

brevet allemand 469 555:

Verfahren zur Herstellung von Farnesol, dadurch gekennzeichnet...;

brevet USA 1 663 817:

A process for the manufacture of farnesol, consisting in...;

brevet USA 1 663 818:

A process for the manufacture of farnesol, consisting in....

On voit, d'une part, qu'il s'agit toujours de la même revendication, présentée dans différents pays; d'autre part, qu'elle vise la préparation industrielle du farnésol, non du farnésal. Il est vrai que le brevet français et le brevet allemand font mention du farnésal comme produit intermédiaire dans une variante du procédé, sans citer de rendement, mais le farnésal ne fait en aucun cas l'objet d'une revendication.

Enfin, M. *Naves* dit avoir obtenu en 1946 déjà un rendement en farnésal de 38%. D'après ses données<sup>1)</sup>, à savoir 1,1 g de farnésal obtenu en partant de 5 g d'acétate de nérolidol, le rendement est de 26,5%. Et encore s'agit-il du rendement non par rapport au nérolidol libre, mais par rapport à son acétate.

Nous ne pouvons donc pas considérer la critique de M. *Naves* comme objective.

Pour terminer, notons que nous avons aussi appliqué au nérolidol le procédé de transformation du linalol en citral<sup>2)</sup> en prenant une quantité équimoléculaire de nérolidol, soit 288 g au lieu de 195,3 g. En tenant compte de la remarque<sup>3)</sup> et en travaillant à une température de 45—47°, nous avons obtenu ainsi un rendement de 50% en farnésal purifié à l'hydrogénosulfite de sodium et distillé (pureté 99,4%, déterminée par oximation). Par réduction avec le  $\text{LiAlH}_4$ , on obtient aisément le farnésol sous une forme très pure<sup>4)</sup>.

Genève, Laboratoires de la Maison  
*Firmenich & Cie (Succ. de Chuit, Naef & Cie).*

### 317. Échanges isotopiques du fer. I

par Ch. Haenny et G. Rochat.

(20 X 49)

Ces échanges isotopiques<sup>5)</sup> ont été étudiés à l'aide du radio-fer 59 dont la période est de 44 jours. Ce radio-élément a été séparé des autres radio-éléments qu'il peut contenir, en suivant l'une ou l'autre des méthodes précédemment indiquées<sup>6)</sup>. La radio-activité a été mesurée à l'aide d'un compteur à paroi mince, en tenant compte de l'absorption de la radiation  $\beta$  à l'intérieur de l'oxyde ferrique calciné pour la mesure. On s'est rapporté pour cela à une courbe type établie dans des conditions reproduites chaque fois aussi rigoureusement que possible. Il a été facile de déterminer l'erreur que l'on peut introduire

<sup>1)</sup> Helv. **29**, 1090 (1946).

<sup>2)</sup> Helv. **32**, 1354 (1949).

<sup>3)</sup> Helv. **32**, 1354 (1949), note <sup>8)</sup>.

<sup>4)</sup> La rédaction déclare la discussion close.

<sup>5)</sup> G. Rochat, Thèse, Faculté des Sciences, Lausanne, mai 1948.

<sup>6)</sup> Ch. Haenny, A. Jaccottet et R. Mayer, Helv. **32**, 1406 (1949).

par cette opération qui est inutile toutes les fois où l'on peut comparer les activités de masses identiques.

Un certain nombre de mesures ont été faites sur les solutions placées dans une cuve entourant un tube compteur de *Geiger-Müller*, dans des conditions bien déterminées et constantes.

### 1. *Echange entre $Fe^{+3}$ et $[Fe^{III} (CN)_6]^{-3}$ .*

*S. Ruben, G. Seaborg et J. Kennedy*<sup>1)</sup> n'ont pas trouvé d'échange entre les ions ferriques simples et le fer de l'ion complexe ferricyanure à la température ordinaire, la durée de contact étant de 4 jours. Les autres conditions n'ont pas été publiées. Il était utile pour la suite des recherches prévues de réaliser des expériences analogues en prolongeant le temps de contact entre les composés du fer dans des conditions bien connues.

Des solutions aqueuses de  $p_H$  5, équimoléculaires en ion ferrique et en ferricyanure, et dont la concentration totale en fer était de 0,005-n., toutes obtenues par le mélange d'une solution de chlorure ferrique radioactif et d'une solution de ferricyanure de potassium inactif ont été conservées à l'obscurité dans un flacon fermé, à la température ambiante de 18—20°.

La durée de contact, c'est-à-dire le temps qui s'écoule entre la constitution du mélange et le début des opérations de séparation a varié d'une solution à l'autre. Pour quatre expériences identiques par ailleurs elle a été de 6, 168, 335 et 940 heures. La solution qui est claire aussitôt après le mélange donne peu à peu naissance à un précipité vert qui contient une part du radio-fer. Au bout du temps de contact, les opérations ont été conduites de manière à séparer le fer appartenant aux ions complexes et celui existant à l'état d'ions simples. Les ions ferriques simples dissous ont été précipités par  $NH_4OH$  dans les conditions de l'analyse quantitative. Le précipité vert qui s'est formé dans la solution d'échange, traité par une solution de  $NaOH$  2-n. chaude, donne d'une part une solution qui contient les ions complexes et d'autre part un précipité de  $Fe(OH)_3$  formés par les ions simples qui appartenaient au précipité vert.

On retrouve après séparation toute l'activité dans les fractions correspondant aux ions ferriques simples. Il n'y a donc pas d'échange entre les ions ferriques simples et le fer intérieur de l'ion complexe ferricyanure dans les conditions de nos expériences.

### 2. *Echange entre $Fe^{+3}$ et $[Fe^{II} (CN)_6]^{-4}$ .*

*S. Ruben, G. Seaborg et J. Kennedy* (loc. cit.) ont également signalé l'absence d'échange du radio-fer entre ces deux espèces d'ions après 4 jours de contact pour des conditions qui n'ont pas été publiées.

Les ions ferriques donnent au contact des ions complexes  $[Fe(CN)_6]^{-4}$  le précipité de bleu de Prusse bien connu. On a ajouté 0,0005 molg de ferrocyanure de potassium à 0,0005 molg de chlorure ferrique radioactif dissous dans 75  $cm^3$  d'eau. Le précipité de bleu de Prusse est resté à 100°, à l'obscurité, pendant 282 heures en contact avec la solution surnageante dont le  $p_H$  était de 2,5. La solution contenant l'excès de ferrocyanure de potassium séparé du précipité n'était pas radioactive. Le bleu de Prusse désagrégé par l'action de  $NaOH$  2-n. chaud a donné le fer extérieur au complexe qui contenait toute la radioactivité tandis que le fer complexé s'est montré inactif.

<sup>1)</sup> *S. Ruben, G. Seaborg et J. Kennedy*, J. Applied Physics **12**, 308 (1941).

De ce qui précède, on peut conclure que dans ces conditions les ions fer extérieur et intérieur au complexe ne s'échangent pas.

### 3. *Echange entre $Fe^{+3}$ et $[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{-3}$ .*

Nous avons voulu effectuer des expériences d'échange qui mettent en jeu des ions complexes imparfaits. *F. A. Long*<sup>1)</sup> conclut de ses recherches faites à l'aide de radiocarbone, à un échange rapide. Cet échange rapide des ions oxalates n'implique pas nécessairement celui des ions ferriques centraux, puisque, dans ce cas, toutes les liaisons doivent être rompues.

La solution d'oxalate ferrique a été formée par l'addition de  $K_2C_2O_4$  à une solution de chlorure ferrique inactif. Une solution de chlorure de radiofer ferrique lui a été ajoutée. Le mélange, de  $p_H$  2,5, qui était 0,01-m. en complexe, et 0,01-m. en chlorure ferrique radioactif, a été placé à l'obscurité et à la température ambiante de 17–20°. La durée de contact a été de 17,5 heures pour une première expérience et de 10 minutes pour une seconde. Les ions ferriques simples ont été précipités quantitativement à l'aide d'un tampon urotropine-HCl de  $p_H$  5,5 en présence de  $NH_4Cl$ .

L'activité des deux fractions séparées étant identique, l'échange complet s'effectue donc en un temps inférieur à 10 minutes.

### 4. *Echange entre $[Fe^{II}(CN)_6]^{-4}$ et $[Fe^{III}(CN)_6]^{-3}$ .*

*Ruben, Seaborg, Kennedy* (loc. cit.) ont conclu à l'absence d'échange, c'est-à-dire que d'après ces auteurs, si l'un de ces ions complexes est formé à l'aide de radiofer, celui-ci demeure constamment au même état de valence.

Nous avons préparé du radio-ferrocyanure à partir d'une solution de chlorure ferrique radioactif. Ce sel ferrique est réduit à l'état de chlorure ferreux à l'aide d'une colonne de *Jones* à l'argent<sup>2)</sup>. Cette solution de chlorure ferreux est traitée rapidement par  $Na_2CO_3$  jusqu'au début de la précipitation. On ajoute un grand excès de KCN en agitant et chauffant doucement. La solution ayant passé par plusieurs teintes différentes, on lui ajoute de très petites quantités de  $Na_2CO_3$  jusqu'à ce qu'elle se clarifie en ne laissant plus apparaître qu'un précipité peu abondant de couleur rouille, insoluble dans KCN et qui paraît être du  $Fe(OH)_3$ . La solution filtrée contient le radio-ferrocyanure et d'autres sels dont il s'agit de le séparer. On peut précipiter le ferrocyanure comme bleu de Prusse en milieu de  $p_H$  1,5 et régénérer le ferrocyanure de sodium à l'aide de NaOH 2-n. bouillant. La solution ainsi préparée est amenée au  $p_H$  de 6,5–7 par adjonction de HCl.

La solution de radio-ferrocyanure de sodium mélangée à une solution de ferricyanure de potassium donne lieu à un échange que l'on peut déceler qualitativement assez facilement en précipitant le ferrocyanure comme bleu de Prusse. Le ferricyanure restant en solution, présente une radioactivité importante. Nous observons donc un échange rapide, contrairement au résultat publié par les auteurs mentionnés plus haut.

<sup>1)</sup> *F. A. Long*, Am. Soc. **63**, 1353 (1941).

<sup>2)</sup> *G. Charlot et D. Bézier*, Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale, Masson & Cie, Paris 1945, p. 90.

*Conclusions.*

Dans les conditions où nous avons travaillé:

1. Les ions complexes parfaits  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{-4}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{-3}$ , ne donnent pas lieu à une dissociation qui permette un échange observable entre les ions fer centraux et les ions ferriques simples. Les mêmes ions fer restent toujours complexés ou simples. Ce résultat est valable pour les ions en solution tout aussi bien que pour le bleu de Prusse précipité.

2. Des ions complexes moins parfaits que les précédents, tels que ceux de l'oxalate ferrique donnent lieu à une dissociation dont le degré et la vitesse correspondent à un échange total rapide avec les ions ferriques simples. Dans ce cas et à l'opposé de ce qui se passe dans le précédent, les mêmes ions fer ne restent pas constamment à l'état d'ion simple ou d'ion complexe, mais sont tantôt dans l'un tantôt dans l'autre de ces deux états.

3. Si l'on met en présence dans la même solution des ions complexes parfaits,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , il est assez évident qu'il ne pourra y avoir échange d'ions fer entre eux. Par contre, les deux ions complexes ayant la même composition et ne différant que par l'état de valence, la formation de radioferrocyanure par simple contact entre radioferrocyanure et ferricyanure inactif correspond au transfert rapide d'un électron d'un ion complexe à l'autre. Ce résultat s'accorde avec ce que l'on sait des propriétés électrochimiques des solutions de ferro- et ferricyanures.

Laboratoires de Chimie Physique, d'Electrochimie  
et de Recherches Nucléaires;  
Ecole Polytechnique de l'Université, Lausanne.

### 318. Echanges isotopiques du fer. II<sup>1)</sup>

par Ch. Haenny et E. Wikler.

(20 X 49)

La purification du radiofer 59 utilisé (période 44 jours) ainsi que la plupart des mesures de radioactivité ont été effectuées suivant les méthodes déjà indiquées<sup>2)</sup>. Si la masse d'hydroxyde ferrique est faible la calcination entraîne des erreurs de mesure particulièrement élevées; l'absorption de la radiation est très variable d'une expérience à l'autre. Dans ce cas, il y a intérêt à se servir d'un filtre du type Gooch G 4 de

<sup>1)</sup> 1e comm., Ch. Haenny et G. Rochat, Helv. **32**, 2441 (1949).

<sup>2)</sup> Ch. Haenny, A. Jaccottet et R. Mayer, Helv. **32**, 1406 (1949).