

Voici un tableau résumant nos mesures et calculs :

Ethers	Densités	Indices de réfraction	Réfr. mol. calculée	Réfr. mol. observée	Tension superficielle	Parachor calculé	Parachor observé	Constante diélectrique
isobutylique . .	0,9822	1,4369	44,8	42,2	28,68	399,5	372	10,6
n-amylque . . .	0,8976	1,4293	49,4	49,4	25,91	438,5	432	4,3
n-heptylique. . .	0,8995	1,4386	58,6	58,3	27,64	518,5	510	4,3
n-octylique . . .	0,8882	1,4401	63,3	63,4	28,21	555,5	554	3,9
phényl-propylique	1,0073	1,5043	64,4	64,6	35,04	533,4	532	4,5
cinnamique . . .	1,0342	1,5328	63,9	65,4	35,03	522,4	485	4,8

RÉSUMÉ

Nous avons essayé d'obtenir le tétrahydro-furfural par déshydrogénation, oxydation directe ou indirecte de l'alcool tétrahydro-furfurylique. Les résultats ont été pratiquement négatifs.

D'autre part, nous avons synthétisé quelques nouveaux éthers-oxydes dérivés de cet alcool; nous avons déterminé leurs constantes physicochimiques, soit densité, indice de réfraction et tension superficielle et nous avons calculé les réfractions moléculaires et les parachors pour pouvoir comparer les valeurs résultants de l'observation à celles données par la théorie. L'odeur de ces éthers-oxydes est agréable, mais pas suffisamment originale pour présenter un grand intérêt pour l'industrie des parfums.

Laboratoire de chimie théorique, technique et d'électrochimie¹⁾
de l'Université de Genève, juillet 1943.

168. Dépôts magnéto-électrolytiques compacts

par Alb. Perrier, C. Mermod et E. Besse-Walter.

(18 VIII 43)

Dans le cadre général de recherches sur la réalisation par contraintes extérieures de textures particulières de métaux microcristallins²⁾, l'un de nous a prévu entre autres que des dépôts électrolytiques formés sous action simultanée de champs magnétiques intenses constitueraient probablement des milieux à anisotropies

¹⁾ Nous tenons à remercier vivement ici M. le Prof. *E. Briner*, directeur de ces laboratoires, pour son bienveillant intérêt.

²⁾ *Alb. Perrier*, Lignes générales d'une théorie de la magnétostriction, *Helv. phys. acta* **4**, 213 (1931). — *A. P.*, Sur l'interprétation mécanique des phénomènes coercitifs, liaisons avec l'aimantation spontanée, application à divers phénomènes, *Helv. phys. acta* **5**, 223 (1932).

permanentes considérables; et dans ce cas, leurs propriétés physiques (non pas seulement magnétiques) pourraient conduire à des connaissances nouvelles, notamment sur la formation et le rôle de réseaux secondaires (mosaïques), dans les cristaux; on entrevoit d'ailleurs aussi des applications.

Le programme de recherches dans ce sens comporte évidemment deux parties bien distinctes: la mise au point de la technique de préparation des échantillons d'une part, l'étude physique des dépôts obtenus de l'autre. Un premier groupe d'essais avec les moyens immédiatement disponibles nous ayant donné un certain nombre de résultats en accord avec les prévisions¹⁾, nous avons entrepris la préparation méthodique d'échantillons de nickel, de fer et de cobalt en quantité et qualité suffisantes pour une étude physique un peu étendue.

Ces expériences, qui supposent un travail systématique et prolongé, étaient amorcées vers le début de la guerre, qui nous suscita immédiatement des difficultés considérables. C'est ainsi que l'équipement électro-magnétique suffisamment puissant que nous comptions avoir préparé pour fin 1939, ne put être en état de fonctionner qu'un an plus tard. Nonobstant cette gêne, qui s'est d'ailleurs accrue, nous avons pu réaliser d'assez nombreuses préparations, dont des contrôles physiques sommaires ont suggéré peu à peu des perfectionnements techniques.

L'exécution immédiate de la deuxième partie du programme, à savoir l'étude physique, a dû être différée ensuite de l'appel de deux d'entre nous à d'autres activités. Le travail devait, bien entendu, être publié dans son ensemble, ses aspects physiques éclairant la mise au point électro-chimique et réciproquement. Mais, puisque les conditions ne s'améliorent pas, nous donnons dans ce recueil un résumé de la technique de préparation, dans l'idée que cela pourrait être utile à d'autres qui poursuivraient des recherches comparables. L'étude physique future paraîtra aux *Helvetica Physica Acta*.

Le problème expérimental. Il se distingue essentiellement de celui qui a été abordé à plusieurs reprises déjà par des physiciens; ceux-ci recherchaient l'effet de la contrainte magnétique sur des dépôts *très minces* de l'ordre de microns ou dizaines de microns, et qui avaient en vue surtout les actions mutuelles aux distances moléculaires. Notre but, au contraire, est de disposer d'éprouvettes où les effets de surface soient négligeables; nous devons arriver dès lors à des lames *parfaitement compactes* sur des épaisseurs de l'ordre du mm. et dont les autres dimensions atteignent le cm. au moins. Cela implique évidemment des dépôts bruts d'étendues passablement plus grandes.

¹⁾ *Alb. Perrier et C. Mermod, Méthode magnétoélectrolytique pour réaliser de fortes anisotropies, Helv. phys. acta 11, 363 (1938). — A. P. et C. M., Anisotropies magnétoélectrolytiques, Helv. phys. acta 11, 468 (1938).*

Cette exigence devient une difficulté dans la condition essentielle de préparation des dépôts, la *contrainte magnétique*. Les premiers essais accusèrent vite la nécessité de champs intenses: de 1000 cersteds au début, nous sommes montés jusqu'à 12.000 en dernier lieu, ce qui ne peut être atteint qu'en rétrécissant à proportion l'espace libre entre des pôles. Dans les dernières expériences, l'entrefer utilisable était en gros un espace cylindrique de 3 cm en hauteur et en diamètre. On voit sans peine les conséquences: difficulté de loger cathode et anodes, bains et accessoires, efforts violents sur les anodes; on verra que nous avons finalement relégué ces dernières à grande distance de l'entrefer.

La *durée* nécessaire des expériences a été un autre élément de complication; car, pendant une opération entière, le courant d'alimentation de l'électroaimant, comme ceux de l'électrolyse et des réglages thermostatiques doivent être maintenus et surveillés.

Tout d'abord une semaine et plus était employée; par les améliorations diverses de l'équipement et du contrôle, cette durée a pu être réduite jusqu'à une vingtaine d'heures, dans certains cas tout au moins.

Mais l'obstacle qui nous a coûté le plus de temps et de peine, et il faut dire aussi de tâtonnements, s'est présenté sous la forme de caprices dans la *structure macrophysique* des dépôts; soit par les effets magnétiques directs sur les ions en voie de cristallisation, soit par l'intermédiaire des mouvements que la force électromotrice de *Laplace* imprime au bain, les dépôts donnent très vite naissance à des *excroissances*, voire des *arborescences*. Outre les pertes considérables de matière et de temps, les dits dépôts en deviennent inutilisables (v. fig. 2, I).

Il est extrêmement malaisé encore d'éliminer complètement des *soufflures* traversant la masse de part en part. Même si elles descendent jusqu'au 1/10 de mm. de dimension transversale, elles peuvent masquer complètement les propriétés physiques que nous recherchons. Ces soufflures sont imputables pour une bonne part aux bulles de gaz qui se dégagent sur la cathode et y demeurent adhérentes avec grande tenacité. On trouvera plus loin les précautions employées pour obvier à cet inconvénient.

Bornons-nous ici à noter encore, en toute brièveté, la fragilité des échantillons, la difficulté de les détacher des électrodes de base sans les modifier, comme aussi de les usiner. Cela concerne surtout leurs propriétés physiques et nous y reviendrons dans le travail ultérieur.

Voici une description de l'appareillage auquel nous avons finalement abouti.

1^o *Les cuves*. Nous avons fait usage pendant longtemps après les premiers essais, de cuves prismatiques en verre pyrex; nous

avons dû les former en accolant deux parties découpées pour les adapter à l'entrefer. On y a installé rigidement deux anodes à égale distance de part et d'autre de la cathode. Cela a nécessité la construction d'une véritable charpente de verre à l'intérieur de la cuve. Les dispositifs auxiliaires de brassage, de réglage de température étaient tous solidaires d'une plaque de fermeture en bakélite.

Lorsqu'il nous a fallu élever considérablement l'intensité des contraintes magnétiques, ce modèle a dû être abandonné pour un autre, dont voici une succincte description.

Cette dernière cuve a été étudiée aux fins essentielles d'épargner de l'espace (intensité des champs!), d'exclure à l'extrême tout contact avec le bain de substances autres que le verre et les électrodes, de soustraire complètement les anodes aux efforts mécaniques, de commander enfin avec plus d'aisance les états physico-chimiques des bains (degré d'acidité, température, etc.).

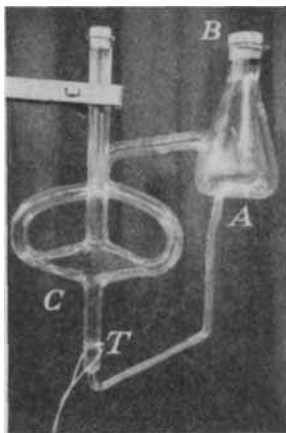


Fig. 1.

La figure 1 représente un exemplaire de ces récipients. Il s'agit essentiellement d'une combinaison de tubes imposant au bain une circulation fermée. On y reconnaît la chambre de cathode C, où aboutissent, symétriquement opposés, deux canaux venant de la chambre d'anode A. Celle-là est elle-même un erlenmeyer. Les différences de température maintenues en permanence entretiennent l'écoulement par effet thermosiphon; de la sorte, le bain électrolytique garde une constitution homogène dans tout l'espace cathode-anode.

Les différents réglages s'exécutent commodément dans la chambre d'anode, c'est-à-dire complètement en dehors de l'entrefer; d'autre part, les électrodes s'introduisent très facilement par les bouchons situés à leur aplomb.

C'est encore par les tiges porte-cathodes qu'on transmettait aux dépôts les *vibrations* d'un noyau d'électroaimant alimenté par du courant alternatif de réseau (but: expulsion des bulles de gaz formées). Le bouchon de l'erlenmeyer sert encore de palier à l'arbre d'une hélice agitatrice (commande: petit moteur électrique).

2° *Electrodes et dépôts.* — En dernier lieu, les *anodes* étaient des fragments de cobalt, fer, nickel, rassemblés et suspendus dans la chambre par des fils de platine. Elles étaient en outre, dans les électrolyses les meilleures, enfermées complètement dans des *sacs de soie grège*. Cette précaution expérimentale s'est montrée d'une grande importance pour éliminer des transports nuisibles de matières; et le choix de ce tissu, le plus favorable, n'a été fixé qu'après bien des essais avec d'autres (flanelle, etc.).

Pièces capitales de l'installation, les *cathodes* ont pris bien des formes successives. Les résultats les plus satisfaisants ont été atteints avec des *plaques de cuivre* rectangulaires, arrondies sur toutes leurs arêtes, polies très soigneusement avec de l'émeri très fin, lavées et décapées au lait de chaux. Il convient de noter que maints dépôts ont dû être complètement rejetés comme défectueux en raison simplement de petites imperfections des cathodes. Ce n'est qu'après bien des essais que nous sommes arrivés à des dépôts suffisamment réguliers et en même temps à réduire à peu de chose les déchets (arborescences, etc.). En dernier lieu, les cathodes rectangulaires étaient complètement encadrées par des enveloppes de verre ajustées, ne laissant découvertes que des régions délimitées exactement. Un exemple de ces dernières cathodes, de leur protection et d'un dépôt achevé est reproduit Fig. 2, F. La comparaison de ce dépôt avec celui de la fig. 2, I donne une idée du chemin parcouru.

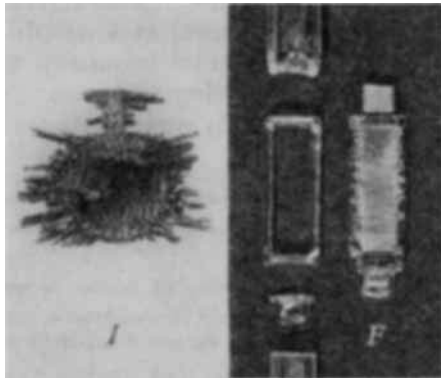


Fig. 2.

3° *Équipement général.* — Nous pouvons ici nous borner à citer seulement les accessoires destinés au réglage proprement chimique

des bains, au maintien des températures et à leurs mesures (couple thermo-électrique Fig. 1, T), à la commande des courants d'alimentation des électrolyses et des électroaimants. L'ensemble représente un équipement assez considérable et robuste, qui doit fonctionner sans interruption ni irrégularité des jours et des nuits. (v. Fig. 3.)

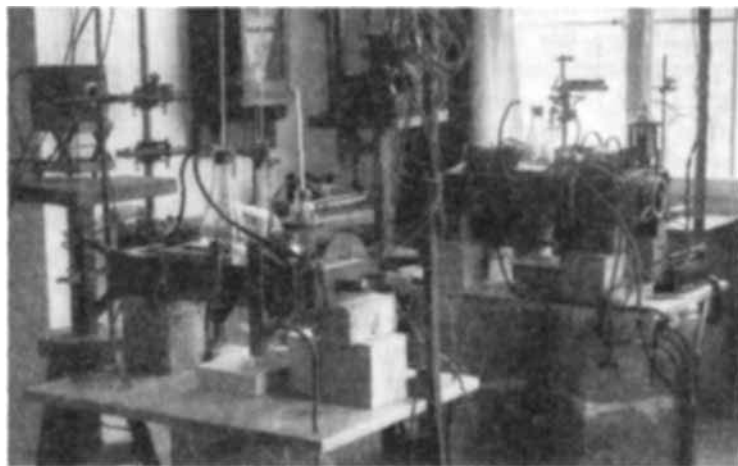


Fig. 3.

4° *Les bains.* — Nous rassemblons ici quelques données précises sur les conditions particulières à chaque cas, qui se sont montrées les plus avantageuses.

Cobalt. — C'est l'élément qui a donné de beaucoup le plus de difficultés; en raison de sa structure d'abord (cristaux du système hexagonal très fortement anisotropes) et aussi du fait que sa préparation électrolytique a été jusqu'ici beaucoup moins étudiée que celle des deux autres métaux, le fer singulièrement. Nous nous sommes arrêtés après passablement d'essais aux quelques directives d'exécution suivantes:

- 1° proscrire les solutions de sels simples dont la pénétration est médiocre,
- 2° appliquer des densités de courant assez considérables, ce qui conduit à pousser la température des bains,
- 3° maintenir un p_{H} peu élevé pour éviter les dépôts de sels basiques et faciliter l'expulsion des bulles d'hydrogène. Ce mode de faire abaisse à vrai dire le rendement en courant de l'opération; mais ce facteur était de peu d'importance pour nous.
- 4° tamponner le bain et lui ajouter des ions capables d'améliorer la surface des dépôts. Les sulfates d'ammonium et de potassium, employés simultanément, nous ont donné les meilleurs résultats,
- 5° choisir des anodes de surface suffisante pour éviter l'oxydation de l'électrolyte dans leur voisinage. Sans cette précaution, le dépôt est noir et inutilisable.

Composition du bain:

eau distillée Q.S. pour 1000 cm³
sulfate de cobalt crist. pur 200 gr.
sulfate d'ammonium pur 50 gr.
sulfate de potassium crist. pur 50 gr.
acide sulfurique pur 4 N 100 cm³
température 60° à 40°
densité de courant sur la cathode 10 à 5 A/dm²

(Le second chiffre pour ces deux rubriques est le plus récent)
acidité maintenue au virage net au bleu du papier au rouge Congo par additions périodiques d'acide sulfurique 2 N ou 4 N
durée des électrolyses: une vingtaine d'heures en dernier lieu.

Fer. — Nous nous sommes arrêtés aux bains de *chlorure ferreux*.

Le corps étant très oxydable, nous devons préserver la solution du contact de l'air autant que faire se pouvait. C'est pourquoi nous avons finalement choisi le bain complexe ci-dessous, qui permettait d'élever la densité de courant et de réduire par là la durée des opérations.

Composition du bain:

eau distillée 600 cm³
chlorure ferreux FeCl₂ + 4 H₂O (sans Fe⁺⁺⁺) 250 gr.
chlorure de calcium anhydre 250 gr.
chlorure de potassium pur 100 gr.
acide chlorhydrique concentré 4,5 cm³
température 95 à 80°

densité cathodique de courant 20 à 10 A/dm²
acidité maintenue au virage au bleu du papier au rouge Congo par additions continues d'acide chlorhydrique 2 N tombant goutte à goutte d'un flacon de *Mariotte*.

Nickel.

Composition du bain:

eau dist. Q.S. pour 1000 cm³
sulfate de nickel NiSO₄ + 7 H₂O 150 gr.
acide sulfurique 4 N 60 cm³
température 60°

densité cathodique de courant 2 A/dm²
acidité maintenue par additions périodiques d'acide sulfurique 2 N
Contrôle au rouge Congo.

5° *Contrôle chimique des dépôts.* — Lorsque les propriétés physiques que nous recherchions sur les échantillons ont commencé à se manifester nettement, nous avons tenu à contrôler leur constitution chimique. Les cathodes de départ étaient les produits *industriels* que nous avons pu nous procurer en quantité suffisante; aussi avons-nous procédé à un certain nombre d'analyses soignées, dont l'exécution présentait quelques difficultés, de ce fait entre autres, que nous ne pouvions que nous contenter des déchets de dépôts, le principal devant être réservé pour l'usinage et les expériences physiques. Les solutions à composition semblable ont été préparées avec des quan-

tités de l'ordre de 10 gr. choisies en sorte que les éventuels défauts d'homogénéité se compensent; les parties aliquotes destinées aux divers dosages ont été obtenues par pesées et chaque dosage effectué sur trois ou quatre fractions de solution; les précipités obtenus ont tous été examinés au point de vue de leur pureté.

Le cuivre a été séparé par électrolyse, mais dosé colorimétriquement; son pourcentage est très faible. La somme nickel plus cobalt a été déterminée par électrolyse et le cobalt séparé par l' α -nitroso- β -naphtol.

Pour le fer, le dosage a été exécuté simultanément par iodométrie et gravimétriquement (cf. Unters. v. Stahl u. Eisen, *Bauer* et *Deiss*).

Recherche du manganèse par oxydation en permanganate par le persulfate.

Résultats:

Cobalt.

<i>1ères électrolyses</i>	Co pur	98,89%
<i>2es séries</i>	Co pur	99,30%

Le principal corps étranger était du nickel; dans les 1ères 0,56%, dans les secondes 0,17% seulement.

Fe	0,1%,
----	-------

le reste gazeux.

Fer.

<i>1ères séries</i>	Fe	98,8%
	Ca	traces
	Cl	0,35%

Le reste était de l'hydrogène, environ 0,5%, et quelques matières organiques.

<i>2es séries</i>	Fe	99,4%
	Cl	0,35%

Le reste de l'hydrogène, pas de matières organiques.

On a procédé également à des analyses de contrôle du *Fer Armco* des anodes. Ces échantillons étaient purs à la limite de précision des analyses (0,05 %).

Nickel.

<i>1ères séries</i>	Ni	97,65%
<i>2èmes séries</i>	Ni	98,26%

Les corps étrangers étaient, comme on doit s'y attendre, principalement du fer et du cobalt, dans la proportion moyenne de 0,5% pour l'un et l'autre; le reste était gazeux (H₂).

Nous n'avons pas encore exécuté d'analyses des derniers dépôts obtenus d'une part à l'aide de la cuve la plus perfectionnée et d'autre part à partir d'anodes de nickel parfaitement pur préparé ad hoc par l'*I. G. Farbenindustrie A.G.* de Ludwigshafen. Avec ces échantillons particulièrement précieux, nous sommes contraints de donner la priorité aux prélèvements pour des expériences physiques. De plus,

nous devons exécuter des recherches sur les mêmes échantillons avant et après recuit dans le vide pour préciser l'influence physique, qui peut être considérable, de l'*hydrogène occlus*. Ces éprouvettes les plus récentes atteindront certainement un degré de pureté supérieur.

L'exécution de ce travail a été considérablement facilitée par une aide matérielle du *Fonds de l'Aluminium de Neuhausen*, auquel va l'expression de notre gratitude. Nous adressons aussi à cette occasion encore nos meilleurs remerciements à la *Mond Nickel Cy* de Londres, à la *Cie du Haut-Katanga* à Bruxelles et, enfin, à l'*I. G. Farbenindustrie* à Ludwigshafen pour les métaux mis à notre disposition. La dernière de ces Maisons a bien voulu faire préparer spécialement par la méthode de concrétion « sintern » des blocs de nickel et de fer de haute pureté, destinés d'ailleurs plus particulièrement à d'autres recherches (magnéto-galvaniques) de notre Laboratoire.

Lausanne, Laboratoire de physique de l'Université.

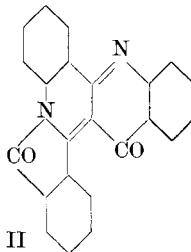
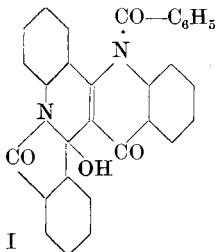
169. Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo VII¹⁾

par Henri de Diesbach, Gérald Rey-Bellet et Tao-Shing Kiang.

(27 VIII 43)

Parmi les produits qui se forment par l'action du chlorure de benzoyle sur l'indigo, on connaît un dérivé de formule $C_{30}H_{18}O_4N_2$ que l'on appelle généralement jaune Höchst R. Ce colorant peut se préparer en chauffant l'indigo en présence de chlorure de zinc, soit avec du chlorure de benzoyle²⁾, soit avec de l'anhydride benzoïque³⁾. On peut aussi le préparer en dissolvant dans de l'acide sulfurique concentré le produit de réaction du chlorure de benzoyle sur l'indigo de formule $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$. Le jaune Höchst R, chauffé dans de l'acide sulfurique concentré à 130⁰, se transforme en un nouveau colorant de formule $C_{23}H_{12}O_2N_2$ appelé généralement jaune Höchst U, qui est isomère du jaune d'indigo 3 G Ciba.

Il y a quelques années, *E. Hope*, *R. W. Kersey* et *D. Richter* ont proposé pour le premier colorant⁴⁾ la formule I et *E. Hope* et *J. S. Anderson* la formule II pour le second colorant⁵⁾.



¹⁾ Helv. **24**, 158 (1941).

²⁾ D.R.P. 279 196, C. **1914**, II, 1136.

³⁾ D.R.P. 270 943, C. **1914**, I, 1043.

⁴⁾ Soc. **1933**, 1002.

⁵⁾ Soc. **1936**, 1474.