

MONOGRAPHIES DE CHIMIE ORGANIQUE
SOUS LA DIRECTION DE
G. DUPONT, A. KIRRMANN, R. LOCQUIN, G. OURISSON

I

IDENTIFICATION
DES SUBSTANCES
ORGANQUES

UN MANUEL DES MÉTHODES
QUALITATIVES ET QUANTITATIVES

PAR

STIG VEIBEL

COLLECTION DE
« MONOGRAPHIES DE CHIMIE ORGANIQUE »

COMPLÉMENTS AU
« TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE »

I

IDENTIFICATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES

*UN MANUEL DES MÉTHODES
QUALITATIVES ET QUANTITATIVES*

par

STIG VEIBEL

Dr. Phil.

Membre de l'Académie Royale des Sciences et des Lettres du Danemark
Professeur de Chimie organique à l'Université technique du Danemark

Adaptation française, par R. PANICO

MASSON ET C^{ie} ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS-VI^e

1957

AVERTISSEMENT

LE TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE de V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN, complet en vingt-trois volumes (dont six comportent deux tomes chacun), commencé en 1931 a été terminé en 1955 par l'édition d'une Table alphabétique générale des vingt-six tomes.

Il forme un ensemble valable quel qu'ait été l'échelonnement nécessaire de la publication.

Il ne s'agit donc pas de substituer au Traité déjà paru un nouveau Traité, ni même de lui apporter de simples suppléments destinés à être en quelque sorte, « épinglés » sur les pages anciennes du Traité comme pour mettre à jour un Dictionnaire ou un Annuaire.

Nous admettons que la base existe. Mais, pour des raisons de fait, quelques exposés se sont trouvés peut-être un peu brefs dans le Traité de Chimie Organique et, d'autre part, plusieurs questions ont évolué avec une telle rapidité depuis une vingtaine d'années qu'on ne saurait se contenter de ce qui a été dit sur elles dans l'ouvrage précité.

C'est pourquoi nous pensons qu'il est utile, soit de compléter les enseignements de celui-ci en tenant compte des nouveaux apports de la Science, soit de présenter, sous le jour des récents progrès de la chimie, des chapitres qui n'ont pas été abordés dans ledit Traité.

C'est le but que se proposent d'atteindre les « MONOGRAPHIES DE CHIMIE ORGANIQUE » dont MM. MASSON et CIE entreprennent la publication.

Les sujets à traiter seront choisis par la Direction de telle sorte que chaque volume ne soit consacré qu'à un groupe de questions connexes pour lesquelles une mise au point s'avère indispensable.

Pour tout ce qui n'a pas « bougé », de même que pour tout ce qui a déjà fait l'objet d'un exposé suffisamment large ou complet dans le Traité de V. GRIGNARD, les « Monographies » se borneront, lorsqu'il y aura lieu, à renvoyer aux pages de l'ouvrage de base.

L'ordre dans lequel paraîtront successivement les divers tomes des « MONOGRAPHIES DE CHIMIE ORGANIQUE » ne sera pas nécessairement celui des divers tomes du « TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE ».

En principe, le mode d'exposition qui a pleinement fait ses preuves dans le « TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE » sera conservé, tant en ce qui concerne les dispositions typographiques qu'en ce qui concerne le plan général des articles.

Toutefois, dans l'écriture des formules chimiques, pour se conformer à l'habitude qui s'est peu à peu généralisée et qui a été consacrée par la XVII^e Conférence de l'Union Internationale de la Chimie à Stockholm fin juillet 1953, le petit chiffre placé à la droite d'un symbole pour indiquer le nombre d'atomes à envisager, sera placé en bas du symbole, c'est-à-dire à la façon d'un indice alors que dans tout le *Traité de Chimie Organique* il a été placé en haut, conformément aux indications de BERZELIUS le créateur de l'écriture chimique.

De même que dans le *Traité de Chimie Organique*, les références font l'objet d'un simple numéro d'ordre dans le texte de chaque chapitre des *Mono-graphies*; elles sont ensuite rassemblées, non pas en bas de page, mais à la fin dudit chapitre sous forme de tableaux dans lesquels elles sont groupées par dizaines pour faciliter leur consultation.

Un indice, répété par les soins des Éditeurs au bas de chaque page imprimée, permet de se reporter, sans ambiguïté, à ces tableaux.

Les Directeurs espèrent que cette nouvelle Collection trouvera, auprès des chimistes, le même accueil que celui qui a favorisé le *Traité de Chimie Organique* qu'elle s'efforcera de mettre en harmonie avec les abondantes acquisitions nouvelles de la science.

G. DUPONT, R. LOCQUIN, G. OURISSON.

PRÉFACE

L'ANALYSE fonctionnelle constitue l'un des soucis majeurs du chimiste organicien ; lorsque ce dernier a obtenu, par synthèse ou par extraction, un produit défini, lorsqu'il a purifié ce dernier et contrôlé sa pureté, lorsqu'il a déterminé sa formule brute par l'analyse élémentaire, le problème qui se pose à lui est la détermination de sa formule développée et, en premier lieu, la caractérisation des fonctions chimiques que doit comporter celle-ci.

Certes, les traités classiques de chimie organique exposent en général les méthodes de diagnose et de dosage des fonctions chimiques à propos de l'étude de celles-ci, mais ces développements sont souvent largement dominés par celui des méthodes de préparation, et de ce fait l'importance des méthodes analytiques apparaît souvent sous-estimée. Or, l'application de l'analyse fonctionnelle est toujours délicate. Elle demande, de la part des expérimentateurs, autant d'attention que de méthode, et une pratique consommée pour résoudre les difficultés qu'à chaque instant soulève la grande diversité des structures organiques. Aussi bien est-il nécessaire, qu'au moment même de sa formation, le chimiste soit préparé à son rôle par un entraînement systématique développé.

Un des protagonistes les plus distingués de cette orientation de l'enseignement de la Chimie analytique organique est sans contredit le Professeur Stig Veibel, professeur de chimie organique de l'Université de Technologie de Copenhague.

Depuis 1927, Monsieur Stig Veibel a, en effet, organisé et développé, à l'Université de Copenhague, un enseignement en vue de l'identification des corps organiques par leurs groupes fonctionnels. Cette organisation a comporté, aussi bien au point de vue de la préparation de la licence que du diplôme d'Ingénieur Chimiste, à la fois des cours magistraux et des séances prolongées de travaux pratiques (enseignement comportant environ 40 journées de travail de 5 heures).

Cette formation était sanctionnée par des épreuves pratiques prolongées (6 journées de 6 heures) ayant en vue l'identification de 2 substances assez compliquées, accompagnée d'un rapport détaillé sur les méthodes suivies.

L'expérience acquise ainsi pendant 30 ans et les méthodes sélectionnées auxquelles il est arrivé, ont été exposées par Monsieur Stig Veibel dans un ouvrage qui a eu déjà 3 éditions.

Cet auteur a bien voulu préparer pour la collection de « Monographies » un ouvrage qui est une mise à jour complète des précédents.

Toutes les méthodes de diagnose et de dosage réunies dans cet ouvrage ont donc subi, de multiples fois, l'épreuve de l'application; elles sont simples et sûres et exposées avec clarté et méthode; elles doivent conduire au résultat désiré avec un minimum de tâtonnements.

Certes, on ne doit pas mésestimer l'énorme aide qu'apportent aujourd'hui au chimiste pour l'analyse fonctionnelle, les méthodes physiques telles que la spectrographie. Celles-ci, qui ont ces dernières années fait des progrès considérables, seront développées dans l'un des prochains tomes de ces « Monographies ». Mais, si sur divers points, elles complètent ou contrôlent les méthodes chimiques, elles ne sauraient se substituer à ces dernières.

En terminant, qu'il nous soit permis de signaler l'aide précieuse qu'a apporté à l'auteur Monsieur Panico en acceptant de corriger la traduction faite par Monsieur Veibel lui-même. Il s'est acquitté de cette tâche délicate et de la correction des premières épreuves avec une conscience digne des plus vifs éloges.

Je suis certain que cet ouvrage sera bien accueilli par les chimistes français et qu'il leur sera d'une grande utilité.

G. DUPONT.

AVANT-PROPOS

L'ORIGINE du présent manuel remonte à 1925. A cette date, l'Université de Copenhague et l'Université Technique du Danemark ont inscrit l'*analyse fonctionnelle*, c'est-à-dire l'identification des substances organiques par la méthode des groupements fonctionnels, au programme du cours de chimie organique à l'usage des candidats à la licence ès sciences et des élèves ingénieurs chimistes.

Le temps consacré à l'analyse fonctionnelle ne pouvant excéder 40 journées de 5 heures, il m'a semblé nécessaire de rédiger un manuel adapté au temps disponible, contenant un certain nombre de méthodes de détection et de dosage des diverses fonctions. Le choix de ces méthodes devait être nécessairement limité, mais cependant pas trop restreint, afin que les étudiants ne fussent pas portés à considérer les méthodes proposées comme les seules utilisables, voire même existantes.

L'expérience poursuivie depuis trente ans a montré qu'il est possible d'assimiler, même à l'aide d'un cours aussi condensé, cette branche de la chimie analytique et de parvenir à identifier des corps déjà compliqués.

A la fin du cours, chaque étudiant doit reconnaître deux substances. Il dispose pour cela de 6 journées de 6 heures, y compris le temps consacré à l'examen de la pureté des composés et à leur purification éventuelle. Il rédige ensuite un rapport dans lequel il mentionne les critères de pureté des substances étudiées, la recherche des éléments et des groupements fonctionnels présents, ainsi que les méthodes utilisées pour la détermination du poids d'équivalence vis-à-vis d'un ou plusieurs éléments ou fonctions. Il envisage les structures possibles compatibles avec les résultats obtenus, et, finalement, prépare un ou plusieurs dérivés caractéristiques pour confirmer l'identité de chaque substance. Parfois, il lui faut effectuer le dosage d'un de ces dérivés pour pouvoir déterminer le poids d'équivalence du composé initial.

Trois éditions danoises de ce manuel ont connu un certain succès en Scandinavie. L'intérêt pour l'analyse fonctionnelle croissant dans tous les pays, j'ai été amené à publier, en 1954, une quatrième édition, en langue anglaise cette fois, afin d'en permettre la diffusion hors de la Scandinavie.

La présente édition ne constitue pas une simple traduction de l'édition

anglaise, mais plutôt une adaptation : l'auteur a profité des deux années écoulées pour se livrer à une étude critique des méthodes proposées et introduire quelques perfectionnements.

Je tiens à remercier ici, pour leur concours, non seulement mes collaborateurs danois, mais aussi tous ceux qui, par une critique de l'édition anglaise, m'ont donné la possibilité de perfectionner cet ouvrage. J'espère que, dans sa forme actuelle, il pourra rendre service aux laboratoires d'enseignement et surtout de recherches.

La publication de l'édition française n'a été possible que grâce à la collaboration précieuse de M. Robert Panico, docteur ès sciences physiques, qui a corrigé mon texte français d'une façon extrêmement consciencieuse. Je tiens à lui exprimer ici ma reconnaissance pour la patience avec laquelle il a établi un manuscrit bon à tirer.

Enfin, je tiens à remercier la Direction des *Monographies de Chimie Organique*, MM. les Professeurs R. Locquin, G. Dupont et G. Ourisson, qui m'ont fait l'honneur d'incorporer mon modeste manuel dans la Série des Monographies liées au fameux *Traité de Chimie Organique* de V. Grignard.

Copenhague, juin 1956.

STIG VEIBEL.

PLAN DE L'OUVRAGE

1^{re} PARTIE. — VÉRIFICATION DE LA PURETÉ DE LA SUBSTANCE.

2^e PARTIE. — LES ÉLÉMENTS.

3^e PARTIE. — EXAMEN PRÉLIMINAIRE ET RÉACTIONS GÉNÉRALES.

4^e PARTIE. — DÉTECTION ET DOSAGE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS :

1. Le groupement oxhydryle. — 2. Le groupement carbonyle. — 3. Hydrates de carbone. — 4. Acides carboxyliques. — 5. Esters. — 6. Substances alcoxylées. — 7. Amines. — 8. Acides aminés. — 9. Amides. — 10. Nitriles et isonitriles (*carbylamines*). — 11. Diazoïques. — 12. — Azoïques. — 13. Dérivés azoxyaryliques. — 14. Hydrazines. — 15. Composés nitrés. — 16. Composés nitrosés et composés isonitrosés. — 17. Hydroxylamines substituées. — 18. Substances contenant de l'oxygène « mobile » (*oxygène actif*). — 19. Composés halogénés (*autres que les composés iodosés et iodylés*). — 20. Composés contenant du soufre. — 21. La double liaison. — 22. La triple liaison. — 23. Hydrocarbures.
-
-

COMPOSITION DES RÉACTIFS

Acétate de calcium.	2 N
Acétate de plomb	2 N
Acétate basique de plomb :	

On chauffe 1 litre de solution d'acétate de plomb au bain-marie pendant 3 heures avec 200 g d'oxyde de plomb, en agitant fréquemment. On laisse déposer l'excès d'oxyde de plomb et on décante le liquide clair.

Acétate de potassium.	N
Acétate de sodium.	N
Acide acétique cristallisable (acide acétique « glacial »).	17 N
Acide acétique dilué	4 N
Acide chlorhydrique concentré, 38 %.	12 N
Acide chlorhydrique dilué.	4 N
Acide nitrique concentré, 65 %.	14 N
Acide nitrique dilué	4 N
Acide phosphorique, 89 %.	48 N
Acide phosphorique dilué	4 N
Acide picrique, 1 %.	0,04 N
Acide sulfanilique.	0,025 N

On dissout 5 g d'acide sulfanilique dans un mélange de 104 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 146 cm³ d'eau, et on dilue le mélange à 1 litre avec de l'eau.

Acide sulfureux saturé	0,25 N
Acide sulfurique concentré, 98 %.	37 N
Acide sulfurique dilué	4 N
Acide tartrique.	0,5 N
Amidon.	1 %

On ajoute quelques cristaux d'iodure mercurique pour empêcher la croissance de microorganismes.

Ammoniaque concentrée, 25 %.	12-13 N
Ammoniaque diluée	2 N
Anhydride acétique + pyridine (Delaby et Breugnot).	3,3 M

On mélange 335 cm³ d'anhydride acétique et 665 cm³ de pyridine.

Anhydride acétique + pyridine (Verley et Bölsing).	1,5 M
On mélange 120 cm ³ d'anhydride acétique et 880 cm ³ de pyridine.	

Antimoniate de potassium.	0,1 M
-----------------------------------	-------

On dissout 20 g d'antimoniate de potassium et 50 g d'hydroxyde de potassium dans l'eau et on amène le volume de la solution à 1 litre.

Borate de sodium (Borax) 2 %.	0,05 M
Carbonate d'ammonium.	2 N

Carbonate de potassium.	2 N
Carbonate de sodium.	2 N
Chlorure d'acétyle + toluène.	1,5 M
On dilue 110 cm ³ de chlorure d'acétyle avec du toluène et on amène le volume à 1 litre.	
Chlorure de baryum	N
Chlorure de calcium	N
Chlorure de <i>p</i> -carboxyphénylhydrazinium,	0,2 N
On dissout 4 g de chlorure de <i>p</i> -carboxyphénylhydrazinium dans 100 cm ³ d'eau.	
Chlorure ferrique.	1,5 N
On ajoute 20 cm ³ d'acide chlorhydrique concentré par litre de solution.	
Chlorure mercurique	0,25 N
Chlorure stanneux	N
On dissout 113 g de chlorure stanneux (dihydrate) dans 170 cm ³ d'acide chlorhydrique concentré. On amène le volume du mélange à 1 litre avec de l'eau et on ajoute une petite quantité d'étain en poudre.	
Chlorure titaneux.	0,06-0,1 N
On mélange 100 cm ³ de solution commerciale de chlorure titaneux à 15 % et 200 cm ³ d'acide chlorhydrique concentré. puis on complète avec de l'eau jusqu'à 1 litre.	
Chromate de potassium.	N
Citrate de sodium, 20 %	0,85 M
Cobaltcarbonate de potassium :	
On dissout 7 g de bicarbonate de potassium dans 50 cm ³ d'eau, on ajoute 10 cm ³ d'eau oxygénée à 3 %, puis, lentement en agitant, une solution concentrée de 2,4 g de chlorure cobalteux anhydre.	
Cobaltinitrite de sodium :	
On dissout 150 g de nitrite de sodium et 50 g de nitrate cobalteux dans 500 cm ³ d'eau, on ajoute 30 cm ³ d'acide acétique concentré et on fait barboter dans la solution un courant d'air pendant une heure.	
Dinitro-2-4 phénylhydrazine + acide chlorhydrique	0,01 N
On dissout 2 g de dinitro-2-4 phénylhydrazine dans 500 cm ³ d'acide chlorhydrique dilué et on complète à 1 litre avec de l'eau. On filtre la solution après refroidissement.	
Dinitro-2-4 phénylhydrazine + acide perchlorique	0,12 M
On dissout 12 g de dinitro-2-4 phénylhydrazine dans 500 cm ³ d'acide perchlorique à 30 %.	
Dinitro-2-4 phénylhydrazine + acide phosphorique.	0,25 M
On dissout 50 g de dinitro-2-4 phénylhydrazine dans 600 cm ³ d'acide phosphorique à 85 %, puis on amène la solution à 1000 cm ³ avec de l'éthanol.	
Eau de brome, saturée	0,45 N
35 g environ de brome par litre.	
Ferricyanure de potassium	0,5 N
Ferrocyanure de potassium	0,5 N
Fuchsine + acide sulfureux, voir Réactif de Schiff.	

Hydroxyde de baryum	0,2 N
Hydroxyde de sodium concentré, 30 %	10 N
Hydroxyde de sodium dilué	2 N
Iodate de potassium, 5 %	0,22 N
Iode + iodure de potassium	0,1 N

On dissout 16,7 g d'iodure de potassium dans 200 cm³ d'eau. On ajoute 12,7 g d'iode et on porte, après dissolution complète de l'iode, le mélange à 1 litre avec de l'eau.

Iode éthanolique	0,4 N
Iodure de potassium	0,25 N

Iodure de potassium et de mercure, voir Réactif de Nessler.

Liquueur de Fehling :

I. On dissout 20 g de sulfate cuivrique dans l'eau et on amène à 500 cm³.

II. On dissout 100 g de sel de Seignette et 75 g d'hydroxyde de sodium dans l'eau et on amène à 500 cm³.

Immédiatement avant l'emploi, on mélange des parties égales des deux solutions.

Liquueur de Wijs (Indice d'iode) :

On dissout 9 g de trichlorure d'iode dans un mélange de 700 cm³ d'acide acétique cristallisable et 300 cm³ de tétrachlorure de carbone. On ajoute 10 g d'iode pulvérisé et on agite la solution jusqu'à ce qu'il ne reste pas de traces de trichlorure d'iode (voir p. 278).

α -naphtylamine dans l'acide chlorhydrique éthanolique :

On dissout 1 g d' α -naphtylamine dans un mélange de 0,8 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 100 cm³ d'éthanol à 96 %.

Nitrate d'argent, 10 %	0,6 N
Nitrate d'argent	0,1 N
Nitrate d'argent éthanolique	0,1 N

On dissout 17 g de nitrate d'argent dans 20 cm³ d'eau, puis on verse la solution, en agitant, dans 1 litre d'éthanol à 96 %.

Nitrate de nickel	5 %
Oxalate d'ammonium	0,5 N
Permanganate de potassium, 4 %	1,3 N

Phénolphtaléine :

On dissout 5 g de phénolphtaléine dans 500 cm³ d'éthanol à 96 %.

Réactif de Barfoed :

Solution d'acétate cuivrique à 6-7 % contenant 1 % d'acide acétique libre.

Réactif de Beckmann :

On dissout 300 g de bichromate de potassium (ou de sodium) dans 1500 cm³ d'eau. On ajoute à cette solution 135 cm³ d'acide sulfurique concentré.

Réactif de Dénigès :

On dissout 50 g d'oxyde mercurique dans 200 g d'acide sulfurique concentré et on ajoute cette solution à 1 litre d'eau.

Réactif de Nessler :

On dissout 13,4 g de chlorure mercurique et 50 g d'iodure de potassium dans l'eau et on dilue à 1 litre. (Réactif pour le dosage des triples liaisons, voir p. 281.)

Réactif de Schiff :

On ajoute 20 cm³ d'une solution saturée de bisulfite de sodium à 500 cm³ d'une solution aqueuse de fuchsine à 0,1 %, puis, après une heure, 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

Réactif de Tollens :

On mélange des volumes égaux de nitrate d'argent à 10 % et de soude diluée. On ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque concentrée jusqu'à redissolution de l'oxyde d'argent précipité.

Réactif molybdique :

On dissout 50 g de molybdate d'ammonium cristallisé dans un mélange de 150 cm³ d'ammoniaque concentrée et 150 cm³ d'eau. On complète la solution à 4 litres avec de l'acide nitrique dilué.

Rouge de méthyle :

On dissout 0,1 g dans 300 cm³ d'éthanol et on dilue la solution à 500 cm³ avec de l'eau.

Solution de bromate et de bromure de potassium. 0,1 N

On dissout 11 g de bromure de potassium et 2,8 g de bromate de potassium dans l'eau et on amène à 1 litre.

Sulfate cuivrique. N

Sulfate cuivrique concentré (saturé) 2,5 N

Sulfate double ferrique et d'ammonium. 0,2 N

On ajoute 5 cm³ d'acide sulfurique concentré par litre de solution.

Sulfate de manganèse. 0,5 N

Sulfate ferreux. N

On ajoute 10 cm³ d'acide sulfurique concentré par litre de solution.

Thiocyanate d'ammonium, 10 %. 1,3 N

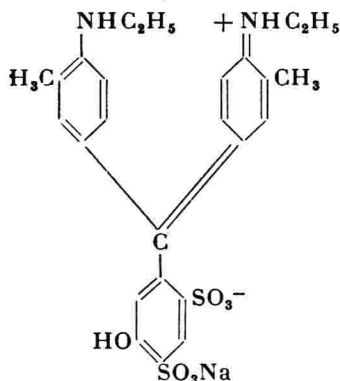
Thiocyanate de potassium. 0,5 N

Violet cristallisé dans l'acide acétique cristallisable. 1 %

Xylène cyanole FF (Indicateur) :

0,5 g d'orangé de méthyle et 0,08 g de xylène cyanole FF* dans 100 cm³ d'eau.

*) Formule de cette substance :



I

VÉRIFICATION DE LA PURETÉ DE LA SUBSTANCE

L'examen d'une substance inconnue doit commencer par une vérification de sa pureté, car très souvent les produits à identifier sont impurs. Dans certains cas, la contamination peut être faible, tandis que dans d'autres, on se trouve en présence de mélanges de plusieurs substances analogues ou différentes. Il est donc nécessaire de purifier la substance : on la débarrassera des impuretés, ou on séparera les différentes espèces chimiques qui constituent le mélange. Les méthodes utilisées sont celles de la chimie organique préparative : recristallisation, distillation fractionnée, méthodes chromatographiques sur un adsorbant convenable ou chromatographie sur papier.

En ce qui concerne *les corps solides*, le critère de pureté le plus souvent utilisé est la détermination du *point de fusion*. Une substance pure a un point de fusion net, c'est-à-dire que l'intervalle de température correspondant au passage de l'état solide à l'état liquide ne dépasse pas 0,5-1°, tandis que pour des substances impures, l'intervalle peut s'étendre sur plusieurs degrés.

Pour la recristallisation, on emploie un solvant dans lequel la substance est notablement soluble à chaud (1 partie dans 5 à 20 parties en poids) et aussi peu soluble que possible à froid. Pour des substances inconnues, on effectue une série d'essais préliminaires avec différents solvants, dans des tubes à essais, pour trouver le solvant convenable pour la recristallisation de la substance. Il faut répéter la recristallisation jusqu'à ce que le point de fusion reste constant. On peut encore s'assurer à nouveau de la pureté de la substance par une recristallisation ultérieure dans un autre solvant : le point de fusion ne doit pas changer.

Le procédé usuel pour la détermination du point de fusion consiste à introduire une très petite quantité de la substance pure, sèche, finement pulvérisée dans un tube capillaire fermé à une extrémité, et à fixer le tube capillaire à un thermomètre par un anneau élastique ou un fil métallique, en ayant soin que le bout du tube soit au niveau du centre du réservoir du thermomètre. Le thermomètre et le tube sont alors chauffés, pour les températures jusqu'à 200°, dans un bain d'un liquide à point d'ébullition élevé comme le glycérol (hygroscopique et par conséquent peu pratique), l'acide sulfurique

2 VÉRIFICATION DE LA PURETÉ DE LA SUBSTANCE

(également hygroscopique) ou l'huile de paraffine. Au-dessus de 200° , on peut utiliser l'acide sulfurique additionné de sulfate de potassium ou d'un mélange à parties égales des sulfates de potassium et de sodium (fondant vers 200°). Actuellement, on dispose de silicones à points d'ébullition très élevés convenant bien à la détermination des points de fusion.

L'appareil le plus simple pour la détermination des points de fusion est tout simplement constitué par un bécher rempli du liquide convenable et muni d'un agitateur qui peut être actionné à la main ou mécaniquement (fig. 1).

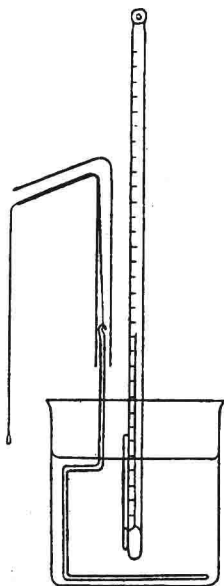


FIG. 1.

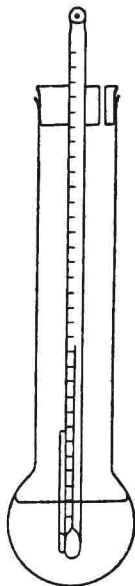


FIG. 2.

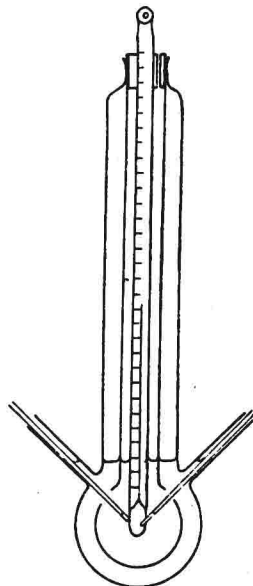


FIG. 3.

L'agitateur doit avoir une vitesse suffisamment grande pour assurer une température uniforme dans tout le bain. Le réservoir du thermomètre doit être situé 1 à 2 cm au-dessus du fond du récipient.

D'autres méthodes pour obtenir une température uniforme sont schématisées dans les figures 2-5.

Certaines substances fondent avec décomposition. Dans ce cas, le point de fusion observé dépend de la vitesse avec laquelle la température du bain s'élève, et les indications des divers auteurs peuvent différer considérablement si aucune standardisation de la variation de la température n'est indiquée et suivie. Une règle assez générale recommande une élévation de l'ordre de $1-2^{\circ}$ au maximum par minute au voisinage du point de fusion. On note la température à laquelle la substance commence à s'affaïsser et celle à laquelle la liquéfaction est complète. On dit que la substance fond dans l'intervalle compris entre ces deux températures, cet intervalle ne dépassant ordinairement pas 1° pour des substances pures. Néanmoins, si la substance se décompose facilement

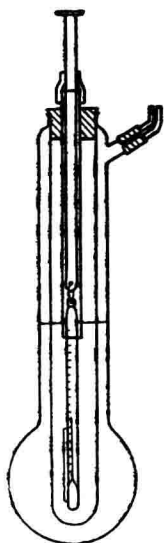


FIG. 4.

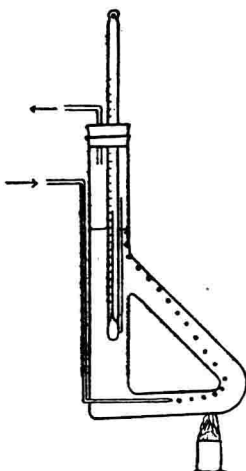


FIG. 5.

par chauffage, on observe souvent un plus grand intervalle. Pour de telles substances, l'appareil représenté figure 3 est particulièrement recommandé. On prépare un certain nombre de tubes capillaires dans lesquels on introduit la substance. On détermine un point de fusion provisoire avec un de ces tubes. On plonge un nouveau tube dans l'appareil à chaque élévation de 2° au-dessus du point de fusion provisoire, le point de fusion réel étant par définition la température à laquelle la substance fond 10 à 15 secondes après avoir été plongée dans le bain chauffé.

Pour une détermination rapide des points de fusion on peut se servir d'un *bain de mercure*. On place dans un gobelet une quantité de mercure, on y introduit un thermomètre, on projette quelques cristaux de la substance à étudier sur la surface du mercure et on chauffe le bain, électriquement ou sur un bec Bunsen. Le moment où les cristaux disparaissent est facilement observé, et on note la température correspondante.

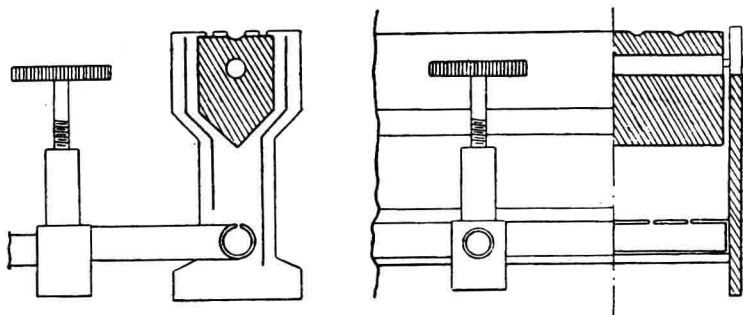


FIG. 6.

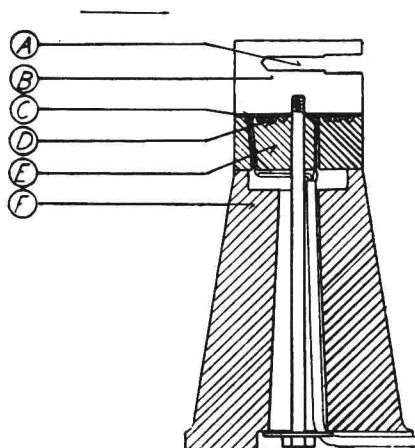


FIG. 7.

Un inconvénient qu'il faut considérer est le dégagement des vapeurs mercurielles, mais pour des points de fusion inférieurs à 200° cet inconvénient n'est pas insurmontable.

Pour la détermination des points de fusion des substances qui sont facilement décomposées par chauffage, on recommande l'emploi d'un bloc métallique chauffé au gaz (*bloc Maquenne*, fig. 6) ⁽¹⁾ ou électriquement ⁽²⁾ (fig. 7). On place une petite quantité de la substance à la surface du bloc. La température de celui-ci est déterminée à l'aide d'un thermomètre placé dans une cavité creusée dans le bloc; on suppose que la transmission de la

chaleur à travers le bloc est suffisamment rapide pour assurer une température uniforme. On détermine un point de fusion provisoire. Des nouveaux échantillons sont placés à la surface du bloc pour chaque élévation de la température de 2° au-dessus du point de fusion provisoire, le *point de fusion instantanée* étant par définition la température à laquelle l'échantillon fond moins de 5 à 8 secondes après avoir été placé sur le bloc chaud.

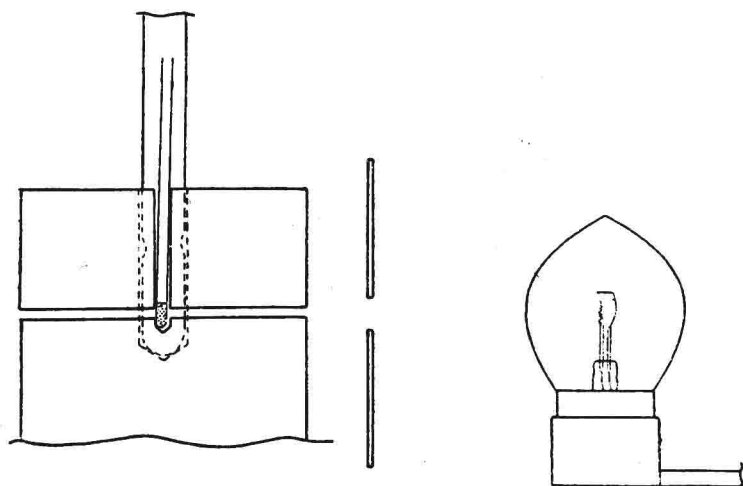


FIG. 8.

Le point de fusion instantanée peut être supérieur au point de fusion déterminé avec des tubes capillaires de plusieurs degrés, voir par exemple ⁽³⁾.

On peut aussi utiliser un bloc métallique pour la détermination des points de fusion avec des tubes capillaires (voir fig. 8).