

Zusammenfassung.

Es wird eine präparativ günstige Vorschrift zur selektiven Hydrierung des Veratrum-Alkaloids Jervin (I) gegeben. Das IR.-Absorptionsspektrum des Dihydro-jervins (II) steht in bester Übereinstimmung mit der von Wintersteiner und Mitarbeitern (l. c.) aufgestellten Konstitutionsformel I für Jervin.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

107. Diagrammes *Debye-Scherrer* de corps cristallisant à basse température; application aux alcools¹⁾

par J. M. Dunoyer.

(12 III 52)

L'étude des réseaux cristallins des corps solides à basse température par la méthode de diffraction des rayons X ne comporte jusqu'à présent qu'un assez petit nombre de résultats expérimentaux. Dans son ouvrage sur les basses températures en physique, *Ruhemann*²⁾ décrivait, dès 1937, plusieurs dispositifs permettant de résoudre ce problème expérimental. Certains des appareils décrits permettent de porter l'échantillon à des températures voisines du zéro absolu. Ils ont à peu près tous l'inconvénient d'être d'une réalisation et d'un maniement difficiles. En 1946, *Ubbelohde & Woodward*³⁾ ont indiqué une méthode de refroidissement de l'échantillon qui doit donner de bons résultats. Ils ne disent malheureusement pas comment sont réalisés la mise en place et le centrage de l'échantillon dans la chambre photographique.

Dispositif expérimental.

Nous trouvant en présence de ces lacunes de la documentation dans ce domaine, il a été nécessaire pour aborder cette technique dans de bonnes conditions, de concevoir et de dessiner complètement un appareil dont l'usage s'est révélé commode, et que nous décrivons rapidement. Nous avons bénéficié ici de la grande expérience acquise par notre collaborateur M. L. Bouttier⁴⁾.

Système de refroidissement (fig. 1). Le système de refroidissement est constitué par un tube en laiton A de 10—12 mm de diamètre, plongeant dans de l'air ou mieux, de

¹⁾ Communication présentée à l'Assemblée générale de la Société suisse de chimie du 24 février 1952 à Fribourg et publiée avec l'autorisation du Comité de rédaction.

²⁾ Cambridge University Press 1937.

³⁾ Proc. Roy. Soc. **185**, 448 (1946).

⁴⁾ L. Bouttier, Thèse Paris 1951.

l'azote bouillant; la longueur de ce tube n'est pas critique et dépendra de la hauteur à laquelle se trouve la chambre au-dessus du réservoir de gaz bouillant. Dans le montage que nous avons utilisé la longueur du tube A était de 50 cm.

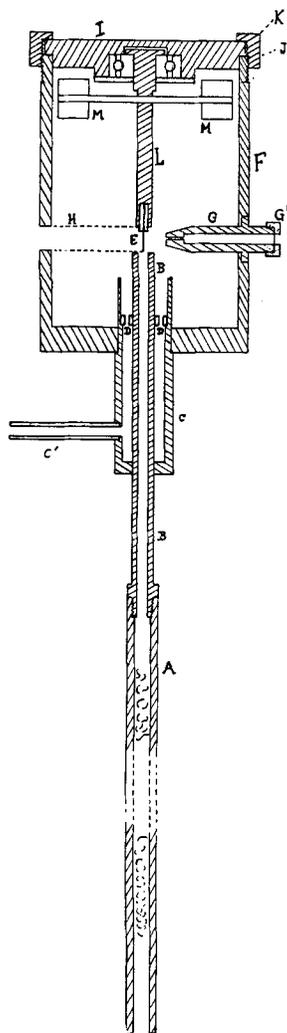


Fig. 1.

complètement assécher le courant d'air. Si cette précaution n'est pas prise, on risque d'avoir sur l'échantillon un dépôt de givre. Cette méthode est d'une mise en oeuvre très simple, elle a le petit inconvénient d'être très dispendieuse en azote liquide.

Chambre photographique. La chambre photographique est faite comme les tubes C et B en maillechort, la faible conductibilité de ce métal permettant d'éviter un refroidissement excessif de l'ensemble de la chambre.

La partie essentielle de la chambre est un cylindre F de 86 mm de diamètre extérieur et de 68 mm de diamètre intérieur. Ce cylindre est percé pour livrer passage au colli-

Le tube A est relié par un pas de vis au tube B, en maillechort, lié lui-même par soudure à la chambre photographique. La position de B dans la chambre est définie par le passage à travers le trou a et la bague D. Le tube C est relié à une pompe à vide par l'intermédiaire d'un volume de quelques litres servant de régulateur de la vitesse d'aspiration. La bague D servant au centrage du tube B est percée sur son pourtour par un aussi grand nombre de trous que possible pour ne pas entraver l'aspiration.

De cette façon l'azote ou l'air bouillant monte par aspiration dans le tube A où il se vaporise, le gaz froid produit débouche à l'extrémité du tube B au niveau de l'échantillon E qui est porté ainsi à basse température; un couple thermoélectrique (non représenté sur la figure) traversant la chambre suivant un diamètre et dont la position est telle que la soudure soit juste en face de l'orifice du tube B, permet de mesurer la température du courant gazeux. Suivant le débit de l'aspiration, l'azote à l'état liquide monte plus ou moins haut dans le tube A et par suite la température du gaz à son passage sur l'échantillon est plus ou moins basse.

Ce système de refroidissement donne des résultats satisfaisants jusqu'à -75°C environ, la constance de la température étant assurée à $\pm 2^{\circ}$ près. Au delà, la constance de la température n'est plus satisfaisante parce qu'il arrive que de petites gouttes liquides viennent jusqu'à la préparation, ce qui abaisse momentanément la température de façon considérable.

Nous avons essayé de remédier à cet inconvénient en bourrant le tube A de tournure de cuivre. Cet artifice a amélioré les choses sans éliminer cet inconvénient.

A l'occasion d'une recherche en cours sur l'alcool méthylique, M. B. Dreyfus-Alain a modifié de façon heureuse le système de refroidissement. Au lieu d'aspirer de l'azote bouillant qui se vaporise dans le tube d'amenée dans la chambre, on souffle de l'air sec qui est refroidi ici dans des serpentins plongeant dans l'azote bouillant. On peut obtenir une vitesse de déplacement du gaz très rapide et la température de l'échantillon peut être abaissée jusqu'à -155°C avec une très bonne constance. Il faut seulement prendre garde que la longueur et le diamètre des serpentins soient suffisants pour

mateur G soudé sur le cylindre. L'extrémité extérieure du collimateur est obturée par une rondelle de plomb, percée elle-même d'un trou de 2 mm, et par une rondelle de papier noir. Cette rondelle assure l'étanchéité du collimateur à la lumière visible ainsi que l'étanchéité à l'air puisqu'elle s'appuie sur le petit trou (2 mm) percé dans la rondelle de plomb. Les rondelles de plomb et de papier sont serrées sur la tranche terminale du collimateur par l'érou G'.

Exactement en face du collimateur, on pratique dans le cylindre F une fente de 10 mm de hauteur sur une profondeur égale au demi-diamètre de F. Le diamètre défini par les deux extrémités de la fente H doit être rigoureusement perpendiculaire au diamètre défini par l'axe du collimateur. On assure une étanchéité suffisante de la chambre à la lumière naturelle et à l'air en collant sur les bords de celle-ci un morceau de papier noir. Le collage est une opération assez délicate, car il faut qu'il soit étanche et que la colle résiste à des températures assez basses. En effet, au cours d'une pose de deux heures, l'échantillon étant au-dessous de -100°C , il se forme sur toute la chambre une couche de givre et la température du cylindre lui-même descend aux environs de -40°C . Pour effectuer le collage, nous avons essayé d'abord l'araldite à froid, mais celle-ci se détache du métal à bases température. Des résultats assez satisfaisants ont été obtenus avec des colles du commerce genre seccotine.

Le film photographique de format 55×180 mm est appliqué sur le papier noir obstruant la fente H, son milieu étant au point d'intersection du cylindre F et de l'axe du collimateur G. Le film est fixé sur le cylindre par deux bracelets de caoutchouc. Par dessus le film, on applique une feuille de caoutchouc de dimensions nettement supérieures à celles du film et fixée également par des bracelets de caoutchouc. Le rôle de cette feuille est double, elle protège le film d'une part de la lumière, permettant ainsi de travailler dans une pièce éclairée, d'autre part, de l'humidité provoquée par le givrage sur la chambre.

Support d'échantillon. Le cylindre F est formé à sa partie supérieure par une plaque I s'emboitant exactement dans le cylindre intérieur de F. Il est nécessaire que l'ajustage de ces deux pièces soit aussi précis que possible sans que la plaque I entre à frottement trop dur dans F¹⁾. L'étanchéité est assurée par une rondelle de caoutchouc J et serrage par la bague filetée K.

Dans la face intérieure de la plaque I est encastré un roulement à billes de petite dimension portant lui-même une broche L de 6 mm de diamètre, dont la longueur est telle que son extrémité inférieure vient affleurer au niveau de la fente H. Le montage sur roulement à billes permet la rotation de l'échantillon sur lui-même, au moyen d'un électro-aimant tournant à l'extérieur de la chambre et entraînant les masselottes M. Ce dispositif n'est d'ailleurs pas pleinement satisfaisant à très basse température où le roulement se coince. L'extrémité inférieure de la broche L est percée suivant son axe d'un trou de 3 mm dans lequel entre à frottement légèrement dur un manchon en laiton lui-même percé d'un trou de 0,4 mm de diamètre. C'est dans ce manchon que l'on place l'échantillon sous forme, soit d'un fil, soit d'un tube capillaire à paroi mince contenant la poudre ou le liquide dont on veut prendre le diagramme. L'échantillon dépassera le petit manchon sur une longueur de 10 mm de sorte que le faisceau de rayons X sortant du collimateur vienne le frapper dans son milieu. On voit que la chambre ainsi conçue, ne comporte, contrairement à ce qui se fait généralement, aucun dispositif de réglage du centrage de l'échantillon. Celui-ci se trouve centré par construction. Il est, en effet, facile, au tour, de bien centrer l'un par rapport à l'autre le cylindre F et la plaque I. Le trou percé dans l'axe de L à sa partie inférieure est centré par le tour, de même que le petit manchon de laiton et son trou axial. La seule partie délicate dans la construction de la chambre est la fixation du collimateur de façon que son axe soit exactement suivant un diamètre, et la perpendicularité de la broche L et de la plaque I. Si l'exécution de ces pièces est bonne, on a l'avantage de ne plus avoir à se préoccuper du centrage de l'échantillon, il suffit seulement de bien placer le collimateur dans le faisceau de rayons X. Cet avantage est particulièrement appréciable quand on travaille sur des échantillons très

1) C'est cet ajustage qui assure, comme on va le voir, le bon centrage de l'échantillon.

transparents au rayonnement X et dont on ne peut pas voir la trace sur un écran fluorescent.

Cette chambre, que nous travaillons actuellement à améliorer encore, est en service depuis un peu moins d'un an, donnant des résultats satisfaisants. Elle s'est révélée d'un usage très pratique, donnant la possibilité de travailler dans une pièce éclairée et supprimant le centrage optique dans le cas des corps transparents aux rayons X, centrage que l'on est jamais sûr de maintenir au cours des manipulations pour le chargement du film photographique.

Elle permet enfin, dans son état actuel, de travailler avec une bonne constance de la température de l'échantillon; entre -155°C et $+200^{\circ}\text{C}$ environ. Il est en effet extrêmement simple de substituer au système de refroidissement un système de réchauffage.

Applications aux alcools¹⁾.

A. *Méthanol solide*. Toutes les observations faites, par les techniques radiocristallographiques sur les alcools aliphatiques, jusqu'à une époque récente sont relatives à l'état liquide, tout au moins en ce qui concerne les alcools liquides dans les conditions ordinaires.

Par l'observation d'anomalies dans la variation de la chaleur spécifique, *Kelley*²⁾ a déjà montré l'existence d'une transition dans l'état solide au voisinage de 159°K ($F. 175,4^{\circ}\text{K}$). Le même résultat a été obtenu depuis par *Smyth & Mc.Neight*³⁾ par l'étude de la variation de la constante diélectrique.

Une série de diagrammes *D. S.* obtenus entre le point de fusion du méthanol et 118°K montrent qu'il existe effectivement un changement de structure à 159°K .

1. Entre 159 et 175°K le diagramme *D. S.* permet de caractériser une structure de type hexagonal compact; les paramètres du réseau sont:

$$c/a = 1,63; a = 4,44 \pm 0,04 \text{ \AA}, c = 7,25 \pm 0,05 \text{ \AA}.$$

Angles de Bragg . . .	11°26'	12°12'	13°04'	16°54'	20°20'	22°12'	23°56'	27°54'	30°44'
Distances réticulaires .	3,87 Å	3,63 Å	3,40 Å	2,64 Å	2,21 Å	2,03 Å	1,89 Å	1,64 Å	1,50 Å
Indices de Miller . . .	101	002	101	102	110	103	112	104	203

Rayonnement incident: Cu, K_{α} ; $T = 165^{\circ}\text{K} \pm 3^{\circ}$.

2. Au-dessous de 159°K , de nouveaux anneaux de diffraction apparaissent, les anneaux caractéristiques de la structure hexagonale subsistant affaiblis. L'étude des nouveaux anneaux ne permet pas, jusqu'ici, de déterminer à quelle structure ils correspondent. Il est vraisemblable que l'on a affaire à une structure à un nombre de paramètres tel que la méthode *D. S.* ne permet pas de la déterminer.

B. *Octanol solide*⁴⁾. Une étude en cours au Laboratoire de Chimie-Physique⁵⁾ sur la constante diélectrique de l'*octanol-1* a porté notre

¹⁾ *B. A. Dreyfus & J. M. Dunoyer*, C. r. **234**, 320 (1952).

²⁾ *Kelley*, Am. Soc. **51**, 180 (1929).

³⁾ *Smyth & Mc.Neight*, Am. Soc. **58**, 1597 (1936).

⁴⁾ *J. M. Dunoyer*, C. r. **233**, 41 (1951).

⁵⁾ Mme *Dalbert*, Thèse Paris 1951.

attention sur ce corps (F. 256° K). Les résultats obtenus sont assez singuliers.

1. A 254° K (2° au-dessous du point de congélation) il n'apparaît que quatre raies correspondant à de petits angles de *Bragg*.

Raie N°	1	2	3	4
Angle de <i>Bragg</i>	10°24'	11°06'	11°50'	14°44'
Distances réticulaires . . .	4,25 Å	3,99 Å	3,75 Å	3,02 Å

Ces raies sont peu intenses, mais fines et de noircissement très uniforme. Ces quatre raies ne nous ont pas permis de déterminer la structure; ici encore, on se trouverait en présence d'un système à plus de deux paramètres.

2. Les diagrammes pris à des températures comprises entre 248 et 212° K ont un tout autre aspect. On distingue 11 raies, peu homogènes, montrant des taches révélant la présence de cristallites assez gros.

Ces raies caractérisent un système hexagonal compact; rapport $c/a = 1,63$; paramètres: $a = 4,47$ Å, $c = 7,28$ Å.

Angles de <i>Bragg</i>	11°28'	12°08'	12°56'	16°52'	20°04'	21°52'
Distances réticulaires . . .	3,87 Å	3,66 Å	3,43 Å	2,64 Å	2,64 Å	2,06 Å
Indices de <i>Miller</i>	100	002	101	110	103	103
Angles de <i>Bragg</i>	23°46'	26°48'	30°18'	34°40'	28°00'	
Distances réticulaires . . .	1,91 Å	1,70 Å	1,52 Å	1,35 Å	1,25 Å	
Indices de <i>Miller</i>	112	101 ¹⁾	203	122	123	

3. Aux températures inférieures à 212° K, la structure hexagonale disparaît à nouveau. Les diagrammes pris à 200 et 153° K présentent le même aspect que le diagramme pris à 254° K.

Il semble donc que, immédiatement au-dessous du point de fusion l'octanol-1 ait une première structure. Entre 253° et 248° K apparaît en superposition une structure hexagonale. Cette dernière n'est stable qu'entre 248 et 212° K.

Des phénomènes de ce genre ont déjà été constatés avec des substances organiques. Dans le cas du méthane, par exemple, dans un domaine étroit autour de 20° K, des raies apparaissent en plus des raies normales, dues au réseau cubique faces centrées²⁾.

Les expériences faites avec l'alcool secondaire *octanol-2* ont montré l'existence d'un état amorphe.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. **185**, 448 (1946).

²⁾ Schallamach, Proc. Roy. Soc. **171**, 569 (1939).

RÉSUMÉ.

On décrit une chambre pour prise de diagrammes *Debye-Scherrer* munie d'un dispositif de refroidissement permettant la prise de diagrammes d'échantillons à des températures allant jusqu'à -155°C . Les premières études faites avec cette chambre ont porté sur le méthanol et l'octanol-1 à l'état solide.

On a montré dans le cas du méthanol que le point de transition à -114°C , antérieurement observé par l'étude de la chaleur spécifique et de la constante diélectrique, était dû au passage d'un système cristallin hexagonal compact à un système à plusieurs paramètres non identifiable par la méthode *D. S.*

Pour l'octanol-1, il existe immédiatement au-dessous du point de solidification ($-17,5^{\circ}\text{C}$) un système à plusieurs paramètres, dont on a pu seulement déterminer les distances réticulaires. Entre -25°C et -60°C apparaît une structure hexagonale compacte qui disparaît à nouveau au-dessous de -60°C , le diagramme présentant alors les mêmes raies qu'entre $-17,5^{\circ}$ et -25°C .

L'octanol-2 a donné un anneau diffus correspondant à l'état amorphe.

Laboratoire de Chimie-Physique
de la Faculté des Sciences, Paris.

108. Zur Kenntnis der Sulfen- und Selenensäuren und ihrer Derivate.

1. Mitteilung.

Selenensäureester

von W. Jenny.

(13. III. 52.)

Während die Ester der Sulfensäuren, $\text{R-S-O-R}'$, relativ leicht zugängliche Produkte sind, konnten Selenensäureester, $\text{R-Se-O-R}'$, bis heute noch nicht dargestellt werden. Diese Tatsache ist überraschend, besonders wenn man daran denkt, dass die freien Selenensäuren im allgemeinen stabiler sind als die freien Sulfensäuren. Dies wird darum oft bei einer Gegenüberstellung der Sulfen- und Selenensäurereihe besonders hervorgehoben¹⁾. *Otto Behaghel & Wilhelm Müller*²⁾ erhielten beim Behandeln von *o*-Nitrophenyl-selenbromid mit

¹⁾ Vgl. in diesem Zusammenhange die vorzügliche Monographie "The sulfenic acids and their derivatives" von *Norman Karasch, Sylvester J. Potempa & Herbert L. Wehrmeister* in *Chem. Rev.* **39**, 277/8 (1946).

²⁾ B. **68**, 1542 (1935).