

## Compléments à l'article « Un TP... historique » de Xavier Bataille et Filip Decaster (*L'Actualité Chimique*, 2013, 377, p. 28)

### À la recherche du produit inconnu Extraits de manuscrits de laboratoire

Tout commence en 1750 à Paris... Le 14 décembre au matin, lors de notre arrivée dans le laboratoire, [...] nous fîmes une réunion lors de laquelle nous eûmes une surprise. Un alchimiste renommé nous rendit visite. [...] Ce dernier fut victime d'un sabotage au cours duquel des malfrats ont totalement effacé les inscriptions figurant sur les flacons. De ce fait, notre ami alchimiste nous demanda de remettre de l'ordre dans ses flacons. Je fus chargé de déterminer la contenance du flacon désigné par le symbole suivant :



Dès lors que je fus en possession de mon flacon, je me lançais dans la recherche. En tant que chimiste averti, mon réflexe fut de vouloir observer la structure même de mon liquide : ce dernier était incolore, assez gras (aspect huileux), restait accroché aux parois du flacon, et présentait une odeur rappelant celle de l'huile. Suite à ces observations, je souhaitais connaître la température de changement d'état de mon ingrédient. J'ai pu déterminer la température d'évaporation grâce à un montage à reflux équipé d'un thermomètre à mercure. La température indiquée fut de 138 °C. Par analogie, je voulus observer la solidification du liquide en plongeant un échantillon de ce dernier dans un mélange de glace et de sel, ce qui, créant un eutectique, permet de refroidir à une plus basse température que 0 °C. Malgré cette baisse de température atteignant les - 18 °C, le produit resta liquide. J'ai donc conclu qu'il avait une température de fusion inférieure à - 18 °C. Poursuivant la piste d'une huile, le test de miscibilité avec l'eau confirmait mes hypothèses ; en ajoutant quelques gouttes de liquide dans un tube à essai contenant de l'eau, j'observais deux phases distinctes. Me rapprochant du but, je décidais de pratiquer une méthode ancestrale consistant à faire réagir de la potasse sur le corps gras pour former du savon ; cette méthode fut nommée la saponification. Pour cela, je mélangeais la substance inconnue avec la potasse dans un tube à essai : aucune réaction ne fut observée, deux phases distinctes furent présentes.

\* \* \*

Nous sommes le 28 mars 1827. Je suis le nouveau chimiste du laboratoire et j'ai découvert par hasard ce manuscrit accompagné d'une fiole recouverte de poussière et de toiles d'araignée. En lisant les résultats de mon prédécesseur Fred Elendcrafts, qui fut décapité lors de la Révolution française, je me suis senti dans le devoir, poussé par ma curiosité, de reprendre son œuvre. Influencé par mon entourage, en particulier Monsieur Émile Littré, nous nous sommes intéressés à la densité de ce liquide. La méthode étant simple mais impliquant néanmoins l'utilisation d'une balance de précision, nous avons dû faire appel à la générosité et la bonté de l'Académie des sciences présidée par Louis Gay-Lussac. La mesure pouvant être faite grâce à la pesée d'un volume précis de liquide, nous avons obtenu une densité de 0,83. M'étant penché sur la supposition de mon prédécesseur Franck, je décidais d'aborder d'autres pistes que l'huile. Quelques années se sont écoulées et un collègue chimiste, Charles-Louis-Arthur Barreswil, vint s'installer peu loin de mon laboratoire. Ce dernier me trouvant fort sympathique me proposa de collaborer avec lui au sujet d'un groupe fonctionnel peu connu : les alcools déshydrogénés, aussi appelés aldéhydes. Au bout de quelques années de recherche, nous réussîmes à créer un réactif grâce auquel nous pouvions prédire avec certitude la présence d'un groupe aldéhyde. Je fis donc ce test sur mon produit inconnu et il s'est avéré négatif. Quatre ans plus tard, mon voisin C.L.A. Barreswil, tardant à officialiser sa découverte, se fit voler la découverte par un germanique

dénoté Hermann von Fehling. Durant presque dix ans, je travaillais sans résultats [...]. Ce n'est qu'en 1853 qu'un ami chimiste m'a parlé d'une méthode révolutionnaire pour observer la présence d'atome d'oxygène oxydable dans la structure de la molécule. Cette technique consiste à oxyder mon produit par l'effet d'une solution dénommée le permanganate de potassium. Je trouvai cela étrange mais j'étais bien curieux de le voir. Pour cela, j'ai introduit 0,5 mL de ma solution et j'ai ajouté goutte à goutte la fameuse solution violette. Et au fur et à mesure que je versais le réactif, la solution devenait brune.

\* \* \*

Je me présente : je suis un chimiste français, membre de l'Académie des sciences, et je viens de découvrir une malle appartenant à un collègue du siècle passé, Léon Ardevinci. Il est allé en Russie à des fins scientifiques et y est malheureusement décédé en 1878, frappé par une épidémie de peste. Aujourd'hui, je me suis intéressé à ce flacon poussiéreux datant de plus de deux siècles. Grâce à la méthode révolutionnaire proposée par Archer John Porter Martin et son ami Richard Laurence Millington Synge, je fis un dépôt de produit sur une plaque d'aluminium recouverte d'un gel de silice puis j'effectuais une oxydation par le permanganate de potassium en plongeant ma plaque dans cette solution durant quelques secondes. Le résultat fut immédiat : une tache brune se dessinait autour du dépôt, ce qui signifiait que mon produit a été oxydé, car la coloration brune est due au dioxyde de manganèse formé à l'issue de l'oxydation. Je décidais alors d'observer cette plaque au microscope : je ne vis absolument rien au niveau du dépôt. J'ai donc conclu que le produit formé n'était pas solide dans les conditions de température données. Après de longues réflexions et des nuits passées à lire des publications de chimistes contemporains, je conclus qu'il s'agissait d'un alcool. Suite à cette conclusion, j'ai contacté un collègue américain, un certain Howard J. Lucas qui m'a expliqué sa méthode pour déterminer avec précision la classe d'alcool. Je procède donc à ce test en versant quelques gouttes du liquide inconnu dans le fameux réactif de Lucas ; rien ne se passe. Je contacte donc Howard qui m'explique qu'il s'agit d'un alcool primaire. Je consulte alors les encyclopédies pour voir les caractéristiques des alcools primaires tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, le pentanol... Et arrivant au pentanol, j'ai vu que sa densité est de 0,8, ce qui correspond avec la valeur trouvée par Léon Ardevinci. Sa température d'ébullition est de 138 °C, ce qui correspond exactement à la valeur trouvée par Fred Elendcrafts. Pour en être sûr, je relevais l'indice de réfraction tabulé à 1,408 : lors de la mesure, je retrouve la valeur tabulée ! J'en conclus donc que le flacon contenait du **pentan-1-ol** !

G. Romanov

---

Tout d'abord, nous avons eu le droit à une entrée fracassante et très théâtrale de notre cher préparateur, muni d'une cape, d'un masque et d'une valise contenant une tête de mort, un livre magique, et bien sûr seize flacons sur lesquels étaient inscrits des symboles qui nous étaient destinés. Il nous a appelé chacun notre tour et nous a remis un flacon, lequel contenait un solide pour certains et un liquide pour d'autres. Le **but de ce TP** étant d'arriver à la fin de la séance à déterminer le contenu du flacon. Pour cela, nous avions à notre disposition de nombreux livres, mais également des tests qui nous permettaient de trouver avec exactitude la composition du solide ou liquide, que nous pouvions faire selon un intervalle de temps restreint, et l'année qui y était associée. [...] Au début, nous étions en **1750** ; nous pouvions donc observer, toucher, sentir mais pas goûter notre produit. [...] J'ai fait un **test de solubilité**. J'ai donc mis dans un tube à hémolyse de l'eau puis quelques gouttes du liquide inconnu. J'ai pu observer qu'il y avait deux phases, dont la phase aqueuse qui se trouvait en bas. J'en ai donc conclu que le liquide inconnu était de nature organique, et apolaire (avec une longue chaîne carbonée par conséquence). Puis j'ai fait un **test pour connaître la température d'ébullition** de mon produit. Je l'ai donc mis dans un ballon avec un barreau aimanté, surmonté d'un réfrigérant, muni au-dessus d'un thermomètre qui nous permettait de connaître sa température d'ébullition. J'ai donc pu observer que sa température d'ébullition était aux alentours de 110 °C. Nous sommes passés ensuite en **1850**. J'ai donc commencé par le **test de la liqueur de Fehling** pour savoir si le liquide inconnu contenait des sucres réducteurs avec une fonction aldéhyde ou des aldéhydes. J'ai mélangé la solution A contenant 18 g de sulfate de cuivre dans 250 mL d'eau avec la solution B contenant 87 g d'acide tartrique et 5 g d'hydroxyde de sodium dans 250 mL d'eau, en prenant 50 % de chaque de façon à

obtenir une solution bleu foncé. J'y ai ajouté par la suite quelques gouttes de mon produit, et j'ai fait chauffer le tout au bain-marie quelques minutes. J'ai pu observer que ma solution était toujours bleue ; le test était négatif. Il n'y avait pas formation d'un précipité rouge brique de cuivre. J'en ai donc conclu que le produit testé ne contenait pas de fonction aldéhyde. Par la suite, j'ai fait le **test du réactif de Tollens** pour savoir si mon produit contenait des sucres réducteurs. J'ai versé quelques mL du réactif de Tollens dans un bécher et j'y ai ajouté un peu du liquide inconnu à tester que j'ai fait chauffer doucement au bain-marie. J'ai pu observer qu'il n'y avait pas d'argent se déposant sur les parois, formant ainsi un miroir d'argent ; le test était négatif. [...] Plus tard nous étions en **1900**, nous pouvions donc faire la **mesure de l'indice de réfraction**. J'ai alors déposé mon liquide sur le réfractomètre, et observé que l'indice de réfraction était égal à 1,4610 avec une température de 14 °C, l'indice de réfraction corrigé étant  $n^{20} = 1,4592$ . L'indice de réfraction m'aurait aidé si j'avais eu quelques pistes sur la composition du liquide inconnu ; cependant, je ne savais toujours pas de quelle famille était le liquide. C'est donc pour cela que j'ai continué les tests. [...] En **1950**, nous pouvions faire le **test infrarouge**. Après avoir fait ce test, j'ai pu observer que le spectre obtenu était caractéristique d'une cétone. Afin d'être sûr de la composition du liquide inconnu, j'ai fait le test à la 2,4-DNPH. Pour cela, j'ai mis quelques mL du liquide inconnu dans un bécher dans lequel j'ai ajouté quelques mL du réactif 2,4-DNPH que j'ai mis dans la glace. Il s'est alors formé un solide jaune-orangé que j'ai filtré par la suite. Le solide obtenu était une hydrazone. Je l'ai ensuite séché à l'étuve (environ 60 °C), puis j'ai pris son point de fusion. Après avoir étalonné, j'ai pu observer que mon hydrazone avait une température de fusion égale à 160 °C. J'ai alors vérifié dans le tableau des hydrazones à quoi correspondait ce point de fusion. Et j'en suis arrivée à la conclusion qu'il s'agit de cyclohexanone car sa température de fusion est égale à 162 °C. Afin de vérifier qu'il s'agissait bien de cyclohexanone, j'ai fait l'**infrarouge** de la cyclohexanone commerciale, et j'ai comparé les deux spectres qui se sont avérés identiques. J'ai fait par la suite un dernier test afin d'être sûre de la composition du liquide inconnu par **CPG**. J'y ai injecté le liquide, ainsi que le produit commercial, et j'ai pu observer qualitativement qu'il s'agissait du même produit. Et pour finir, je suis allée voir dans le dictionnaire des bases de données si tous les tests effectués préalablement correspondaient bien aux données du « dictionnaire ». Je peux donc dire avec certitude que le produit contenu dans le flacon était de la **cyclohexanone** !

C. Scherrer

J'ai eu comme produit inconnu un solide blanc très fin. Pour commencer, je voulais savoir si mon produit était polaire ou non. Pour cela, j'ai mélangé mon solide dans plusieurs liquides de différentes polarités afin de comparer les solubilités :

<b>Polarité du solvant</b>	Eau : très polaire	Acétone : un peu polaire	White-spirit : apolaire
<b>Solubilité du produit</b>	Très soluble	Insoluble	Insoluble

On peut en déduire de ces résultats que mon produit est très polaire. Ensuite, j'ai mesuré le pH du solide dissous dans l'eau pour déterminer son caractère acido-basique. Le solide a un pH 7, donc un caractère acido-basique neutre. Comme mon produit est polaire, j'ai effectué le test de la liqueur de Fehling pour voir si le produit avait une fonction aldéhyde ou cétone qui le rendait polaire. Ce test s'est révélé positif, mettant ainsi en évidence la présence d'une fonction aldéhyde ou cétone. **Test de liqueur de Fehling** : on voit l'apparition du solide rouge  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans la solution bleue de sulfate de cuivre plongée dans un bain-marie. J'ai voulu confirmer ce résultat par un test de Tollens mais ça n'existait pas encore. Ensuite, j'ai mesuré la température de fusion du produit qui était de 180 °C avec le banc Kofler. J'ai pu déduire de cette forte température de fusion que le solide devait avoir une structure proche de celle de l'acide benzoïque et qu'il a plusieurs groupements polaires tels que  $-\text{OH}$  et  $-\text{NO}_2$  qui le rendent très soluble dans l'eau. Puis, j'ai effectué le test de Tollens qui s'est aussi révélé positif pour confirmer le résultat obtenu par le test de la liqueur de Fehling. **Test de Tollens** : on voit l'apparition du miroir d'argent dans le tube à hémolyse dès qu'on plonge le tube avec un peu de notre produit mélangé avec le réactif de Tollens dans un bain-marie. J'ai ensuite analysé le produit par infrarouge ATR. Sur le spectre IR, on voit plusieurs bandes caractéristiques telles que :

- ⚡ Bande large  $-\text{OH}$  de l'alcool
- ⚡ Bandes larges  $\text{C}-\text{H}$  de l'aldéhyde

✚ Bandes fines C–O de l'alcool secondaire

Avec ce spectre, j'ai finalement trouvé que mon produit mystère était du **glucose**.

**I. Mouttoucomarassamy**

---

Le but de ce TP était d'identifier une espèce. On avait ainsi chacun un solide ou un liquide à caractériser. Pour cela, nous devions respecter une échelle des temps pour pouvoir utiliser certaines manipulations [...]. Le produit sur lequel je devais travailler était un liquide limpide incolore. Pour commencer, j'ai effectué différents tests de miscibilité : avec l'eau, le test est négatif ; avec le white spirit, le test est positif, nous pouvons ainsi en déduire que la molécule est apolaire ; et avec l'acétone, le test est positif. J'ai ainsi pu préparer le test avec la liqueur de Fehling, qui permet la caractérisation des sucres réducteurs contenant des aldéhydes. Ce test s'est avéré négatif (la solution n'est pas devenue rouge). Pour établir le nom d'une molécule, il est intéressant de connaître ses propriétés physico-chimiques. J'ai donc pesé un volume  $V$  de mon liquide pour trouver la densité de celui-ci. Ensuite, j'ai effectué un chauffage à reflux de mon produit pour trouver sa température d'ébullition : j'ai trouvé  $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Après nous étions dans les années 1900, j'ai pu effectuer le test avec le réactif de Tollens (1880) qui permet de définitivement repousser l'hypothèse d'un aldéhyde ; ce test est aussi négatif (l'argent ne s'est pas déposé sur les parois). Puis j'ai utilisé le réfractomètre, qui a été inventé vers 1860, pour trouver son indice de réfraction et j'ai rectifié par le calcul son indice à  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , j'ai ainsi obtenu  $n_{20} = 1,4061$ . Dans l'après-midi, j'ai fait un test de Lucas (1920) pour savoir s'il y avait un alcool et plus particulièrement un alcool tertiaire ; le test est positif (précipité blanc instantané, ce qui veut dire qu'il y a bien un alcool tertiaire). Après cela, j'ai fait un spectre IR (1950) pour m'approcher de la molécule finale. D'après ce spectre, j'ai émis deux hypothèses qui s'avéreront fausses. Sachant que le produit était un alcool tertiaire, j'ai dessiné plusieurs molécules et j'ai regardé dans un livre regroupant les molécules connues. En comparant les données relevées précédemment, j'ai émis l'hypothèse que le produit était le 2-méthyl-2-butanol. Mais la densité ne collait pas, alors j'ai refait la pesée avec un volume différent, et là j'ai trouvé une valeur s'approchant de celle du livre (0,78). Le liquide était le **2-méthyl-2-butanol**.

**M. Rosier**