, cette déclaration catégorique: «L'éthylène n'a pas été polymérisée¹⁾» (condensée). Cette particularité du 1^{er} terme de la série des oléfines ne manque pas d'être assez curieux, si l'on considère avec quelle facilité les termes suivants donnent naissance à des produits de polymérisation.

En réalité l'éthylène a été polymérisée et depuis longtemps, mais avec assez de peine, par des moyens compliqués et en quantité minime et sans que les produits obtenus aient été clairement identifiés.

Ce n'est guère que Ipatieff dans un travail paru alors que, depuis quelques temps déjà, nous étions occupés aux recherches qui feront l'objet de cette étude, travail dont nous aurons à reparler, qui le premier est arrivé à polymériser l'éthylène de façon à obtenir quelques kilogrammes du produit intéressant. Ce résultat lui permit sinon d'identifier les polymères à l'état de pureté, tout au moins à établir de façon indiscutable que la substance obtenue en si grande quantité était avant tout un produit d'une polymérisation de l'éthylène.



Le fait d'avoir été dépassé par le professeur russe, bien qu'enlevant une bonne part d'intérêt à notre travail, ne nous

¹⁾ Hollemann, Lehrbuch der org. Ch. (7. Aufl., Seite 127): «Äthylen kann nicht kondensiert werden».

amena pas à discontinuer nos recherches. En effet, et comme on le verra dans la suite, notre façon d'opérer est hautement plus commode, plus élégante et plus facilement réalisable que celle d'Ipatieff. En outre nous croyons pouvoir prétendre avoir franchi un bon pas de plus que ce chimiste dans la voie de l'identification et de la purification des produits de réaction. Un autre facteur enfin, qui paraissait devoir encourager la poursuite de cette étude, réside dans le caractère même du phénomène au cours duquel ces polymères sont engendrés. La différence des principes producteurs, caractérisant le mode d'opérer d'Ipatieff et le nôtre, constituait une source d'intérêt suffisante pour donner à notre travail une raison d'être.

APERÇU HISTORIQUE

Gorianeff et Butleroff¹⁾ en 1873 cherchèrent à polymériser l'éthylène, mais déclarent ne pas y être parvenus.

Losanitch et Vovischitsch²⁾ au moyen de la décharge électrique obscure transforment l'éthylène en un liquide jaune et peu mobile, d'une odeur très forte plutôt agréable et bouillant au-dessus de 200°. Ces auteurs n'étant partis que de 2 l. d'éthylène ne semblent pas avoir davantage approfondi, ni avoir soumis le peu de substance qu'ils ont sans doute obtenue à une étude bien serrée.

C'est ensuite D. Berthelot et Gaudechon³⁾ qui au moyen des rayons ultra-violetts obtinrent un polymère liquide cirieux qui exhale une odeur rance et bout (il serait probablement

¹⁾ Gorianeff et Butleroff (A. 169, 1873, p. 147).

²⁾ Losanitch et Vovischitsch (B. 30, p. 138).

³⁾ D. Berthelot et Gaudechon C. R. 150, p. 1171).

plus juste de dire: commence à bouillir) un peu au-dessus de 100°. Ces auteurs, paraissant ignorer les résultats obtenus par Losanitch et Vovischitsch, se contentent de rappeler les insuccès de Gorianeff et Butleroff.

Marc Landau¹⁾ à son tour étudie l'action photochimique des rayons ultra-violetes sur l'éthylène au point de vue analytique. Il parvient à une condensation intégrale de quelques cm³ de C₂H₄ (à une bulle non mesurable près) par une très longue exposition à la lumière d'une lampe de 500 volts. Il reconnaît, et c'est ce qui nous intéresse ici, que la nature chimique des isomères obtenus n'a pu être établie.

Venons-en au travail d'Ipatieff²⁾ mentionné ci-dessus: C'est au moyen d'un four électrique de son invention, appareil capable de contenir des gaz sous haute pression, que cet auteur est arrivé à obtenir jusqu'à plusieurs kilogrammes d'un liquide contenant surtout des corps C₄H_{2n}. Il introduisait des charges de 30 l. d'éthylène qu'il comprimait jusqu'à 70 atmosphères, puis en chauffant, il remarquait une diminution de pression dès que la température de 325° était atteinte; cette diminution devenait très rapide vers 380° et 400° et atteignait jusqu'à 5 atmosphères par minute.

Nous nous réservons de revenir dans la suite sur ce travail d'Ipatieff, pensant qu'il est plus avantageux d'étudier les résultats obtenus parallèlement avec les nôtres.

¹⁾ M. Landau, (C. R. 155, p. 403.)

²⁾ Ipatieff, (B. 44, p. 2978.)

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Condensation de l'éthylène

En préparant l'éthylène par la méthode décrite par Newth¹⁾, c'est-à-dire par l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool, on remarque la formation d'une substance huileuse qui flotte à la surface de l'eau dans le récipient de condensation et que nous appellerons dans la suite le «pétrole d'éthylène». Monsieur le Professeur Billeter, depuis longtemps frappé par ce phénomène, nous persuada que cette substance ne pouvait être autre chose qu'un produit de polymérisation de l'éthylène²⁾. Des essais qualitatifs puis quantitatifs vinrent rapidement confirmer cette opinion, comme il sera dit plus loin (page 24).

Comme on le voit au chapitre précédent, la polymérisation de l'éthylène n'ayant pas encore été faite, l'étude du phénomène relaté ci-dessus prenait donc de l'intérêt. Rechercher les meilleures conditions de cette polymérisation, en démêler et en identifier les produits, rechercher si en variant les conditions l'on arriverait à favoriser la formation de l'un ou l'autre de ces produits plus intéressants aux dépens des autres, voilà quels étaient les problèmes qui se posaient et les principales tâches à l'étude desquelles M. le Professeur Billeter nous encouragea de consacrer nos efforts.

Dans le chapitre suivant, nous nous efforcerons d'exposer les stades parcourus et les progrès réalisés au cours de nos recherches.

¹⁾ Newth, (J. Chem. Soc. 79, 915, 1901).

²⁾ Dans l'article en question, Newth fait bien allusion à cette substance (Newth, C. B. 1901, II, p. 177) dont nous n'avons vu faire mention nulle part ailleurs dans la littérature.

A l'origine, l'appareil employé n'avait rien de spécial et présentait la disposition habituelle pour ce genre d'opération et que l'on voit figurer dans tous les ouvrages de préparations organiques (Gattermann, Fischer, Bystricki, etc.).

Fabrication du «pétrole d'éthylène»

Il était à prévoir que l'identification des corps constituant notre pétrole serait assez compliquée¹⁾. La nécessité de disposer d'une quantité suffisante de ce mélange, nous amena à rechercher les conditions idéales de préparation permettant d'entreprendre une fabrication en grand. Nous avons pour cela franchi les stades suivants et recouru aux essais résumés ci-après:

1^{er} ESSAI: Il fallait d'abord établir si tous les acides phosphoriques donnaient naissance à la substance intéressante, une tradition de laboratoire semblant indiquer que le seul acide fourni par la maison «Merck» présentait cette qualité précieuse. Cette opinion se montra immédiatement controuvée par des essais en petit réalisés avec l'aide d'acides fournis par la maison «Kahlbaum» et d'autres acides préparés par les élèves du laboratoire de Neuchâtel. Tous donnaient naissance aux gouttes huileuses. Citons le résultat obtenu avec 100^g de l'acide de Kahlbaum.

100 de $\text{PO}_4 \text{H}_3$ (Kahlbaum) + 400^{cm}³ d'alcool \rightarrow 4,5^g de substance. Comme nous le verrons par la suite, c'est là un rendement normal et par conséquent probant. Du reste au cours des essais qui vont être résumés, ce fait reçut de nombreuses confirmations.

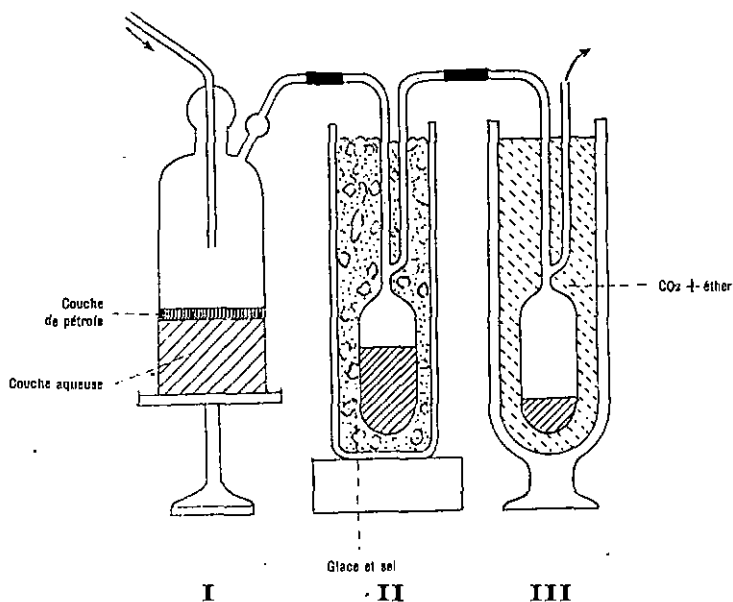
¹⁾ Cette appréhension ne fut que trop confirmée dans la suite, il y eut là une analogie de plus qui rapprocha notre mélange d'hydrocarbures des huiles minérales et qui nous amena à lui donner cette désignation de pétrole d'éthylène.

Remarques générales. Nous négligerons même d'indiquer par la suite quel est l'acide employé pour tel ou tel essai, bien qu'en général ce fut plutôt à celui de Merck que l'on eut recours, sans qu'il y eût pour cette préférence aucune raison spéciale. — Pour simplifier également, nous négligerons d'indiquer le poids d'acide phosphorique employé dans chaque essai. Ce facteur en effet importe peu et ne dépend que de la contenance du récipient employé. Disons une fois pour toutes, que les charges furent en général de 100^g à peu près jusqu'à l'essai 8 inclusivement; dès lors, elles furent plutôt d'environ 150^g, les ballons employés dès ce moment ayant une capacité plus grande.

2^{me} ESSAI: Nous nous sommes proposé ici d'établir le rôle de l'influence de la température sur le rendement et pour cela, avons fait varier ce facteur rationnellement entre les limites 200°-280°. Il fut clairement démontré que la température n'influa pas de façon sensible tant qu'elle ne sortait pas des limites 210°—280°; les températures supérieures à 250° notamment ne favorisaient en aucune façon la production de la substance intéressante. Nous ne disposons pas ici de chiffres pour venir appuyer cette assertion, l'évaluation des quantités obtenues ayant été faite par comparaison à la vue des volumes obtenus. Ceci permit du reste, vu la forme appropriée des récipients (tubes à essais) une estimation bien suffisamment exacte.

Remarque générale. Disons d'une façon générale et pour encore nous débarrasser par la suite d'un facteur encombrant, que, au vu de cet essai (qui fut du reste confirmé), nous avons adopté pour les opérations subséquentes les limites 210°—240° comme températures idéales. Tous nos soins furent pris à surtout éviter que cette limite maximum de 240°, ne fût dépassée et ceci dans le but de ménager les ballons. L'expérience montra en effet que chaque fois que par accident cette température fut pour quelques temps dépassée, l'usure des ballons fut activée dans une proportion

considérable. L'attaque de l'acide semblait obéir à une loi de proportionnalité géométrique sitôt que la température s'approchait de 250° . De tels accidents, température atteignant ou même dépassant 250° , se produisirent malheureusement quelquefois, lorsque par exemple pendant la nuit la chute des gouttes se ralentit jusqu'à s'arrêter; il est compréhensible que la chose se traduisit alors par une surchauffe de l'acide, la chaleur d'évaporation de l'alcool et celle de réaction n'étant plus employée. On verra à l'essai 17 l'excellent remède qui vint annuler ce danger de façon presque absolue.



3^{me} ESSAI : Une question se posait : Toute la substance intéressante se rassemble-t-elle dans le récipient condenseur ou ne peut-on pas craindre que des portions plus volatiles ne viennent à s'échapper? La nécessité d'une condensation plus soignée, plus énergique s'imposait donc. Nous avons eu d'abord recours au dispositif ci-dessus réservant

la dénomination de *condensats* N° I, II et III aux liquides condensés respectivement dans le flacon I et dans les ampoules II et III. Disons tout de suite que les volumes condensés en II étaient considérables, cette ampoule demandant à être vidée assez fréquemment (toutes les 6 ou 8 heures en moyenne). Dans l'ampoule III par contre, il se condensait beaucoup moins de substance (tant que le mélange réfrigérant entourant l'ampoule II était bien entretenu).

En outre le condensat II était stable à température ordinaire, tandis que le N° III, par une vive ébullition, avait tôt fait de disparaître presque entièrement. Ces condensations énergiques, compliquant passablement l'opération et demandant une surveillance très astreignante, furent momentanément interrompues après l'essai 4. Elles ne furent reprises que lors des opérations en grand mentionnées dans la suite. Nous remettons à plus tard l'exposé des résultats obtenus par l'étude de ces liquides de condensation II et III.

Quantité de substance obtenue dans cet essai : 3,5^g (condensat N° I) à partir de 500^{cm³} d'alcool.

4^{me} ESSAI : Cet essai fut effectué dans des conditions identiques au précédent et se traduisit par des résultats également identiques. La seule innovation que nous ne mentionnons qu'en passant, elle présente en effet peu d'intérêt au point de vue du sujet même qui nous occupe, consistait à employer l'éthylène gazeux qui s'échappait de l'appareil à la préparation du chlorure d'éthylène.

Cette opération put être réglée de façon satisfaisante, les rendements obtenus furent de 50% par rapport au Cl. —

Les expériences acquises jusqu'ici, bien que constituant des données précieuses, avaient plutôt un caractère négatif. Il s'agissait maintenant de poursuivre la recherche de facteurs permettant d'augmenter le rendement bien modeste d'environ 1^g par 100^{cm³} d'alcool. Les recherches furent alors aiguillées

dans la direction du mode de traitement préliminaire de l'acide phosphorique. Après divers tâtonnements, le rendement fut subitement plus que quadruplé en recourant au moyen suivant : Avant de commencer l'opération, chauffer l'acide très prudemment jusqu'à 220°, en évitant les surchauffes par une agitation continuelle. La flamme fut augmentée graduellement de telle façon que l'eau s'en allait uniquement par évaporation, aucune trace d'ébullition ne devant se produire. Cette opération pour 100^{cm³} d'acide durait jusqu'à 2 heures de temps. On laissait ensuite l'acide se refroidir dans un dessiccateur, puis après avoir été versé dans son ballon, il était de nouveau soumis à un chauffage très lent et progressif jusqu'à l'obtention de la température de 220°.

5^{me} ESSAI : Cet essai fut exécuté en prenant les précautions sus-dites. Résultat obtenu : 500^{cm³} d'alcool fournissent 19^g de pétrole. Une autre innovation fut l'augmentation de la quantité d'alcool introduite sur les mêmes 100^g d'acide. L'expérience montra que le rendement tendait à fléchir.

Les 300 premiers cm³ d'alcool fournissent 14^g.

Les 200^{cm³} suivants ne fournissent que 5^g.

On verra à l'essai N° 8 la raison de cette diminution et le remède qui y fut apporté.

Remarque générale : Il n'a rien été dit jusqu'ici du facteur « temps ». Résumons une fois pour toutes et pour rendre plus claire la suite de cette étude les remarques faites au cours des essais précédents et confirmés par les suivants. La vitesse d'introduction de l'alcool adoptée fut à raison de une goutte toutes les 8 à 10 secondes et ceci pour plusieurs raisons. Une introduction plus rapide rendait le barbotage trop impétueux, ce qui entraînait outre certains dangers d'un ordre matériel et pratique, l'inconvénient d'empêcher un bon contact entre les bulles d'alcool à l'état de vapeur et la couche d'acide traversée trop rapidement par les dites. Mais cette

question de perte en alcool semblait moins importante, l'alcool échappé pouvant être facilement régénéré comme il sera dit, que les inconvénients d'ordre matériel: Difficultés d'un bon réglage de la dite chute et par conséquent de la température; en outre, en cas d'arrêt, l'inconvénient provenant de la surchauffe augmentait de gravité. La chaleur communiquée devait être en effet plus considérable, et par conséquent la flamme plus grande pour l'évaporation et la transformation d'une plus grande quantité d'alcool dans le même temps. Bref, la manutention devenait plus compliquée et demandait une surveillance beaucoup plus suivie, supprimant entre autre la possibilité de laisser la fabrication se poursuivre pendant la nuit. Considérant en outre que le rendement relatif au temps n'était augmenté que d'une façon minime, on comprendra que même pour la fabrication en grand, on se soit tenu à une allure lente d'introduction de l'alcool.

Les deux essais qui suivent eurent comme but de vérifier l'expérience acquise par le précédent, soit la nécessité des soins à prendre lors du traitement préliminaire de l'acide:

6^{me} ESSAI: L'acide fut chauffé lentement (1 1/4 heure) mais sans prendre de grands soins, l'agitation par exemple ne fut pas continue.

200^{cm}3 d'alcool fournissent 7g.

7^{me} ESSAI: L'acide fut chauffé très prudemment et très lentement (plus de 2 heures), l'agitation fut soignée et presque continue.

100^{cm}3 d'alcool fournissent 6g.

La confirmation désirée était donc fournie de façon suffisamment probante.

Un gros obstacle s'opposait encore à l'entreprise d'une fabrication plus en grand: Les récipients, qu'ils fussent en

verre de l'Éna ou en verre de Bohême finissaient par se percer. Cela n'encourageait guère la tentative de laisser l'opération marcher durant la nuit; en outre, comme il a été dit, les rendements baissaient sensiblement, l'acide phosphorique chargé de la silice du verre devenait boueux. On tenta l'essai de récipients métalliques. Avec du cuivre, par exemple, il fut impossible de mettre en train la fabrication, aucune trace de substance huileuse n'apparaissait et l'acide restait clair (tout au plus légèrement teinté de rose), au lieu de prendre ces colorations jaunes, rouges, brunes et toujours plus foncées qui le caractérisaient lorsqu'il était contenu dans du verre. La porcelaine fut aussi essayée, mais ne donna que de très mauvais résultats, comme on le verra à l'essai N° 15. Bref, il ne restait plus guère que le verre de quartz. Disons d'emblée que le verre de quartz donne des résultats remarquables relativement au rendement par rapport à l'acide phosphorique. En effet, aucune diminution sensible de rendement ne put être constatée comme les essais en grand N°s 12, 14 et 16 le montrent clairement. Cependant, la durée du quartz n'est pas éternelle, et bien que l'attaque parût minime, l'acide restait mobile et aucun dépôt de silice ne se faisait remarquer, néanmoins les parois de quartz finissaient par se percer aux endroits de résistance plus faible caractérisés par la présence de bulles d'air emprisonnées dans le verre.

Les essais N°s 8, 9, 10 et 11 qui suivirent, furent tous accomplis en prenant les précautions prescrites. La seule innovation importante était: il n'y avait plus de verre en contact avec l'acide, le ballon et le tube d'introduction étaient en quartz, en outre le thermomètre était protégé par un tube d'argent fermé en bas. Voici quels furent les résultats:

Essai N° 8:	300 ^{cm3}	d'alcool	fournissent:	19 ^g	ou par rapport à	100 ^{cm3}	d'alcool:	6,3 ^g
»	9:	500 ^{cm3}	»	»	»	»	»	6,4 ^g
»	10:	270 ^{cm3}	»	»	»	»	»	6,3 ^g
»	11:	380 ^{cm3}	»	»	»	»	»	8 ^g

On tenta à l'essai N° 10 de retenir l'éther entre les condensats N°s I et II en menant le courant gazeux à travers un tube vertical rempli de perles de verre autour desquelles suintait un courant de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ conc. Rien ne se conduisant plus dans les ampoules II et III, cette tentative ne fut pas renouvelée.

ESSAI N° 12: Cet essai avait comme but de vérifier si vraiment le rendement par rapport à l'acide ne diminuait pas. L'opération, grâce à de nombreux perfectionnements dont les principaux sont cités dans ce qui précède, était maintenant mise au point, son fonctionnement régulier ne demandait plus qu'une surveillance minime. On pouvait donc tenter de la laisser se poursuivre plusieurs jours de suite. Elle dura 158 heures et ne fut interrompue que parce que l'encrassement général de l'appareil, provenant surtout du bouchon de caoutchouc, avait pour effet de donner au produit intéressant un aspect sale. Le tableau ci-après donne le détail des mesures effectuées :

Mesure effectuées :	Réduction per rapport à 100 ^{cm} 3 d'alcool:
160 ^{cm} 3 en 12 h ^{res} ont donné 12g	100 ^{cm} 3 en 8 h ^{res} ont donné 8g
200 » » 12 » » 13g	» » 6 » » 6,5g
200 » » 12 » » 15g	» » 6 » » 7,5g
200 » » 12 » » 12g	» » 6 » » 6g
180 » » 10 » » 9g	» » 7 » » 5g
200 » » 12 » » 9g	» » 6 » » 4,5g
220 » » 12 » » 12g	» » 5,5 h ^{res} » 5,5g
180 » » 12 » » 8g	» » 6,7 » » 4,4g
400 » » 24 » » 12g	» » 6 » » 3g
150 » » 8 » » 8g	» » 5,4 » » 5,4g
160 » » 8 » » 6g	» » 5 » » 4,2g
400 » » 24 » » 16g	» » 6 » » 4g
Total 2650 ^{cm} 3 en 158 h ^{res} ont donné 132g	Moyenne 100 ^{cm} 3 en 6,13 h ^{res} ont donné 5,3g

De l'examen de ce tableau on peut tirer les conclusions suivantes: S'il semble que le rendement tende plutôt à diminuer, en tous cas cette diminution est très lente. Ajoutons que la diminution du rendement moyen par rapport à 100^{cm³} qui de 8^g (essai n° 11) est descendu ici à 5,3^g doit s'expliquer par la plus grande difficulté qu'il y a de surveiller une opération marchant durant 158 heures sans aucun arrêt.

La bonne réussite de cet essai à longue durée encouragea l'entreprise d'une opération en grand. Pour cela, 2 appareils furent installés comprenant chacun 3 ballons en verre de Bohême, les 3 tubes à dégagement convergeaient tous dans un même réfrigérant. L'opération dura 15 jours; les récipients tinrent tous sauf un seul. Mais l'inconvénient signalé précédemment se fit ici sentir; c'est-à-dire, tandis que durant les 2 premiers jours les rendements restaient normaux, au cours du 3^{me}, ils baissaient très sensiblement au point de devenir presque nuls au 4^{me} jour. On y remédia en changeant la charge d'acide après 3 jours d'usage, ce qui se pouvait faire pour chaque ballon séparément sans entraîner l'interruption du fonctionnement des 5 autres. Pourtant, malgré cette précaution, le rendement relatif baissa sensiblement:

9 litres d'alcool fournissent en 15 jours 365^g; c'est-à-dire que 100^g fournissent 4,05^g.

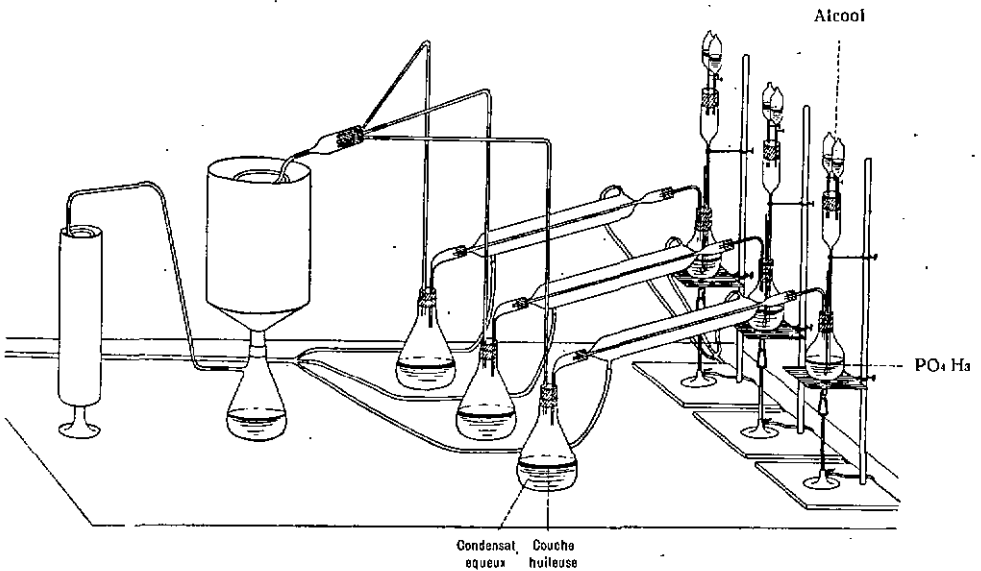
ESSAI N° 14: La même opération fut mise en train avec un appareil composé de 3 ballons de quartz, mais, à part cela, disposé tout à fait comme dans l'essai précédent. Durant 10 jours, la fabrication chemina sans le moindre accroc et sans aucune interruption. Ce n'est que parce que la quantité de pétrole obtenu semblait suffisante qu'elle fut arrêtée; les appareils du reste, bien que fonctionnant toujours normalement et sans que l'effet de l'acide semblât le moins du monde s'affaiblir, paraissaient avoir besoin d'être un peu retenus et dégrassés.

Résultats obtenus: 3800cm^3 d'alcool fournissent 300g de substance
d'où 100cm^3 » » $7,9\text{g}$ » »

ESSAI N° 15 : Des ballons de porcelaine (depuis longtemps attendus) furent alors essayés, le quartz, bien qu'ayant fait ses preuves, n'étant pas, comme nous l'avons dit, d'une résistance éternelle. Les résultats furent fort mauvais, la porcelaine, sitôt l'émail enlevé, étant encore plus rapidement rongée que le simple verre.

8 litres d'alcool fournissent 145g de substance.
d'où 100cm^3 « « $1,8\text{g}$ » »

ESSAI N° 16 : Cette opération, la plus importante qui ait été entreprise et qui en 3 semaines nous fournit presque 1kg . de pétrole, fut exécutée au moyen de 2 appareils semblables à celui que représente la figure. (L'un comprenait 3



ballons de quartz, l'autre seulement 2). Ils étaient caractérisés par les particularités suivantes: L'alcool était introduit par le moyen de 2 tubes de quartz pour chaque ballon. Il y avait à cela le grand avantage d'éviter que l'introduction de

l'alcool ne cessât jamais complètement, et par conséquent d'éviter les surchauffes préjudicieuses. En effet, il y avait beaucoup de chances à ce que, si l'écoulement par l'un des 2 tubes introducteurs d'alcool s'arrêtait (ce qui malgré toutes les précautions ne discontinua jamais totalement de se produire), l'autre continuât son débit. En outre, chaque ballon avait un tube de dégagement, un réfrigérant et un récipient (condensateur N° I) indépendants, les systèmes ne s'unifiant qu'à l'entrée de l'ampoule de condensation N° II. Les condensateurs N° II et III ayant été ici réintroduits. Cette dernière modification avait entre autres l'avantage d'un meilleur usage des substances réfrigérantes, un courant gazeux intense traversant les ampoules N°s II et III. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

N° de l'appareil	Désign. de la charge de 1200cm ³ d'alcool	Volume d'alcool	Durée	Volume aqueux dans le condensateur I	Densité de cette solution aqueuse	Poids de pétrole	
I.	a.	1200cm ³	72 h ^{res}	590cm ³	} 0,9254	44g	
	b.	»	96 »	630 »		48g	
	c.	»	94 »	600 »		0,9415	74g
	d.	»	120 »	600 »		0,9510	40g
II.	a.	»	84 h ^{res}	630cm ³	} 0,9137	41g	
	b.	»	113 »	640 »		47g	
	c.	»	120 »	600 »	0,9234	64g	
	d.	»	104 »	610 »	0,9232	45g	
III.	a.	»	96 h ^{res}	610cm ³	} 0,9366	53g	
	b.	»	96 »	635 »		77g	
	c.	»	100 »	600 »	0,9444	43g	
	d.	»	109 »	600 »	0,9326	42g	
IV.	a.	»	103 h ^{res}	600cm ³	0,9192	55g	
	b.	»	118 »	620 »	0,9287	56g	
	c.	»	120 »	625 »	0,9170	44g	
	d.	»	123 »	612 »	0,9247	47g	
V.	a.	»	140 h ^{res}	610cm ³	} 0,9295	59g	
	b.	»	144 »	630 »		54g	
	c.	»	120 »	630 »		0,9280	46g

Pour une bonne compréhension de ce tableau, ajoutons les remarques suivantes : Dans chacun des 5 appareils une seule et unique charge d'acide phosphorique fonctionna durant les 3 semaines et les lettres a, b, c, de la 2^{me} colonne désignent les charges d'alcool, toutes de 1200^{cm}³. La considération de la dernière colonne nous montre que les maxima de production sont atteints à la 2^{me} charge ou à la 3^{me} charge et que dès lors le rendement a plutôt une tendance à baisser. Enfin nous avons introduit ici la mesure d'un facteur de plus : volumes aqueux condensés en l et densité de ce liquide. Nous aurons à y revenir. On peut s'étonner de l'assez grande variété qu'accusaient les chiffres inscrits dans la colonne «durée», surtout après que nous ayons énoncé de façon si péremptoire notre préférence pour une vitesse donnée de «chute de gouttes». A ceci nous répondrons que le réglage de cette introduction de l'alcool fut toujours assez délicat et que nous eûmes pour principe d'y toucher le moins possible. Si une «chute de gouttes» semblait régulièrement établie, nous préférions n'y pas toucher même si elle sortait quelque peu des limites de 8 à 10 secondes par goutte.

Nous donnons enfin ci-dessous, et pour clore cette partie de notre étude, un tableau récapitulatif des 16 essais que l'on vient de décrire. Son étude permet de se rendre compte aisément des progrès accomplis et des innovations auxquels ils sont dus.

Rappelons les remarques générales :

Les acides phosphoriques sont de provenance quelconque (le plus souvent de «Merck»).

Dès l'essai N° 3, les températures sont maintenues dans les limites 210°-240°.

Dans les 16 essais mentionnés, la vitesse d'introduction de l'alcool fut autant que possible de 1 goutte toutes les 8 à 10 secondes.

N° de l'essai	RENDEMENTS		Innovations introduites	EXPÉRIENCE ACQUISE
	par rapport à 100 cm ³ d'al.	obtenus au total		
1	1,1	400cm ³ d'alcool: 4,5g	Employé l'acide de «Kahlbaum».	Tous les acides (phosphoriques) conviennent (confirmé par d'autres essais).
2	—	—	Les rendem. sont comparés à différ. temp. comprises entre 210° et 280°.	La température n'influe pas dans ces limites.
3	0,7	500cm ³ d'alcool: 3,5g	Introduction des systèmes de condensat I, II et III.	Des volumes considérables d'un liq. stable à temp. ord. se condensent dans II. Peu de chose dans III. Voilà-t-il à température ordinaire.
4	0,7	500cm ³ » 3,5g	Préparation de CH ₂ Cl - CH ₂ Cl.	Les rendements en pétrole demeurent insuffisants.
5	4,7	500cm ³ » 19g	L'acide est prép. av. bep. de précatin.	Il s'embic qu'il y a à un facteur de grande importance.
6	3,5	400cm ³ » 10g	Ces précautions sont diminuées.	} confirmation de la remarque ci-dessus.
7	6	100cm ³ » 6g	Ces précautions sont reprises.	
8	6,3	300cm ³ » 19g	L'acide n'est en contact qu'avec du quartz et de l'argent.	Le quartz paraît préférable au verre.
9	6,4	500cm ³ » 32g	Une tentative pour retenir l'éther par SO ₂ H ₂ échoue.	} Confirmation de la remarque ci-dessus quant à l'existence du quartz au point de vue rendement. Cependant, le ballon finit par se percer.
10	6,3	270cm ³ » 17g		
11	8	380cm ³ » 31g	L'opération se poursuit durant 158 heures sans arrêt et sans accroç.	} Le rendement relatif à l'acide n'a que très peu fléchi. Le rendement moyen diminue, la surveillance étant moins aisée.
12	5,2	2700cm ³ » 140g		
13	4	9000cm ³ » 365g	Opération en grand. 6 ballons en verre de Boiteinc.	L'acide devient complètement inactif au 3 ^{me} jour. Il doit donc être renouvelé tous les deux jours. C'est encore une confirmation de 8.
14	7,9	3800cm ³ » 300g	On a de nouveau recours au quartz. (3 ballons).	Confirmation que dans le quartz, l'efficacité de l'acide ne paraît jamais diminuer.
15	1,8	8000cm ³ » 145g	Emploi de ballons de porcelaine.	La porcelaine convient encore moins que le verre.
16	4,2	22800cm ³ » 982g	2 tubes d'introduction en quartz par ballon. 5 ballons de quartz. Les condensateurs II et III sont réintroduits.	Opération en grand: elle confirme les remarques précédentes. Rendement moyen modeste pour les raisons citées au N° 12. Recueil n° 300 cm ³ de condensat II et III.

Etude de la composition du liquide aqueux de condensation

Parmi les nombreux produits prenant naissance dans la réaction que nous étudions, la couche sous-jacente du condensat N^o 1, couche au-dessus de laquelle flottait le pétrole d'éthylène, était intéressante à étudier. La composition de cette solution et notamment sa teneur en alcool intéressait pour l'établissement du rendement vrai par rapport à 100^{cm³} d'alcool transformé. La présence d'une proportion plus ou moins forte d'éther, rendait impossible l'évaluation de la concentration en alcool par une simple mesure de densité. C'est pourquoi une distillation de ce liquide fut entreprise.

De l'une de ces solutions, accusant à la balance de Westphal une densité de 0,9253 correspondant à 53 % d'alcool¹⁾ il fut fractionné 500^{cm³} au moyen d'une « colonne serpentini » (dont la description sera donnée plus tard). Il fut obtenu 2 fractions :
A : 275^{cm³} passant en-dessous de 80° (Densité : 0,8225 ou 93 %).
B : 225^{cm³} restent

La fraction A reprise $\left\{ \begin{array}{l} 20\text{cm}^3 \text{ passant autour de } 35^\circ \text{ (éther).} \\ 250\text{cm}^3 \text{ passant à } 78^\circ \text{ exactement (94 \%).} \\ 5\text{cm}^3 \text{ restent.} \end{array} \right.$
donne :

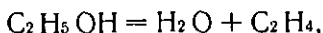
La solution primitive peut donc être considérée comme contenant 47 % d'alcool environ. L'avantage économique d'une pareille régénération s'imposait, aussi y a-t-on soumis une dizaine de litres. Les solutions obtenues accusant 93 à 94 % étaient naturellement remises en circulation.

Rendements : Si l'on considère que 100^{cm³} d'alcool (à 96 %), donnent en moyenne 51,2^{cm³} de solution aqueuse d'alcool à 47 % dans le condensateur N^o 1, c'est-à-dire 24^{cm³} d'alcool pur qui ne prennent pas part à la réaction et qu'il

¹⁾ Les % de solutions alcooliques seront toujours exprimés en volume.

est facile de régénérer, on peut admettre que sur 96^{cm³} d'alcool (100^{cm³}), seuls 72^{cm³} prennent part à la réaction. 72 + 24 = 96.

Si l'on considère en outre que dans la réaction :



46^g d'alcool ne fournissent théoriquement que 28^g d'hydrocarbures soit 61 %, on peut établir :

Rendements par rapport à 100 cm ³ d'alcool de la Confédération (sans tenir compte de l'alcool échappé) :	Rend. moyen 4,45 %	Rend. maximum 8 % (Essai N ^o 11)
Rendements par rapport à 100 cm ³ d'alcool pur (en tenant compte de l'alcool échappé) :	$\frac{4,45}{72} = \frac{x}{100}$ $x = 6,2\%$	$\frac{8}{72} = \frac{x}{100}$ $x = 11,1\%$
Rendements exprimés en % du rend. théorique :	$\frac{6,2}{61} = \frac{x}{100}$ $x = 10,2\%$	$\frac{11,1}{61} = \frac{x}{100}$ $x = 18,2\%$

Etude du pétrole d'éthylène

Sitôt après les premiers essais mentionnés dans ce qui précède, la substance huileuse intéressante, séparée à l'entonnoir à robinet de l'eau sous-jacente, lavée et séchée, fut soumise à un examen préliminaire. A la distillation, elle n'accusa aucune constance du point d'ébullition, les premières fractions parfaitement incolores passant dès la température de 20°. Le thermomètre montait graduellement jusque plus haut que 350° cependant que le liquide distillant prenait une coloration jaune, très claire au début puis de plus en plus foncée. Il ne restait finalement qu'un faible dépôt résineux et noirâtre qui aurait certainement distillé en partie si on l'avait chauffé encore davantage. Les fractions obtenues, soumises à des essais qualitatifs, manifestèrent immédiatement leur qualité d'hydrocarbures. Pour confirmer cette opinion, quelques-unes des fractions furent soumises à la combustion.

Donnons par exemple le résultat obtenu avec une fraction passant entre 248° et 275°.

I		II	
Poids de substance :	0,1934g		0,21935g
Poids de H ₂ O :	0,2027g		0,2287g
Poids de CO ₂ :	0,6141g		0,6948g
N = 2027	log. N = 30685	N = 2287	log. N = 35927
$F = \frac{H}{H_2O}$	log. F = 04869	$F = \frac{H}{H_2O}$	log. F = 04869
S = 1934	1-log. S = <u>71354</u>	S = 21935	1-log. S = <u>65886</u>
	06908		06682
	% de H = 11,721		% de H = 11,66
N = 6141	log. N = 78824	N = 6948	log. N = 84186
$F = \frac{C}{CO_2}$	log. F = 43573	$F = \frac{C}{CO_2}$	log. F = 43573
S = 1934	1-log. S = <u>71354</u>	S = 21935	1-log. S = <u>65886</u>
	93751		93645
	% de C = 86,60 }		% de C = 86,40 }
	% de H = <u>11,721</u> }		% de H = <u>11,66</u> }
	98,321		98,06

L'examen de ce résultat permet bien de conclure à la composition hydrocarbonée du liquide considéré, les 2% manquants étant probablement attribuables à des traces d'impuretés oxygénées.

Nous avons donc bien à faire à une sorte de pétrole, c'est-à-dire à un mélange complexe d'hydrocarbures. L'identification des corps le composant, c'est-à-dire leur isolement à l'état de pureté devenait donc une entreprise plutôt compliquée. Au cours de ce premier essai de distillation le thermomètre avait accusé des températures d'ébullition se répartissant sur une si longue échelle et sans qu'aucune espèce de constance ou d'irrégularité dans la marche ascendante ne fut constatée.

Cependant, dans l'espoir d'obtenir des résultats nets, tout au moins avec les fractions inférieures, des fractionnements très soignés furent entrepris.

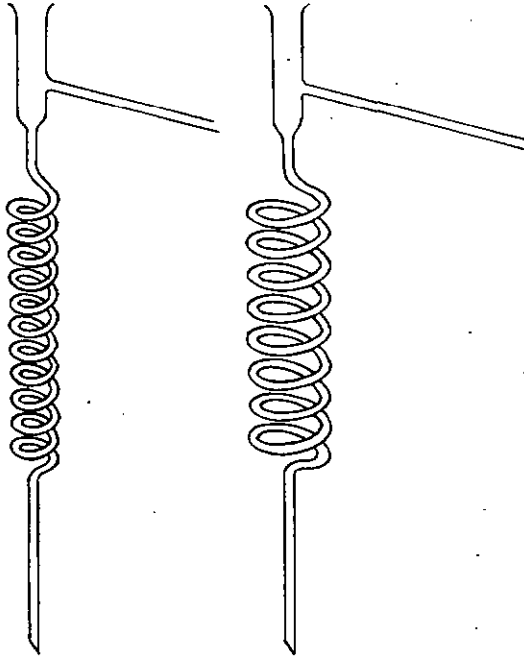
Les premières tentatives furent faites avec les 300^g de pétrole obtenus avant l'essai 12 mentionné ci-dessus. Devant l'impossibilité d'aboutir, l'entreprise fut renouvelée avec 1000^g ; puis enfin un nouvel insuccès occasionna la fabrication en grand qui amena à près de 2 kg. la provision totale de matière. Les distillations purent alors être reprises avec plus de succès.

Recherche de la melleure colonne à fractionner

Les échecs répétés auxquels il est fait allusion ci-dessus, nous ont amené à faire quelques études comparatives entre les principaux types de colonnes à fractionner le plus généralement en usage dans les laboratoires, soit la colonne à boules de Linnemann et celle de Hempel que nous garnissions soit de perles soit de godets en treillis de nickel superposés et disposés suivant les cas de différentes façons. Étonnés de constater la faiblesse du pouvoir séparateur de ces instruments vis-à-vis de mélanges de substances à points d'ébullition relativement rapprochés, nous avons été amenés à rechercher des dispositifs plus avantageux. Nous nous sommes arrêtés à la disposition «*en serpent*in»¹⁾ et avons

(¹ Il serait étonnant qu'un dispositif aussi avantageux et aussi simple n'ait pas été employé précédemment. Le catalogue de G. Berlemont nous montre à la page 2 une colonne de ce genre construite sur les données de M. Le Bel. Cet appareil se différencie du nôtre en ce qu'il n'est composé que de 2 spires d'un diamètre un peu plus grand. A part cela nous n'avons trouvé aucune indication d'une colonne à fractionner se rapprochant de la nôtre.

fait construire les colonnes que montre la figure et qui sont constituées par un simple tube de verre plié en forme de spirale.



L'avantage de ce dispositif consiste dans la régularité du contact entre le liquide descendant et la vapeur ascendante. Le «léchage» graduel des dites vapeurs à la surface du courant liquide ruisselant tranquillement le long du canal présentant une application précieuse du principe du contre-courant, permettait d'escompter un triage avantageux. Le point faible de ce principe semble être le suivant : Le contact entre les deux courants, s'il est ici lent et graduel est peut-être par contre moins intime que dans d'autres colonnes, comme par exemple les colonnes à boules où se produit alors un véritable barbotage, ce qui est mieux qu'un simple «léchage» superficiel. Disons en outre que nos «colonnes serpentin»

présentent quelques petits inconvénients d'ordre pratique : La quantité de substance remplissant la colonne, tant sous forme de liquide qu'à l'état de vapeur étant assez considérable, une ébullition énergique est nécessaire pour que la distillation puisse se mettre en train. Dès lors les dangers de remplissage du tube sont assez pressants et nécessitent une certaine pratique, un certain «*tour de main*». Bref, une colonne déterminée n'a d'effet avantageux que pour une certaine région de températures d'ébullition au-dessous de laquelle son pouvoir séparateur devient insuffisant et au-dessus de laquelle la colonne se remplit, ce qui rend la distillation impossible. Pourtant cette région que nous pourrions appeler «*région d'efficacité*» peut être sensiblement étendue dans le sens des températures croissantes par l'emploi d'un manchon de papier d'amiante, dont on entoure la colonne et que l'on rend de plus en plus épais suivant que l'on veut rendre son effet plus marqué. Cette région d'efficacité dépend évidemment des dimensions de la colonne. Trois facteurs influents peuvent être variés suivant les convenances :

- 1° Hauteur de la colonne.
- 2° Diamètre des spires.
- 3° Diamètre du tube.

L'augmentation des facteurs 1 et 2, entraînent comme il va de soi une augmentation d'efficacité, l'augmentation du diamètre des spires notamment occasionnant une diminution de la pente et par suite une diminution de la rapidité d'écoulement. Le danger d'obstruction du tube est naturellement le facteur qui vient limiter ces dites augmentations. Les facteurs 1 et 2 seront donc d'autant moins développés que les températures d'ébullition seront plus élevées.

Quant au facteur 3, son augmentation amène une diminution de ce même danger (obstruction du tube). Cette augmentation est à son tour limitée par divers inconvénients :
1° Diminution de l'intimité du contact entre les 2 courants

et 2° augmentation de la quantité de substance nécessaire pour mettre en train la distillation.

Les résultats expérimentaux que nous résumons ci-dessous sont assez éloquents pour prouver que les avantages précités l'emportent sur les inconvénients.

Nous avons adopté 3 types de « colonnes serpentín » caractérisées par les dimensions et les zones d'efficacité (ces dernières, en tenant compte de l'artifice précédemment décrit) suivants :

N° I.	Haut. de la colonne :	18cm.	Diam. des spires :	3cm.	Ep. du tube :	1,1cm.	Z. d'eff. :	jusq. 100°
N° II.	»	28cm.	»	3,6cm.	»	0,9cm.	»	» 150°
N° III.	»	30cm.	»	6cm.	»	0,8cm.	»	» 250°

Résultats expérimentaux

1° Distillat. d'un mélange : 40^{cm}³ de Benzène ($\epsilon = 84^\circ$) et 40^{cm}³ de Tolnène ($\epsilon = 114^\circ$)

	Colonne de Hempel (à pertes)	Colonne de Hempel (à godets de Ni)	Colonnes serpentín N° III	N° II
Jusqu'à 90° :	20cm ³	27cm ³	25cm ³	40cm ³
» 95° :	17cm ³	13cm ³	10cm ³	—
» 100° :	9cm ³	5cm ³	5cm ³	—
» 105° :	4cm ³	5cm ³	2cm ³	—
» 110° :	5cm ³	4cm ³	6cm ³	—
» 115° :	22cm ³	24cm ³	27cm ³	40cm ³

Ces deux fractions, obtenues avec la « colonne serpentín » N° II, furent reprises et se comportèrent à la distillation comme étant du benzène pur et du tolène pur, la variation du thermomètre durant l'opération ayant même été moindre que lors d'une opération simultanée effectuée avec de semblables volumes des mêmes substances extraites directement des flacons de Kahlbaum. On peut donc considérer ici que la séparation complète des 2 corps a été effectuée dans une seule opération.

2° Essai de séparation d'un mélange de $\left\{ \begin{array}{l} 40\text{cm}^3 \text{ de Benzène} \quad (e = 85^\circ) \\ 40\text{cm}^3 \text{ de trichlorethylène} \quad (e = 91^\circ) \end{array} \right.$

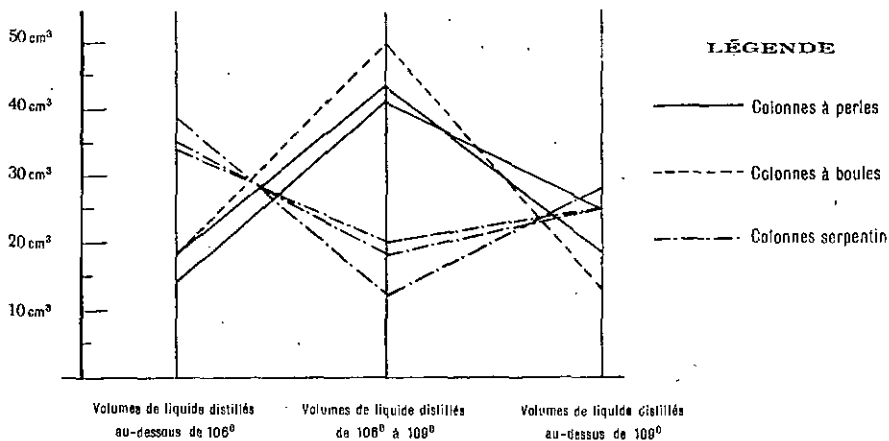
	Colonne de Hempel (à perles)	Colonne serpentín N° 1
Jusqu'à 87° :	12cm ³	40cm ³
» 88° :	26cm ³	6cm ³
» 89° :	22cm ³	8cm ³
» 91° :	20cm ³	26cm ³

Ici de nouveau, sans toutefois que la séparation ait été complète après une seule opération, ce qui eût été trop demandé de la part de 2 substances à points d'ébullition si rapprochés, l'avantage de la colonne serpentín se manifeste clairement.

3° Essai de séparation d'un mélange de $\left\{ \begin{array}{l} 40\text{cm}^3 \text{ d'alcool isobutylique (III}^\circ - \text{II}2^\circ) \\ 40\text{cm}^3 \text{ d'alcool butylique II}^\circ \text{ (102}^\circ - \text{104}^\circ) \end{array} \right.$

	Colonnes à perles		Colonnes à boules		Colonnes serpentín		
	4 boules	7 boules	4 boules	7 boules	D'abord N° 1 puis N° II		
Jusqu'à 106° :	14cm ³	18cm ³	18cm ³	20cm ³	39cm ³	36cm ³	35cm ³
» 109° :	41cm ³	43cm ³	50cm ³	21cm ³	12cm ³	19cm ³	20cm ³
» 112° :	25cm ³	19cm ³	12cm ³	(interrompu)	29cm ³	25cm ³	25cm ³

Le graphique ci-dessous rendra peut-être encore plus sensible la différence d'allure des distillations opérées avec les « colonnes serpentín » et celles opérées avec les autres.



Généralités sur la façon d'opérer les fractionnements

On opérât d'abord une première distillation sans fractionner, c'est-à-dire sans changer le récipient, (mais néanmoins avec l'emploi de la colonne) lequel consistait en un cylindre gradué. On notait le volume de distillat recueilli pendant que le thermomètre s'élevait de 1 degré. On déterminait ainsi les régions de l'échelle thermométrique pour lesquelles les volumes distillés étaient les plus considérables, ce que nous appellerons les « régions à maximum ». Entre ces zones caractéristiques se faisaient naturellement remarquer des dépressions que nous appellerons des « régions à minimum ». Une 2^{me} distillation avait pour but d'isoler les maxima, c'est-à-dire de recevoir dans des récipients distincts les liquides passant dans l'intervalle des 5 degrés entourant chaque maximum. On reprenait alors les fractions voisines (régions à minimum) et on en augmentait les fractions à maximum environnantes des têtes et des queues de distillation qui avaient passé dans les zones de 5 degrés caractéristiques.

Les fractions à maximum étaient ensuite reprises et diminuées des têtes et des queues passant hors des limites des 5 degrés adoptées. Et ainsi de suite jusqu'à ce que les fractions à maximum se soient sensiblement augmentées aux dépens des fractions entourantes. Finalement, et avant de considérer ces fractions à maximum comme des substances pures, on les reprenait soigneusement en rejetant chaque fois têtes et queues jusqu'à l'obtention d'un cœur qui devait présenter les caractères suivants : importance du volume passant dans des limites autant que possible resserrées à 4, 3 ou 2 degrés et surtout par le fait que redistillées une fois de plus, les quantités de substance passant en dehors de cette zone fussent négligeables. Il fallait donc arriver à une substance assez pure pour que, soumise à un nouveau fractionnement, les têtes et

les queues aient pour ainsi dire disparu ou, pour employer une expression qui nous semble expressive, jusqu'à ce que la fraction ne « s'étale » plus lorsque soumise à une nouvelle distillation.

Résultats obtenus avec la partie la plus volatile de notre pétrote (passant jusqu'à 160°)

Dès 1000^g de pétrole entrepris, il fut obtenu 315^g de liquide passant en-dessous de 160°. Ce mélange fut entrepris comme il est dit ci-dessus, au moyen d'une colonne à perles (Hempel) de 30^{cm} de hauteur. (Les colonnes serpentins n'ayant à ce moment point encore été étudiées). Nous ne donnerons pas le détail des opérations qui furent extrêmement nombreuses. Qu'il nous suffise de dire en résumé que les quatre régions à maximum qui furent d'emblée observées s'accrochèrent toujours plus, bien que fort lentement, et que finalement les fractions qui leur correspondaient présentaient des volumes bien supérieurs à ceux des régions à minimum qui les séparaient, quoi que celles-ci représentassent un nombre supérieur de degrés de l'échelle thermométrique. — Les 4 substances dont les points d'ébullition sont mentionnés ci-après, présentant les caractères désirés dont il est parlé dans les généralités ci-dessus, purent être envisagées comme des corps chimiques d'un degré de pureté suffisant.

1° : 35° (fixe).	3° : 114° - 116°.
2° : 53° - 56°.	4° : 136° - 140°.

Cependant, considérant les quantités relativement faibles dont on disposait de chacune des substances (en moyenne environ : 30 à 40^{cm³}), et l'importance relativement assez considérable des fractions intermédiaires, il ne fut pas encore entrepris d'étude analytique de ces corps. Mettre en œuvre une plus grande provision de pétrole permettait en effet d'espérer une purification encore plus poussée et d'espérer

une meilleure séparation des fractions intermédiaires. C'est ce sentiment qui conseilla la fabrication en grand, finale, enregistrée ci-dessus au N° 16.

Un poids de pétrole d'un peu moins d'un kilogramme (995^g environ) fournit 303^{cm³} de liquide passant au-dessous de 160°. Soumis aux mêmes traitements que ci-dessus à cette différence près que seules les « colonnes serpentin » furent ici employées, comme on pouvait s'y attendre, les mêmes régions à maximum se révélèrent. Les fractions intermédiaires correspondantes, une fois réunies, purent être reprises dans des conditions avantageuses. Le résultat final fut l'obtention de 5 fractions présentant les caractères de substance d'un degré de pureté suffisant.

1° : 35°.	4° : 114° - 116°.
2° : 53° - 56°.	5° : 136° - 140°.
3° : 86° - 89°.	

Les résultats escomptés étaient en partie obtenus : Une région intéressante de plus s'était dévoilée bien que caractérisée par un moindre volume d'un peu moins de 35^{cm³}. Mais surtout les dépressions s'étaient sensiblement mieux accusées, des « trous » s'étaient dessinés tout particulièrement dans la région 60° - 80° où il ne distillait pour ainsi dire plus rien.

Il n'en était pas de même de la région 90° - 110° qui ne voulut jamais manifester la présence d'un maximum ni d'un minimum et où l'ascension du thermomètre était d'une régularité égalée que par la régularité des volumes distillant de degrés en degrés. Ceci doit évidemment s'expliquer par la présence dans cette région de plusieurs corps à points d'ébullition très voisins et pouvant être considérés comme mêlés de façon inextricable.

Néanmoins le progrès réalisé par la mise en œuvre du double de substance et par l'emploi des colonnes serpentin était sensible.

Analyses par combustion

Avant d'entreprendre la combustion de ces corps, nous avons préféré nous faire la main en soumettant à cette opération quelques substances connues se rapprochant des composants de notre pétrole et par leur nature chimique et par leur point d'ébullition. Citons quelques résultats:

1° Combustion d'un heptane tiré du pétrole (Kahlbaum):

Poids de substance:	0,1490g	0,1830g
Poids de H ₂ O :	0,1985g	0,2405g
Poids de CO ₂ :	0,4640g	0,5710g

N = 1985	log. N = 29776	N = 2405	log. N = 38112
$F = \frac{H}{H_2O}$	log. F = 04869	$F = \frac{H}{H_2O}$	log. F = 04869
S = 1490	1-log. S = <u>82681</u>	S = 1830	1-log. S = <u>73755</u>
	log. P = 17326		log. P = 16736
	P = 14,81% de H		P = 14,70% de H

N = 4640	log. N = 66652	N = 5710	log. N = 75664
$F = \frac{C}{CO_2}$	log. F = 43573	$F = \frac{C}{CO_2}$	log. F = 43573
S = 1490	1-log. S = <u>82681</u>	S = 1830	1-log. S = <u>73755</u>
	log. P = 92906		log. P = 92992
	P = 84,93% de C		P = 85,10% de C

14,81	Valeur théorique: 16% de H	14,70
<u>84,93</u>	<u>84% de C</u>	<u>85,10</u>
<u>99,74 %</u>	<u>100 %</u>	<u>99,80 %</u>

II° Combustion d'un hexane (Kahlbaum)

(Obtenu à partir du iodure de propyle):

Poids de substance: 0,1990g

Poids de H₂O: 0,2885g

Poids de CO₂: 0,6030g

log. 2885 = 46015 log. 6030 = 78032

log. $\frac{H}{H_2O}$ = 04869 log. $\frac{C}{CO_2}$ = 43573

1-log. 1990 = 70115 1-log. 1990 = 70115

log. P = 20999 log. P = 91720

P = 16,22 % de H P = 82,64 % de C

16,22

82,64

98,86 %

Remarque: Par un hasard curieux, l'échantillon de la même substance, préparé pour un 2^{me} essai, accusa un poids exactement semblable de 0,1990g, les poids de H₂O et CO₂ obtenus coïncidant avec ceux notés ci-dessus jusqu'à et y compris la 3^{me} décimale, nous nous abstenons de faire le calcul.

III° Combustion du benzène:

Poids de substance: 0,2748g

Poids de H₂O: 0,1920g

Poids de CO₂: 0,9290g

log. 1920 = 28330 log. 9290 = 96802

log. $\frac{H}{H_2O}$ = 04869 log. $\frac{C}{CO_2}$ = 43573

1-log. 2748 = 56098 1-log. 2748 = 56098

log. P = 89297 log. P = 96473

P = 7,816 % P = 92,20 %

92,30

92,20

7,70

7,816

(Val. théorique) 100,00 %

100,016 % (Val. obtenues)

Remarques : Ces résultats nous enseignent 2 choses :

1° : Les coïncidences des résultats entre eux dans les cas I et II et dans le cas III, du résultat obtenu avec la valeur théorique sont la preuve que la façon d'opérer est correcte.

2° : Mais la considération du manque de coïncidence qui se fait remarquer dans les cas I et II entre les valeurs théoriques et les valeurs obtenues ne se peut expliquer que par un manque de pureté de ces hydrocarbures. Dans le cas de l'heptane, c'est probablement des traces d'hydrocarbures non-saturés qui faussent les résultats. Une tendance bien marquée à décolorer immédiatement quelques gouttes de Br. vient renforcer cette opinion. Dans le cas de l'hexane synthétique, les 1 à 2% manquant dans les 2 essais sont probablement dus à la présence de traces de substances oxygénées, par exemple alcool propylique.

Ces constatations viennent à point pour étayer une autre constatation qui sera faite dans la suite, nous voulons parler de la difficulté qu'il y a d'arriver avec ces corps à un degré de pureté assez avancé et au caractère imparfait de l'opération de la distillation fractionnée.

Analyse de trois de nos bonnes fractions

1° Combustion de la fraction 86° - 89° :

Poids de substance :	0,2085g	0,2390g
Poids de H ₂ O :	0,2890g	0,3260g
Poids de CO ₂ :	0,6320g	0,7175g
log. 2890 =	46090	log. 3260 = 51322
log. $\frac{H}{H_2O}$ =	04869	log. $\frac{H}{H_2O}$ = 04869
1 - log. 2085 =	<u>68089</u>	1 - log. 2390 = <u>62160</u>
log. P =	19048	log. P = 18351
P =	15,50 % de H	P = 15,26 % de H

log. 6320 = 80072	log. 7175 = 85582
log. $\frac{C}{CO_2}$ = 43573	log. $\frac{C}{CO_2}$ = 43573
1-log. 2085 = <u>68089</u>	1-log. 2390 = <u>62160</u>
log. P = 91734	log. P = 91315
P = 82,67 % de C	P = 81,87 % de C
15,50	15,26
<u>82,67</u>	<u>81,87</u>
<u>98,17 %</u>	<u>97,13 %</u>

II° Combustion de la fraction 114° - 116° :

Poids de substance : 0,2380g	0,2300g
Poids de H ₂ O : 0,3205g	0,3100g
Poids de CO ₂ : 0,7325g	0,7080g
log. 3205 = 50583	log. 3100 = 49136
log. $\frac{H}{H_2O}$ = 04869	log. $\frac{H}{H_2O}$ = 04869
1-log. 2380 = <u>62342</u>	1-log. 2300 = <u>63827</u>
log. P = 17794	log. P = 17832
P = 15,06 % de H	P = 15,08 % de H
log. 7325 = 86475	log. 7080 = 85003
log. $\frac{C}{CO_2}$ = 43573	log. $\frac{C}{CO_2}$ = 43573
1-log. 2380 = <u>62342</u>	1-log. 2300 = <u>63827</u>
log. P = 92390	log. P = 92403
P = 83,93 % de C	P = 83,95 % de C
15,06	15,08
<u>83,93</u>	<u>83,95</u>
<u>98,99 %</u>	<u>99,03 %</u>

III° Combustion de la fraction 136° - 140° :

Poids de substance : 0,1860g
Poids de H ₂ O : 0,2395g
Poids de CO ₂ : 0,5840g

$\log. 2395 = 37931$ $\log. \frac{H}{H_2O} = 04869$ $1 - \log. 1860 = \underline{73049}$ $\log. P = 15899$ $P = 14,41 \%$ de H	$\log. 5840 = 76641$ $\log. \frac{C}{CO_2} = 43573$ $1 - \log. 1860 = \underline{73049}$ $\log. P = 93263$ $P = 85,63 \%$ de C
--	--

14,41
<u>85,63</u>
<u>100,04 %</u>

De la considération de ces 3 résultats on peut tirer les conclusions suivantes :

Les 2 1/2 % manquant dans la fraction 86° - 89°, doivent être attribués à la présence de substance oxygénée, probablement de l'alcool.

Pour la fraction 114°-116°, le résultat moyen de $\begin{matrix} 15,07 \% \text{ de H} \\ 83,94 \% \text{ de C} \\ 99,11 \% \end{matrix}$ comparé aux % d'une substance de formule $C_n H_{2n} : \begin{matrix} 14,285 \\ 85,714 \\ 99,999 \end{matrix}$ nous mènent à conclure à la présence de substance d'une série plus riche en H, probablement $C_n H_{2n+2}$.

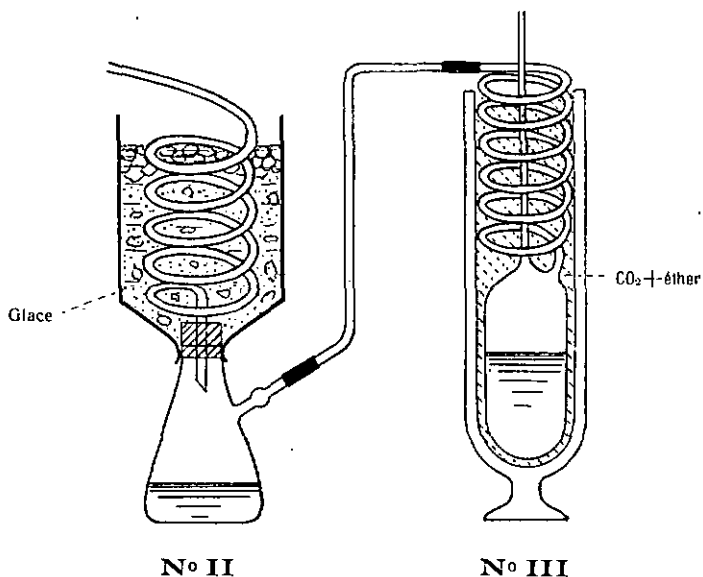
Les résultats obtenus pour la fraction 136° - 140° par contre sont suffisamment rapprochés des valeurs théoriques pour qu'on puisse admettre la présence seule de substances $C_n H_{2n}$.

En résumé ce premier essai d'analyse ne vient aucunement renforcer l'espoir que nous avons d'être en présence de substances chimiquement pures.

Etude du liquide condensé à basse température

Comme il est dit (page 18), lors de l'opération en grand N° 16, un dispositif approprié fut introduit à nouveau dans

le but de recueillir les produits les plus volatils de la réaction. On en obtint plus de 300cm^3 . Les condensateurs reçurent ici la disposition qu'on voit sur la figure ci-dessous.



Comme il est difficile d'entretenir jour et nuit un bain de glace et sel, on se contenta pour le condensateur N° II d'un bain d'eau glacée, tandis que le bain de neige carbonique et d'éther était soigneusement entretenu dans le condensateur N° III. La nouvelle forme de l'ampoule présentant le gros avantage d'un contact prolongé du courant gazeux et de la matière réfrigérante grâce au serpentín. Le récipient lui-même, garnissant tout le fond du «Dewar», il en résultait une sérieuse économie de la dite substance réfrigérante. Ce fut maintenant le condensat N° III qui affecta de gros volumes tandis que dans le condensateur II il ne se déposait plus grand'chose ; le bain d'eau glacée ayant plutôt pour mission de refroidir le courant gazeux et de ménager un peu le mélange coûteux $\text{CO}_2 + \text{éther}$.

Ces 300^{cm³} de condensat N° III, qui à la température ordinaire ne laissaient échapper que fort peu de gaz, furent étudiés de la manière suivante :

1° Par une distillation prudente, au moyen d'un bain ne dépassant pas 30°, il fut remarqué que la quantité appréciable de gaz qui se dégageait ne se condensait pas dans une ampoule entourée de neige carbonique et d'éther. La partie la plus volatile (gazeuse à température ordinaire) semblait donc n'être que de l'éthylène retenue en dissolution dans les autres hydrocarbures et dans l'éther.

2° Par de nombreux secouages du liquide avec du Cl₂ Ca pulvérisé, puis par un séjour prolongé en présence de cette substance jusqu'à ce qu'elle cessât complètement d'agir, notre liquide fut débarrassé des quantités très appréciables d'alcool qu'il contenait. Après ces deux premières opérations, le volume de la substance intéressante n'était plus que de 250^{cm³}.

3° La distillation est reprise très prudemment avec la colonne serpentín.

Temp. du bain	Temp. d'ébullition	Volume des distillats
45°	Jusqu'à 28°	22 ^{cm³}
75°	35° - 37°	140 ^{cm³} (éther)
97°	48° - 52°	58 ^{cm³}
Flamme nue	55° - 120°	Il passe encore quelques cm ³

En résumé : Le « condensat inférieur » est avant tout constitué par de l'éther, il contient en outre passablement d'alcool, puis des fractions gazeuses probablement constituées par de l'éthylène ; enfin, une fraction à point d'ébullition inférieur à l'éther, puis une fraction importante autour de 50° qui est probablement composée surtout de la substance qui caractérise notre fraction 50-54° précédemment mentionnée.

Nous nous trouvons donc maintenant en présence des fractions énumérées ci-après :

- 1° Fraction encore mal définie passant avant l'éther.
- 2° 35° - 37° : Ether.
- 3° 48° - 52° : Pas encore étudiée.
- 4° 50° - 54°* : Bonne fraction.
- 5° 88° - 89°* : » »
- 6° 90° - 110° : Mauvaise fraction.
- 7° 114° - 116°* : Bonne fraction.
- 8° 120° - 130° : Région à minimum.
- 9° 136° - 140°* : Bonne fraction.
- 10° 140° - 150° : Région à minimum.

Remarque : Les fractions marquées d'un * sont donc celles dont les points d'ébullition ont été précédemment reconnus comme présentant un caractère de constance remarquable, mais pour lesquelles l'analyse a donné des résultats insuffisamment nets pour qu'on puisse les considérer comme des corps purs.

Purification par des moyens chimiques

L'opération de la distillation fractionnée, semblant ne pas pouvoir conduire à un degré de pureté plus avancé, malgré tous les soins pris, on vint à se demander si ce but ne pourrait être atteint en ayant recours à certains moyens chimiques. Il s'agissait de trouver des réactifs capables de fixer certaines impuretés ou certaines substances mélangées en faible proportion aux composants principaux. On cherchait donc à dégager les corps les plus essentiels de nos mélanges quitte à sacrifier pour cela d'autres substances sinon moins intéressantes, en tous cas moins importantes puisqu'en quantité plus faible.

Et tout d'abord, les hydrocarbures non saturés étaient-ils en quantité appréciable ou n'y en avait-il que des traces? Cette question présentait un grand intérêt, car alors, dans le cas d'une présence faible ou négligeable des corps de cette

famille, on pouvait espérer que par l'action de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ conc. non seulement les faibles quantités des hydrocarbures non saturés en question, mais encore toutes traces d'éther et d'autres corps (hydrocarbures aromatiques) fussent éliminées. Il en résulterait donc un progrès sensible dans le sens de la purification.

En outre, par l'action prolongée de $\text{Cl}_2 \text{Ca}$ on pouvait espérer d'éliminer cas échéant, des impuretés à caractère alcoolique.

L'étude des actions des réactifs cités (auxquels il faut encore ajouter le brome, le mélange nitrique, le $\text{SO}_4 \text{H}_2$ fumant à différentes concentrations) sur des substances ou des mélanges appropriés de substances connues, fut entreprise. Des observations utiles faites à ce propos, contentons-nous de citer :

Dans la recherche de la présence d'une double liaison par l'adjonction de Br_2 , il ne faut tenir compte que de la décoloration instantanée et arrêter la chute des gouttes de Br_2 , sitôt que le dégagement de BrH est bien sensible.

Le $\text{Cl}_2 \text{Ca}$ sec et pulvérisé est un réactif extrêmement sensible de l'alcool. La présence d'une goutte d'alcool dans 20cm^3 d'un hydrocarbure a été très nettement décelée après 15 jours par un grain de $\text{Cl}_2 \text{Ca}$ de la dimension d'une tête d'épingle. Ce grain, sans s'être pourtant liquéfié, s'était un peu gonflé et avait totalement changé d'aspect après ce laps de temps, tandis qu'un grain semblable dans le même volume du même hydrocarbure, mais exempt d'alcool, était resté totalement inaltéré.

Il a été remarqué en outre que la présence de quantités très faibles de substances aromatiques est décelée par l'action du mélange nitrique, à la seule condition de secouer assez longtemps.

Résultats obtenus :

FRACTION 1 (passant avant l'éther) : Un échantillon de 7^g ne décolorant que 0,2^{cm³} de Br., il n'y a donc pas de substances non saturées en quantité notable. La fraction entière fut alors secouée avec SO₄ H₂ conc. dans un flacon scellé entouré de glace ; l'acide fut renouvelé et les secouages répétés jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche de liquide intéressant ne diminue plus. A ce moment les $\frac{2}{3}$ du volume primitif avaient été absorbés par l'acide. Cette fraction était donc surtout composée d'éther. Malheureusement, le peu de substance restant n'accusa aucune constance, mais au contraire, «s'étala» entre les limites 20° à 30°. Cette fraction intéressante ne put malheureusement être soumise à une étude plus complète, la pointe scellée du récipient qui la contenait s'étant cassée, le liquide si volatil eut tôt fait de s'échapper. Il devait être constitué par un mélange d'hydrocarbures de la série aliphatique, à points d'ébullition bas.

FRACTION 2 : Elle fut entièrement traitée par SO₄ H₂ conc. dans le but de constater si elle ne contenait vraiment que de l'éther. Ce qui resta, non absorbé, fut négligeable.

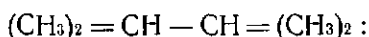
FRACTION 3 (48° - 52°) : Cette fraction soumise à la distillation tend à s'étaler. Un échantillon de 5^{cm³} ne fixe que 0,2^{cm³} de Br. Traitée par SO₄ H₂ conc., en refroidissant énergiquement $\frac{1}{10}$ du volume est absorbé. Les 22^{cm³} restant passaient très nettement à 59° - 59,5°. C'est donc ici un premier cas d'intervention heureuse d'un moyen chimique de purification. L'acide sulfurique ayant fixé l'éther et des traces d'une substance non saturée qui produisaient à la distillation «l'étalage» de cette fraction, a ainsi dégagé la substance principale qui alors distille très nettement.

FRACTION 4 (50° - 54°) : Le liquide est laissé plusieurs jours en présence de Cl₂ Ca qui semble peu agir, un échantillon de 5^{cm³} ne décolore guère que 0,15^{cm³} de Br.

Après secouage énergique en présence de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ conc. ; la fraction qui n'a presque pas diminué de volume passe très nettement $59-60^\circ$. Elle peut donc être identifiée à la fraction précédente. Après les avoir mélangées, une nouvelle distillation vient montrer que la constance de la température d'ébullition s'est maintenue.

Ici de nouveau, la mise en œuvre des moyens chimiques de purification, nous amène à un résultat fort intéressant.

Nous avons ici à faire au diisopropyle



Diisopropyle: $e=58^\circ$ ps.₂₀ $=0,6648$ % calculés: $\frac{16,28\% \text{ de H}}{83,72\% \text{ de C}}$
100

Fractions 3 et 4: $e=59-60^\circ$ ps.₂₀ $=6580$ % trouvés: $\frac{15,98\% \text{ de H}}{83,48\% \text{ de C}}$
99,46

FRACTION 5 ($88^\circ - 89^\circ$): Cette fraction est laissée plusieurs semaines sur du $\text{Cl}_2 \text{Ca}$, qui étant en excès ne se liquéfie pas mais semble pourtant avoir passablement agi, à en juger par son changement d'aspect.

Un échantillon de 5cm^3 décolore $0,34\text{cm}^3$ de Br.

L'action de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ conc. fait diminuer le volume de $\frac{1}{4}$.

Le reste de la fraction, soumise alors à la distillation, passe à $86^\circ - 88^\circ$ nettement. Ici de nouveau, l'intervention de moyens chimiques occasionne un progrès sensible dans le sens de la purification. L'analyse, en effet, accuse ici un % total de 99,78, tandis que précédemment, on n'arrivait qu'à 97,12% (voir page 36). Ce qui sans contredit doit être attribué à la présence d'un peu d'alcool.

Les données analytiques nous amènent à conclure à la présence d'un heptane: Le dimétyldiéthylmétane.

Dim.di.e. métane: $e=86-87^\circ$ ps.₀ $=0,7111$ % calculés: $\frac{16\% \text{ de H}}{84\% \text{ de C}}$
100

Fraction 5: $e=86-88^\circ$ ps.₂₀ $=0,6991$ % trouvés: $\frac{15,64\% \text{ de H}}{84,14\% \text{ de C}}$
99,78

FRACTION 6 (90° - 110°) :

Aucun traitement ne put amener quelque clarté dans cette fraction qui dès le début s'est comportée de façon désavantageuse. L'action du Br. prend ici un caractère spécialement curieux : Dès le début de son adjonction (qui fut opérée sur la fraction entière et non seulement sur un échantillon comme précédemment), il se dépose sur les parois du récipient une huile non soluble qui peu à peu se rassemble en une couche assez bien délimitée au fond du récipient, puis la vitesse de décoloration diminuant et le BrH. commençant à se dégager énergiquement, l'adjonction du Br. fut alors suspendue :

1,8^{cm}³ de Br. furent introduits dans 28^{cm}³.

Néanmoins la couche supérieure persista à s'étaler de 95° - 115°. La couche inférieure, peu mobile, de coloration rouge foncée, dégageant constamment des vapeurs de BrH. ne put être étudiée, étant en trop petite quantité.

FRACTION 7 (114° - 116°) : Un échantillon de 5^{cm}³ décolore 0,4^{cm}³ de Br. Mais ici comme déjà précédemment, cette décoloration n'est plus bien nette, elle n'a plus son caractère instantané, et le dégagement de BrH. se fait remarquer dès le début. Du reste, la présence de liaisons non saturées semble diminuer jusqu'à disparaître complètement à mesure que l'on avance dans la succession de nos fractions.

La réaction du mélange nitrique par contre, qui jusqu'ici avait été complètement nulle, devient sensible bien que très légèrement et après un secouage prolongé.

Ces faits expliquent que dans le cas de cette fraction N° 7 un secouage en présence de SO₄ H₂ conc. n'ait guère fait diminuer le volume total et n'ait eu comme résultat que de faire disparaître complètement la réaction du mélange nitrique.

Le point d'ébullition fut de 115 à 116° lorsque finalement cette fraction fut soumise à une dernière distillation.

Nous avons à faire ici à un octonaphtène C_8H_{10} :
l'hexahydrométaxylène $(CH_3)_2 C_6 H_{10}$. (1,3)

Hexa. h. m. xylène: $e=117-118^\circ$ ps.₂₂ $=0,7460$ % calcul. $\frac{14,3\% \text{ de H}}{85,7\% \text{ de C}}$
100

Fraction 6: $e=115-116^\circ$ ps.₂₀ $=0,7410$ % trouvés: $\frac{15,02\% \text{ de H}}{84,96\% \text{ de C}}$
99,98

FRACTION 9: Cette importante fraction, après avoir été soumise au traitement de $SO_4 H_2$ conc., n'ayant accusé qu'une très faible diminution de volume, bien que les derniers secouages eussent été accomplis en présence d'un $SO_4 H_2$ renforcé par un peu d'Oléum, se comporta à la distillation, absolument comme précédemment, c'est-à-dire ne s'étala pas en dehors des limites $136^\circ - 140^\circ$.

Nous avons à faire ici au même corps que ci-dessus, mais au dérivé para: $(CH_3)_2 C_6 H_{10}$ (1,4)

Hexahydroparaxylène: $e=137,6^\circ$ ps. $=0,7956$ % calcul. $\frac{14,3\% \text{ de H}}{85,7\% \text{ de C}}$
100

Fraction 9: $e=136-140^\circ$ ps.₂₀ $=0,7990$ % obtenus: $\frac{14,41\% \text{ de H}}{85,63\% \text{ de C}}$
100

Etude des parties les moins volatiles du pétrole d'éthylène, passant au-dessus de 160° .

La considération des difficultés rencontrées précédemment, dans le triage de ce mélange de substances constituant les parties les plus volatiles de notre pétrole, devait d'emblée nous faire perdre l'espoir d'arriver à démêler les fractions supérieures, passant en-dessus de 160° . On pouvait toutefois espérer parvenir à se rendre compte assez exactement de la composition des fractions successives et ceci en les soumettant à divers réactifs chimiques et en déterminant par combustion leur pourcentage en C et en H. Il fallait préalablement, par un certain nombre de distillations, opérer un triage plus ou moins approximatif. Il fut opéré comme suit:

Le pétrole était distillé sans colonne en changeant le récipient tous les 10 degrés. Toutes ces fractions étaient ensuite reprises. On constatait alors, comme on pouvait s'y attendre, un «étalage» considérable. Si par exemple, 50^{cm³} avaient passé dans l'espace de 10°, à la reprise, ce n'était plus guère que la moitié qui passait dans ces mêmes limites constituant le «cœur», l'autre moitié constituant les têtes et les queues, s'étalait parfois jusqu'au delà de la limite des 10 degrés caractérisant les deux fractions avoisinantes. Néanmoins toutes les fractions ayant été reprises trois à quatre fois, on eut la satisfaction de constater une diminution sensible de l'étalage.

Dans le tableau ci-dessous, on peut aussi remarquer des régions à maximum et à minimum, bien que beaucoup moins clairement que pour les fractions en-dessous de 160° :

150° - 160° : 60 ^{cm³}	200° - 210° : 15 ^{cm³}	250° - 260° : 165 ^{cm³}
160° - 170° : 60 ^{cm³}	210° - 220° : 10 ^{cm³}	260° - 270° : 90 ^{cm³}
170° - 180° : 35 ^{cm³}	220° - 230° : 25 ^{cm³}	270° - 280° : 170 ^{cm³}
180° - 190° : 20 ^{cm³}	230° - 240° : 80 ^{cm³}	280° - 290° : 115 ^{cm³}
190° - 200° : 25 ^{cm³}	240° - 250° : 115 ^{cm³}	290° - 300° : 125 ^{cm³}
		au-dessus de 300° : 500 ^{cm³}

Dans la composition chimique de ces fractions, il faut remarquer le changement de caractère suivant : Disparition complète de la réaction du Br., c'est-à-dire disparition de toutes traces d'hydrocarbures non-saturés. Présence, par contre, toujours plus importante d'hydrocarbures de la série aromatique se manifestant par une réaction violente provoquée par le mélange nitrique. C'est donc surtout à cette classe de corps que la chasse fut donnée, aussitôt qu'il fut reconnu qu'ils ne s'y trouvaient qu'à l'état d'impuretés. Le principe employé fut les secouages répétés, à la machine, en présence d'acide sulfurique concentré, dont on augmentait la concentration avant chaque nouveau secouage par l'adjonction de petites quantités d'Oléum.

Les secouages étaient interrompus lorsque la réaction du mélange nitrique cessait et lorsque le volume ne diminuait plus. La raison de cette augmentation progressive de la concentration de l'acide était d'aider à la sulfonation et de la rendre la plus complète possible. L'action prudente d'un acide par trop concentré au début, avait pour but d'empêcher qu'une réaction trop énergique, provoquant une élévation de température, ne permît à l'acide d'agir en destructeur sur les autres hydrocarbures, ce qui se manifestait par un dégagement de SO₂, et par conséquent par une augmentation de pression dans l'appareil.

Donnons maintenant un résumé du détail de ces diverses opérations sur un certain nombre des fractions énumérées. Le choix en fut du reste assez arbitraire.

Fraction traitée	Volume d'acide employé	Volume de subst. traité	Volume restant	Action du mélange nitrique	Point d'ébullition après traitement	Analyse	Densité	
I. 150-160°	50+ H ₂ conc. + 01./24 % de SO ₃	50cm ³	50cm ³	nulle	pas varié	14,144 % de H	0,7976	
	50cm ³ —					85,01 % de C		
II. 160-180°	45 + 5cm ³	50	48	nulle	pas varié	99,154	0,7940	
						14,64 % de H		
III. 200-230° (3 fractions réunies)	50 —	50	50	forte	210-230°	13,435 % de H	0,8158	
	45 + 5		47,5	faible		87,145 % de C		
IV. 250-260°	45 + 5	100	47	nulle	250-270° l'étalage a augmenté	100,26	0,9077	
	50 —		98	forte		12,169 % de H		
	45 + 5		95	forte		87,500 % de C		
	45 + 5		72	faible		99,609		
V. 280-290°	40 + 10	100	71	très faible	280-290° légère coloration jaune persiste	12,49 % de H	0,9145	
	50 —		95	forte				87,26 % de C
	45 + 5		80	forte				99,75
	45 + 5		72	forte				
	40 + 10		68	diminuée mais encore sensible				

Les 3 premières fractions traitées, accusent donc à l'analyse une composition voisine de celle qui caractérise

les corps $C_n H_{2n}$ (14,28 % de H et 85,72 % de C). On peut donc considérer ces liquides comme un mélange d'hydrocarbures polyméthyléniques, débarrassés par l'action de $SO_4 H_2$ des hydrocarbures aromatiques qui les accompagnaient. Ces résultats nous permettent en outre de conclure à l'absence d'hydrocarbures aliphatiques. On peut naturellement, à l'instar d'Ipatieff, chercher à préciser en énumérant les substances qui doivent essentiellement composer ces fractions.

FRACTION 1. Elle doit contenir surtout :

Le hexahydrocumène $C_9 H_{18}$ $n_p = 147-150^\circ$ $ps_{20} = 0,787$.

FRACTION 2. Elle doit contenir :

Le hexahydrocymène $C_{10} H_{20}$ $171-173^\circ$ $ps_{17} = 0,8116$

ou le décanaphtène \rightarrow $160-162^\circ$ $ps_{15} = 0,783$.

FRACTION 3. Elle doit contenir :

Le dodécanaphtène $C_{12} H_{24}$ 197° $ps_{14} = 0,8056$

ou le tétradécanaphtène $C_{14} H_{28}$ $240-241^\circ$ $ps_{17} = 0,8190$.

Chez les deux fractions suivantes, ce qui est remarquable, c'est la diminution sensible du % de H et l'augmentation correspondante du % de C. Cela peut fort bien s'expliquer par la présence d'hydrocarbures aromatiques $C_n H_{2n-6}$. Cette opinion est confirmée par l'impossibilité qu'il y eut de faire disparaître la réaction du mélange nitrique.

On peut donc sûrement conclure que les fractions supérieures sont constituées par un mélange d'hydrocarbures des séries aromatiques et hydroaromatiques.

CONCLUSION

En résumé, dans les fractions du «pétrole d'éthylène» distillant en-dessous de 160°, il nous a été possible de déceler nettement, outre l'éther et l'alcool, la présence de quatre substances :

Deux hydrocarbures de la série aliphatiques :

1° un hexane, le diisopropyle.

2° un heptane, le diméthyl diéthyl métane.

enfin, deux hydrocarbures de la série du cyclohexane :

3° le hexahydrométaxylène.

4° le hexahydroparaxylène.

Les difficultés rencontrées pour la séparation de ces substances sont une preuve indiscutable qu'il existe dans cette partie de notre pétrole plusieurs autres substances, notamment des pentanes passant avant l'éther. Mais l'on peut affirmer que les substances ci-dessus énumérées en sont les principaux composants. — Il nous semble superflu d'émettre des suppositions sur la nature des corps que nous n'avons pu saisir. Contentons-nous de rappeler que dans la fraction N° 6, il doit se trouver quelques hydrocarbures qu'il aurait été intéressant de connaître étant donné le volume relativement gros caractérisant cette fraction.

Rappelons aussi que les fractions passant avant 100°, contiennent une quantité notable d'hydrocarbures de la série éthylénique.

* * *

Nous avons intitulé ce travail : «Polymérisation de l'éthylène ; les auteurs précédemment cités et qui sont parvenus à semblables résultats, ont fait du reste de même. Il est

pourtant évident que l'on n'est pas ici en présence d'un phénomène de polymérisation, au sens que l'on donne actuellement à ce mot¹⁾, mais bien plutôt à un phénomène de condensation, c'est-à-dire à un phénomène dans lequel les molécules s'agglomèrent en se liant par des atomes de carbone. Nous n'avons cependant pas eu recours à cette expression de condensation vu les confusions auxquelles elle peut donner lieu, surtout lorsque, comme ici, la substance soumise à la condensation est un gaz.

La création de liaisons entre atomes de carbone fait entrer le phénomène étudié dans la série si importante des synthèses organiques proprement dites, et c'est ce qui en constitue évidemment l'intérêt particulier. En comparaison avec les méthodes de synthèse classique, les conditions dans lesquelles la synthèse s'opère dans notre cas paraissent relativement simples :

Il suffit en effet du contact de l'acide phosphorique et de l'alcool à 220° pour opérer la réaction. Ce n'est guère que dans la condensation des hydrocarbures à liaison triple ou à deux liaisons conjuguées que les conditions sont encore plus simples. C'est malheureusement aussi le cas de la réaction même qui, dans notre exemple, est singulièrement complexe.

Quant au mécanisme de la réaction, nous nous abstenons d'entrer dans une discussion détaillée à son propos, quel que soit l'intérêt qu'elle puisse présenter et quelle que soit l'envie que nous éprouvions à la tenter. Il est trop facile d'établir des hypothèses et trop difficile de les appuyer par des arguments dûment étayés. Il nous paraît cependant indiqué de dire deux mots de celles qui se présentent immédiatement à l'esprit.

1. L'éthylène, formée par la réaction connue, est polymérisée par le contact avec l'acide phosphorique dans les

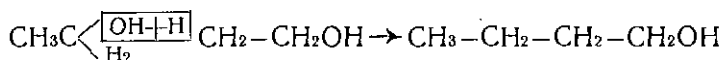
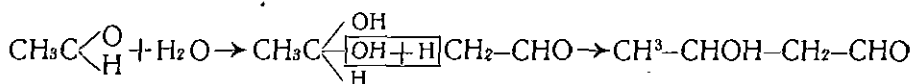
¹⁾ Hollemann. Lehrbuch der organischen Chemie 7. Aufl. S. 118.

conditions de l'expérience. Cette hypothèse est infirmée par l'expérience : Nous avons en effet conduit de l'éthylène à travers de l'acide phosphorique dans les conditions de notre expérience sans jamais obtenir les moindres traces d'un produit de condensation.

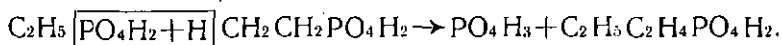
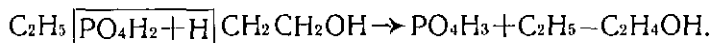
2. L'éthylène se condense à l'état naissant.

On peut se demander s'il est raisonnable de parler de l'éthylène à l'état naissant ; nous croyons que oui. En effet, l'éthylène doit se former par le dédoublement de l'acide éthylphosphorique. Il nous paraît parfaitement plausible de penser que, dans la coopération de deux ou plusieurs molécules d'acide éthylphosphorique, les deux complexes C_2H_4 qui vont être libérés, favoriseront cette libération par une distribution plus conforme à leur nature des valences devenant disponibles dans cette libération.

3. On peut aussi penser à un phénomène analogue à la condensation aldolique :



ou en faisant intervenir l'acide éthylphosphorique :



Sur l'alcool butylique ainsi formé, resp. sur l'éther butylique, la condensation continuerait d'après l'un ou l'autre principe.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces suppositions. C'est en effet un jeu trop facile que d'avoir recours à de semblables façons toutes schématiques pour donner des explications de la formation des corps obtenus et entrevus, tant corps oxygénés qu'hydrocarbonés, tant cycliques qu'acycliques, tant alyphatiques qu'aromatiques, saturés que non saturés.

