



# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

---

## MÉMOIRES

---

Secrétaire général de la Société :

**R. DELABY,**

Faculté de Pharmacie,  
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6<sup>e</sup>)

Rédacteur en chef du Bulletin

**G. CHAMPETIER,**

Institut de Chimie,  
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>)

### COMMISSION D'IMPRESSION :

G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMDIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS.

---

*Ce numéro contient :*

Mémoires (sommaire au verso)..... p. 851 à 928

SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ : 28, RUE St-DOMINIQUE, PARIS (7<sup>e</sup>).

---

MASSON ET C<sup>ie</sup>, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain, Paris (6<sup>e</sup>)

SOMMAIRE DU N° 11-12

Exposé de cinétique chimique. Théorie du processus chimique simple. Conférence faite devant la Société de Chimie Physique et la Société Chimique de France, le 28 Mars 1941, par M. G. Petit.....	745
Règles relatives à la nomenclature des composés minéraux. Union internationale de Chimie. Rapport de la Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie Inorganique. 1941. W. P. JORISSEN, <i>Président</i> , H. BASSETT, A. DAMIENS, F. FICHTER, H. RÉMY.....	814
Cinquième rapport de la Commission des atomes de l'Union Internationale de Chimie; <i>Président</i> : F. W. ASTON. <i>Membres</i> : N. BOHR, O. HAHN, W. D. HARKINS, F. JOLIOT, R. S. MULLIKEN, M. L. OLIPHANT.	831
Dixième rapport de la Commission des poids atomiques de l'Union Internationale de Chimie; par G. P. BAXTER, <i>Président</i> , M. GUICHARD, O. HÖNIGSCHMID et R. WHITLAW-GRAY.....	835
Onzième rapport de la Commission des poids atomiques de l'Union Internationale de Chimie; par G. P. BAXTER, <i>Président</i> , M. GUICHARD, O. HÖNIGSCHMID et R. WHITLAW-GRAY.....	840
Table alphabétique des auteurs.....	929
Table alphabétique des matières.....	933

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DUPONT (G.) et LOMBARD (R.). L'hydrogénation de l'acétylène.....	851
DUPONT (G.), DULOU (R.) et THUET (G.). Isomérisation et polymérisation du pinène par les terres activées.....	891
FOËX (Marc). Equilibres aux températures élevées dans les déplacements de métaux au sein des solutions d'oxydes et de sels fondus. Cas des alliages thallium-plomb fondus en équilibre avec les oxydes, silicates ou borates fondus de thallium et de plomb.....	897
PAUL (R.). Méthode de préparation des triols-1.4.5.....	911
RAMART-LUCAS (M <sup>me</sup> P.). Structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs spectres d'absorption.....	865
RAMART-LUCAS (M <sup>me</sup> P.) et MARTYNOFF (M.). Structure et absorption des colorants hydroxylés du triphénylméthane. II. Sur la soi-disant tautomérisation du parahydroxytriphénylcarbinol.....	882
TARADOIRE (F.). Recherche de l'anhydride sulfureux en présence des vapeurs d'iode, de chlorure ou de bromure de soufre.....	856

**BULLETIN**  
DE LA  
**SOCIÉTÉ CHIMIQUE**  
**DE FRANCE**

— VIII —

**BULLETIN**  
DE LA  
**SOCIÉTÉ CHIMIQUE**  
**DE FRANCE**

---

**MÉMOIRES**

---

**Secrétaire général de la Société :**

**R. DELABY,**

Faculté de Pharmacie,  
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6<sup>e</sup>).

**Rédacteur en Chef du Bulletin**

**G. CHAMPETIER,**

Institut de Chimie  
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>).

**COMMISSION D'IMPRESSION :**

G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE. R. MARQUIS.

---

**ANNÉE 1941**  
**CINQUIÈME SÉRIE - TOME VIII**

---

**SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ 28, RUE St-DOMINIQUE, PARIS (7<sup>e</sup>)**

---

**MASSON ET C<sup>ie</sup>, DÉPOSITAIRES**  
**LIBRAIRIES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE**  
**120, boulevard Saint-Germain, Paris (6<sup>e</sup>).**

---

Publication mensuelle subventionnée  
par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises  
à l'aide des fonds alloués par le Parlement.

# EXPOSÉ DE CINÉTIQUE CHIMIQUE

THÉORIE DU PROCESSUS CHIMIQUE SIMPLE

Conférence faite devant la Société de Chimie Physique  
et la Société Chimique de France, le 28 Mars 1941,

par

M. G. PETIT.

---

Monsieur le Président,  
Messieurs,

Je tiens tout d'abord à remercier les Conseils de la Société de Chimie physique et le Conseil de la Société chimique de France, qui m'ont fait le grand honneur de me donner l'occasion de présenter devant elles un aspect actuel de la cinétique chimique. C'est une tâche assez complexe, portant sur un sujet en pleine évolution, dans laquelle j'ai été grandement aidé par de nombreux ouvrages, en particulier de MM. Letort, Guéron, Lalande (1) ainsi que par le livre de base de Kassel (2). Nous avons surtout voulu présenter une vue d'ensemble d'ailleurs simplifiée d'une science extraordinairement vivante qui suscite actuellement à l'étranger, et particulièrement aux Etats-Unis, la parution d'innombrables travaux.

Alors que la Thermodynamique peut être définie comme l'ensemble des lois déterminant les échanges globaux d'énergie entre l'état initial et l'état final sans s'occuper du chemin parcouru, la cinétique, ou plus exactement la dynamique chimique, peut être définie comme l'ensemble des théories cherchant à déterminer la nature de ce chemin qui est évidemment fonction de la structure de la matière. A ce titre, elle a pu être définie comme la chimie des corps intermédiaires, des corps instables. Elle ramène à son échelle exacte, l'échelle moléculaire. L'acte chimique dont elle cherche à dissocier le mécanisme dans ses phases les plus intimes. Elle introduit en chimie le facteur temps, c'est-à-dire la vitesse d'une réaction et discrimine la nature des énergies mise en jeu. Elle représente la transition entre la chimie expérimentale et la physique moléculaire. Ces aperçus montrent immédiatement une étendue tellement vaste du problème à résoudre et des solutions offertes que l'étude de la dynamique chimique se divise en deux parties :

1° L'étude du processus simple c'est-à-dire du phénomène chi-

mique élémentaire s'effectuant en un seul stade, procédant d'une seule interr réaction entre les molécules. Nous ne nous occuperons ici succinctement que de ce dernier en nous limitant à la phase homogène ;

2° L'étude du processus complexe, de beaucoup le plus général, qui se manifeste comme la somme d'un plus ou moins grand nombre de processus élémentaires. Ce sujet sera traité par M. Letort dans une seconde conférence.

### *Les origines de la cinétique chimique.*

Le but principal de la chimie, depuis ses origines, fut de constater le terme final d'une réaction et de dégager d'un amoncellement d'observations expérimentales les règles empiriques permettant de prévoir, jusqu'à un certain point, une possibilité de réaction aboutissant à un produit défini.

L'état initial et l'état final importaient seuls, sans que l'on songeât à se soucier des termes intermédiaires. Cet empirisme nécessaire sembla d'ailleurs bientôt insuffisant, et il parut assez rapidement qu'il fallait donner à la chimie, non seulement des règles empiriques, mais des lois basées sur l'énergétique ; faire entrer tous ces phénomènes dans le cadre de la thermodynamique générale ; ce fut le grand effort de la thermodynamique d'hier de « mathématiser » cette science si purement expérimentale qu'est la chimie. En bref, la thermodynamique chimique eut pour but d'expliquer un fait chimique par les lois physiques globales des échanges d'énergie. Nernst et Van't Hoff personnifient cet admirable effort. Cependant la chimie restait purement statique. La thermodynamique nous donnait des échanges globaux d'énergie sans préciser le détail. Elle ne mettait point en évidence le facteur temps, ce qui est assez normal si l'on considère que les premiers travaux eurent lieu en chimie minérale où ce facteur est très dissimulé, les réactions étant en général instantanées. L'abord de la chimie organique révéla très tôt, dans une réaction, l'importance de la durée, mais la cinétique fut longtemps considérée, par de nombreux chercheurs, peu intéressante par son imprécision, sa reproductibilité délicate, la grande part de théorie qui y entre actuellement, ainsi que la trop grande imagination qui peut intervenir dans l'établissement des schémas ; enfin il faut le dire, par le peu d'intérêt pratique qui semblait s'attacher à ces recherches. La question a maintenant complètement changé de face, et l'élucidation de l'acte chimique élémentaire paraît de beaucoup le fait le plus intéressant, tant au point de vue théorique que pratique (1). Cependant, si l'évolution d'une réaction en fonction du temps est restée

(1) C'est pour une grande part à l'étroite union entre la recherche et l'industrie et aux problèmes suggérés par le cracking des pétroles, que l'on doit l'essor prodigieux des études de cinétique aux Etats-Unis. Citons aussi les réactions d'explosion, la catalyse et en particulier l'effet antioxygène qui se fondent sur des mesures de vitesse.

longtemps un problème dont on s'occupait peu, il importe de remarquer que la notion de durée est relativement ancienne. Déjà Wenzel, en 1777, avait étudié une vitesse de dissolution; Wilhelmy en 1850 avait trouvé que les deux facteurs importants, concentration et température modifient la vitesse; plus près de nous, Berthelot et Pean de Saint Gilles étudièrent l'estérification et la saponification. Van't Hoff et Arrhénius (3) (4) établirent les premiers fondements théoriques; les bases données par ces auteurs dirigèrent longtemps la théorie de la cinétique chimique. Nous les étudierons dans le cours de ce travail. A un point de vue plus conforme aux idées de la chimie expérimentale, l'apparition du facteur temps soulevait la question d'élucider les différents états du milieu en évolution. Nous faisons un nouveau pas dans l'explication du processus chimique, nous assistons aux transformations successives d'un milieu, à sa vie; nous étudions ce que l'on appelle maintenant la marche d'une réaction, justifiée expérimentalement par l'isolement de différents corps, instables dans les conditions de milieu, mais étant des individus chimiques pouvant être stabilisés, répondant aux conditions de la chimie classique. Si, comme on l'a comparé de façon imagée la chimie statique est de l'anatomie chimique et la cinétique chimique de la physiologie chimique, l'étude de la marche de la réaction devient semblable à de l'embryologie.

En fait, si l'élucidation de ce processus marque un effort vers l'explication du mécanisme intime et dissocie le phénomène global en réactions plus simples, il est encore loin de compte dans l'explication de l'acte chimique essentiel.

Si l'anatomie dans l'étude des formes ne peut déceler le mystère de la vie, si le physiologiste dans le mouvement des organes ne soupçonne pas la nature des phénomènes chimiques de la cellule, de même jusqu'à présent, le chimiste ne soupçonne pas encore le véritable acte réactionnel. Il faut attendre l'introduction de la notion d'atomes et de molécules et, depuis la radioactivité, la connaissance de leur constitution, pour que la chimie physique, arrivant enfin sur son véritable terrain, délaisse l'étude des effets, pour atteindre la cause profonde, le mécanisme chimique vrai à son échelle exacte, l'échelle moléculaire. D'une part, grâce à la connaissance des états fondamentaux de la molécule par les méthodes spectroscopiques, on déterminera, en chimie statique, les différents équilibres, d'autre part l'étude des variations intramoléculaires au cours de la réaction constitue le problème actuel et l'avenir de la chimie physique moderne. Désormais, celle-ci connaissant la structure de l'unité réactionnelle, va pouvoir chercher à expliquer l'acte chimique élémentaire et ramener à une étude extra et intramoléculaire l'ensemble des phénomènes. Déjà le principe du calcul, *a priori*, du calcul « absolu », des énergies d'activation et des vitesses de réaction est connu.

Mais, si la cinétique chimique nous explique le mécanisme moléculaire de l'acte chimique élémentaire, elle doit aussi rendre compte de la succession de ces phénomènes élémentaires dont la somme nous donne l'acte global déterminé par la chimie et la

thermodynamique classique. C'est le sujet de la seconde conférence.

En résumé l'effort principal de la chimie physique moderne est d'élucider l'acte chimique par l'étude de l'évolution des phénomènes entre molécules et à l'intérieur de ces molécules, et de les prévoir par le calcul à partir des données fondamentales fournies par la spectroscopie. Le temps devient alors un facteur essentiel, les états initiaux et finaux des cas particuliers, fixés dans la vie d'un mécanisme. D'un point de vue un peu différent, on peut dire qu'elle revient, à l'encontre de la chimie classique, à l'étude de différents produits éminemment instables que l'on appelle termes intermédiaires s'ils sont isolables, ne fut-ce que peu de temps, mais qu'il est préférable de nommer plus exactement : *Stades énergétiques élémentaires successifs*.

Au point de vue théorique cette science se révèle à l'heure actuelle d'un intérêt de première importance puisqu'elle semble devoir être le mode d'introduction dans cette science si purement empirique qu'est la chimie, des théories physiques modernes dont le développement est si prodigieux de rapidité et d'importance. A ce titre, la cinétique chimique théorique devient la véritable chimie mathématique, dont, en 1923, Sommerfeld (5) pouvait dire qu'elle était presque encore à créer. Si malgré les immenses difficultés qui l'attendent, la cinétique arrive à satisfaire au programme qu'elle s'est tracé et dont le résultat principal est d'asseoir la chimie sur des bases rationnelles, elle deviendra sans conteste avec la physique théorique actuelle, la Science maîtresse par excellence. Elle aura la chance de pouvoir bénéficier de l'immense bagage expérimental que lui apporte la chimie classique. Elle doit lui inspirer de nouvelles recherches.

### *Les tendances actuelles de la cinétique.*

Actuellement, se manifestent deux tendances principales. La théorie cinétique, durant la période « brownienne » avait remporté de tels succès et manifesté dans l'explication des différents phénomènes physiques un caractère si rationnel et si général, qu'il était naturel autant que séduisant de l'appliquer aux phénomènes chimiques et d'admettre, en particulier, pour expliquer la vitesse de réaction, que leur processus s'effectuerait à la suite d'un choc entre les molécules des corps réagissants. La vitesse de la réaction, étant fonction des différents facteurs pouvant influer sur leur rencontre, celle-ci se produisant au hasard, sera fonction de la grandeur de la probabilité de collision. Mais il apparut bientôt que les lois cinétiques s'appliquant aux manifestations de la chimie classique ne sont point caractéristiques de la nature d'un mécanisme intime dont elles ne traduisent qu'une manifestation statistique. En un mot, elles nous montrent sa répartition, mais non point sa modalité propre, qui ne peut être décelée que par des méthodes physiques spécifiques. En conséquence, des hypothèses très différentes pourraient être admises quant au mécanisme élémentaire, et qui

toutes pourront rendre compte correctement d'une manifestation statistique. Nous en verrons un exemple plus loin dans l'hypothèse d'Arrhénius et l'hypothèse actuelle de l'activation par collision.

Nous devons donc distinguer, en cinétique, dans l'étude d'un processus simple, deux catégories de résultats expérimentaux :

1° Ceux qui sont pour la plus grande part fonction de la répartition d'un phénomène de base, dans un ensemble élevé de particules (résultat statistique (1)).

2° Ceux qui sont spécifiques de ce phénomène de base de l'acte chimique élémentaire lui-même (2).

C'est par suite de cette insuffisance de la théorie cinétique pure que la dynamique chimique récente marque un retour vers l'esprit de la thermodynamique statique et ramène l'étude théorique et expérimentale de l'acte chimique à l'étude d'une évolution énergétique d'un système thermodynamiquement isolé, si bien que les théories quantiques appliquées à la chimie, par exemple, peuvent former un chapitre de la thermodynamique chimique. La dynamique chimique actuelle résulte donc de l'union de deux tendances :

1° La tendance cinétique proprement dite au sens habituel du terme intervenant dans l'évaluation du nombre des collisions. Elle explique l'apport possible à une molécule d'une énergie supplémentaire sous forme d'énergie cinétique susceptible de modifier son état interne ; mais dès ce pas franchi, l'étude devient presque exclusivement statique, la cinétique n'intervient plus que pour rendre compte de l'action possible d'un choc d'une molécule étrangère sur notre système en évolution.

2° La dynamique cherchant à expliquer l'interréaction proprement dite entre les molécules, à son échelle exacte, l'échelle moléculaire.

Tout le problème de la théorie cinétique du mécanisme chimique revient donc à évaluer la fréquence des chocs, leur nature mécanique, leur qualité énergétique et les conséquences qui en résultent.

La fréquence de chocs sera évaluée par la théorie cinétique, leur nature mécanique sera, outre des conditions mécaniques générales, fonction de la structure externe des molécules ; leurs qualités énergétiques fonction de l'énergie cinétique et des différentes formes que peut prendre l'énergie à l'intérieure d'une molécule, c'est-à-dire des variations dans l'état vibratoire des atomes et des états électroniques à l'intérieur de ces atomes.

Au total, la théorie cinétique générale, raisonnant sur des corpuscules de forme sphérique idéale nous donnera une vue d'en-

(1) Il suffit de citer les lois formelles de désintégration des substances radioactives qui sont exactement les mêmes que les lois d'évolution des réactions de premier ordre, et dont le mécanisme intime et entièrement différent. Un autre exemple de manifestation spécifique est la longueur d'onde d'une radiation émise par une molécule qui se désactive, par exemple les positions des raies Stokes et anti-Stokes de l'effet Raman, la manifestation statistique étant l'intensité de cette radiation, par exemple la différence d'intensité de ces deux séries de raies.

(2) Cela ne veut pas dire que ce résultat n'est pas lui-même une expression statistique de manifestations intra-atomiques plus fines.

semble, dégrossira la représentation mathématique des phénomènes, mais cette conception trop abstraite traitant la question d'un point de vue trop simpliste doit être affinée par la considération de l'aspect plus probable de la molécule réelle, amas hétérogène de forme compliquée, ou seule une zone sensible, une localisation énergétique peut intervenir, et fait succéder à la conception grossière d'une particule dont les propriétés extérieures sont partout identiques, la notion d'une localisation spécifique de l'énergie. Puis c'est le facteur stérique restreignant encore la généralité des règles de la cinétique pure.

Dans la suite de cet exposé nous allons suivre la vie d'une molécule pendant une réaction, nous étudierons les théories proposées pour élucider le mécanisme de base, délaissant sa répartition qui ne prend une importance fondamentale que dans le processus complexe.

### I. L'ACTIVATION.

*La théorie d'Arrhénius.* — La vérification difficile d'une hypothèse portant sur le mécanisme lui-même nous est montrée par l'exemple de la célèbre théorie d'Arrhénius, émise pour expliquer le désaccord existant entre la vitesse expérimentale et la vitesse calculée en admettant que tous les chocs donnent lieu à la réaction, cette dernière étant beaucoup plus élevée. Arrhénius a abouti à la notion de molécules « actives » possédant, par définition, une énergie supérieure à une énergie donnée appelée « énergie critique d'activation ». La vitesse de la réaction étant proportionnelle à la concentration en molécules actives. L'énergie calorifique fournie au milieu est absorbée par ces molécules privilégiées se transformant aussi en molécules actives.

Cette théorie se traduit pour la réaction :



par la formule bien connue

$$(2) \quad V = Me^{-\frac{E}{RT}}$$

M est une constante dont nous expliciterons plus loin les termes ;  $e^{-\frac{E}{RT}}$  (où E est l'énergie d'activation, R la constante d'Avogadro et T la température absolue) peut être défini comme le rapport entre le nombre de molécules actives et le nombre de molécules normales.

Elle se démontre théoriquement, en admettant que la vitesse est fonction de la concentration en molécules actives suivant l'isochore de Van't Hoff, que celles-ci sont en équilibre avec les molécules normales, et en appliquant à cet équilibre la relation de Gibbs-Van't Hoff.

D'après l'isochore de Van't Hoff nous avons pour la réaction (1)

$$V = K|A|^m \cdot |B|^n \dots$$

|A| et |B| étant les concentrations en molécules normales.

Posons qu'il y a équilibre entre les molécules normales et les molécules actives, en appelant  $|A'|$  et  $|B'|$  les concentrations de ces dernières.

$$|A'| = \alpha |A|$$

$$|B'| = \beta |B|$$

$\alpha$  et  $\beta$  étant les constantes d'équilibre, nous avons :

$$\begin{aligned} V = f(|A'|, |B'|) &= K \cdot |A'|^m \cdot |B'|^n \dots = K \alpha^m |A|^m \beta^n |B|^n \dots \\ &= K \alpha^m \beta^n \dots A^m \cdot B^n \dots \end{aligned}$$

appliquons la loi de Gibbs-Van't Hoff donnant la constante d'équilibre à pression constante.

$\Phi_{\alpha_p}$  et  $\Phi_{\beta_p}$  étant les énergies nécessaires à transformer les molécules A et B respectivement en molécules actives A' et B'.

$$\frac{d \log \alpha}{dT} = -\frac{\Phi_{\alpha_p}}{RT^2} \quad \frac{d \log \beta}{dT} = -\frac{\Phi_{\beta_p}}{RT^2}$$

$$\alpha = M e^{-\frac{\Phi_{\alpha_p}}{RT}} \quad \beta = N e^{-\frac{\Phi_{\beta_p}}{RT}}$$

$$V = KM^m N^n \dots e^{\frac{\Sigma \Phi_p}{RT}} \dots |A'|^m |B'|^n \dots$$

$$\text{en posant } \Sigma \Phi_p = m\Phi_{\alpha_p} + n\Phi_{\beta_p} + \dots = E$$

$$V = K_1 e^{-\frac{E}{RT}}$$

On tire facilement de là, la valeur de la constante de vitesse.

$$K = \alpha e^{-E/RT} \quad \text{ou} \quad \text{Log } K = \text{Log } \alpha - E/RT$$

L'équation d'Arrhénius rend bien compte des variations de vitesse observées en fonction des variations de température.

Cependant cette théorie, bien que vérifiée par l'expérience et par la thermodynamique, ne satisfait pas l'esprit car elle admet implicitement qu'il y a transfert direct, de l'énergie calorifique fournie au système privilégié à certaines molécules, ce qui est en désaccord avec leur définition même, qui les admet identiques. *La théorie d'Arrhénius ne nous indique pas la façon dont se forme la molécule activée, elle nous montre simplement que ce mécanisme inconnu de base suit la loi statistique générale de Maxwell-Boltzmann (6) (7) qui se traduit mathématiquement par une expression analogue, comme nous allons le voir.*

### I. Théorie actuelle de l'activation par collision (8).

L'énergie calorifique fournie à un gaz par exemple se transforme en énergie cinétique moléculaire. Les chocs auront donc alors un bilan énergétique plus élevé. Lorsqu'une collision remplira par un hasard heureux certaines conditions que nous

allons étudier, il y aura transformation de cette énergie cinétique moléculaire, énergie externe si l'on peut s'exprimer ainsi, en énergie intramoléculaire, énergie interne, avec en plus transmission d'énergie interne d'une espèce de molécule à l'autre espèce (1); c'est cet apport d'énergie par collision qui va transformer une molécule normale en molécule activée lorsque cet apport dépassera une certaine valeur.

A l'heure actuelle, on admet l'existence de molécules actives, qui ne sont pas de véritables isomères des molécules normales, qui, se forment à la suite d'une collision possédant un bilan énergétique donné. Nous verrons que cette hypothèse aboutit à une formule voisine de celle d'Arrhénius. Il est admis que cette origine d'énergie supplémentaire, dans les réactions chimiques les plus répandues, est surtout cinétique. Nous verrons plus loin que l'activation peut être due à bien d'autres causes (activation par la lumière, par les rayons  $\alpha$ , les rayons cathodiques, les rayons X, etc.).

Mais le choc sera seulement susceptible d'être efficace, c'est-à-dire de donner lieu à l'acte chimique; car il ne suffit pas que la molécule soit activée, ou que le bilan de l'énergie totale dépasse un niveau déterminé, il faut encore certaines conditions transformant cette molécule « active » en molécule « réactive » donnant lieu réellement à l'acte chimique. Une molécule active n'est pas forcément réactive par suite :

1° Soit de facteurs internes inhérents à l'apparition d'une structure énergétique donnée conditionnant une désactivation spontanée sans dissociation, c'est-à-dire sans acte chimique proprement dit (facteur stérique interne).

2° Soit de facteurs externes, d'accidents, par exemple de désactivation forcée, par collision, avec une molécule étrangère quelconque.

Nous aboutissons alors à l'équation :

$$V = PZe^{-E/RT}$$

où : Z est le nombre total des chocs donné par la théorie cinétique.

$e^{-E/RT}$  le rendement de molécules normales en molécules actives.

P, « la constante d'empêchement stérique, » englobant un très grand nombre de facteurs, et qui peut être définie comme le rendement de molécules actives en molécules réactives ou si l'on veut le rendement de chocs activant en chocs efficaces, c'est-à-dire en chocs suivis réellement de réaction.

Dans le cas le plus simple et si l'énergie d'activation est uniquement cinétique, le nombre  $n_c$  de molécules possédant à un instant déterminé, soit à elles seules, soit à deux dans le processus bimoléculaire, une énergie cinétique comprise entre E et E + dE est donnée par la loi de répartition extrêmement générale de Maxwell-Boltzmann.

(1) Ce qui se produit dans un choc inélastique où tous les vibrateurs prennent part au transfert.

$$n_c = \frac{n}{kT^{3/2} \sqrt{\pi}} \sqrt{E} e^{-E/RT} dE$$

$n$  = nb total de molécules.       $k$  = Cte de Boltzmann.  
 $T$  = température absolue.       $E$  = énergie d'activation.  
 $R$  = Cte d'Avogadro.

Nous voyons que la répartition énergétique se fera suivant une loi exponentielle de forme  $n_c = A e^{\frac{B}{T}}$ , d'analogie formelle avec la loi d'Arrhénius, mais qui représente un phénomène tout différent.

Mais la nature et l'effet d'une collision ne sont pas seulement fonction de l'énergie cinétique, mais aussi de l'état interne des molécules qui se choquent.

Nous savons que l'énergie globale d'un ensemble moléculaire est la somme :

- 1°) d'une énergie de translation (énergie cinétique)  $G$
- 2°) — — de rotation (rotation de la molécule)  $E_r$
- 3°) — — de vibration atomique  $E_v$
- 4°) — — électronique  $E_e$ .

Si  $U$  est l'énergie interne  $U = E_r + E_v + E_e$ .

En outre, l'énergie provenant de la position réciproque des atomes sera l'énergie potentielle  $\varphi$ ; on pourra donc écrire :

$$W = G + U + \varphi.$$

L'expérience a montré que la loi d'équipartition de l'énergie s'applique seulement suivant les termes de V. Henri (9) « à l'énergie cinétique des molécules et à l'énergie de rotation des particules formées d'un grand nombre de molécules. Elle ne s'applique ni à la rotation des molécules isolées, ni à la vibration des atomes dans les molécules, ni aux mouvements des électrons dans les atomes. Pour tous ces mouvements les échanges d'énergie se font d'une façon discontinue, par quanta ». C'est le résultat fondamental de la théorie de Planck. Nous sommes ici à la limite séparant le continu du discontinu. De plus, cette répartition énergétique intramoléculaire passe par toute une série d'états distincts en nombre finis par suite d'un échange incessant de l'énergie entre les vibreurs [théorie de Polanyi et Wigner (10)], sans passer par une suite continue d'états intermédiaires. Cet échange entre les vibreurs s'effectue suivant une théorie de Victor Henri par induction intramoléculaire, sans perte d'énergie totale, c'est-à-dire que  $U$  peut rester constant alors que chaque terme  $E_e$  et  $E_r$ , etc... peut varier. Les molécules de même niveau énergétique pouvant différer quant à leur structure énergétique interne.

Il existe donc une probabilité, dans une molécule activée, pour qu'à un moment donné apparaisse une configuration dissociative, en particulier que le niveau énergétique d'un groupement atomique, s'exhaltant lui permettant alors de vaincre les liens d'énergie poten-

tielle le retenant à la molécule provoque son départ. En d'autres termes nous disons qu'il existe une probabilité pour qu'à un moment déterminé, il existe un nombre fixé de quanta d'énergie sur un nombre déterminé de vibreurs possédant chacun un nombre donné de degrés de liberté. C'est la thèse de « l'énergie localisée » de Rice-Ramsperger (11) et Kassel (2) utilisée pour expliquer certains phénomènes que nous verrons par la suite. C'est donc la localisation dans l'état énergétique d'une molécule activée possédant certains vibreurs excités qui la rendra susceptible de manifester un ensemble d'effets caractéristiques de « l'activation ».

En résumé, les conditions d'efficacité d'un choc seront fonction d'une suite de probabilités :

1°) Probabilité d'existence d'une énergie cinétique totale suffisante et d'une configuration favorable donnant naissance à l'activation représentée par le facteur  $-E/RT$  et dont la condition est  $W > D$ ,  $D =$  énergie de dissociation.

2°) Probabilité d'une transformation de la molécule active en molécule « réactive » représentée par le facteur  $P$ .

Ces conditions nous feront mieux accepter les résultats expérimentaux indiquant que le rendement en chocs efficaces est faible.

Nous allons maintenant voir plus en détail ces conditions qui ont été émises pour expliquer le processus bimoléculaire que nous appellerons d'une appellation plus générale « processus biparticulaire », car en fait dans le processus complexe dont il est le chaînon le plus fréquent, il se révèle plus souvent dû aux inter-réactions d'atomes et de molécules, de radicaux libres entre eux, de photons et de molécules etc., qu'à l'interréaction de deux molécules.

### *Conditions d'existence d'un choc efficace*

Ces conditions seront :

- 1° Energétiques, que nous venons de présenter brièvement.
- 2° De transfert d'énergie d'une particule à l'autre lors du choc.
- 3° D'orientation d'approche des particules lors de la collision.
- 4° De facteurs internes d'efficacité proprement dits, conditionnant la transformation d'une particule active en particule réactive.

#### *1°) Conditions énergétiques(1).*

On peut supposer qu'au moment du choc :

1°) L'énergie est d'origine purement cinétique et suivant tout choc tel que la vitesse relative parallèlement à la ligne des centres détermine une énergie supérieure à  $E$ .

2°) Une molécule contient dans un degré de liberté quelconque en énergie potentielle de vibration et en énergie cinétique, une énergie égale au moins à l'énergie d'activation.

3° La somme des énergies de plusieurs oscillateurs est égale ou

(1) Nous renvoyons à la publication de Guéron (1) beaucoup plus détaillée, dont nous nous sommes inspirés.

supérieure à  $E$ . L'énergie de chaque état bien définie et égale à  $E_1, E_2, E_3, \text{etc.}$   $E_2, E_3$  étant des multiples entiers de  $E_1$ .

Ces hypothèses mènent toutes à l'équation

$$K = A\sqrt{T}e^{-E/RT} \quad (\text{K étant la constante de vitesse.}) \\ (\text{A étant une constante.})$$

La variation donnée par  $\sqrt{T}$  étant négligeable devant celle apportée par le terme en exponentielle, cette équation est voisine de celle d'Arrhénius dont elle peut d'ailleurs être déduite.

En effet nous verrons que nous avons :

$$V = P Z_{12} e^{-E/RT}$$

$P$  étant une constante d'emplacement stérique que nous étudierons plus loin.

$Z_{12}$  étant le nombre de chocs donnés par la théorie cinétique entre les molécules de type 1 et 2.

$$Z_{12} = C_1 \cdot C_2 (\sigma_{12})^2 \sqrt{8nRT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

$C_1, C_2$  étant les concentrations :

$\sigma_{12}$  le diamètre moyen des molécules des types 1 et 2.

$M_1, M_2$  les masses moléculaires.

$$\text{d'où} \quad V = P \cdot C_1 \cdot C_2 (\sigma_{12})^2 \sqrt{8nRT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} e^{-E/RT}$$

d'où en explicitant  $\sqrt{T}$  on retombe sur cette équation appelée 1<sup>re</sup> équation d'Hinshelwood :

$$V = \text{Cte} \sqrt{T} e^{-E/RT}$$

D'autre part, la vitesse étant donnée par l'isochore de Van't Hoff :

$$V = K C_1 C_2.$$

$K$  étant la constante de vitesse on tire :

$$K = P (\sigma_{12})^2 \sqrt{8nRT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} e^{-E/RT}$$

du type  $K = \alpha \sqrt{T} e^{-E/RT}$   $\alpha$  étant une constante.

d'où

$$\text{Log } K = \text{Log } \alpha + 1/2 \text{Log } T - \frac{E}{RT} \quad \alpha = P (\sigma_{12})^2 \sqrt{8nk \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

4<sup>o</sup> Si maintenant on suppose (l'énergie d'activation provenant de l'énergie cinétique) que la réaction a lieu lorsque la collision entre molécules s'effectue avec une vitesse relative impliquant une

énergie au moins égale à  $E$ , on a alors une proportion de chocs actifs égaux à :

$$\frac{Z'}{Z_{12}} = \left( \frac{E}{RT} + 1 \right) e^{-E/RT}$$

d'où par un calcul analogue au précédent

$$K = \alpha \sqrt{T} \left( \frac{E}{RT} + 1 \right) e^{-E/RT}$$

$\alpha$  est une constante.

Si 1 est petit devant  $\frac{E}{RT}$

$$K = \alpha \sqrt{T} \frac{E}{RT} e^{-E/RT} = \frac{\alpha E}{R} T^{-1/2} e^{-E/RT}$$

$$\text{Log } K = \text{Log} \left( \frac{\alpha E}{R} \right) - 1/2 \text{Log } T - E/RT$$

5° Si contrairement au 2°, l'énergie minimum  $E$  est répartie dans  $F + 1$  degrés de liberté, sans limitation individuelle, le calcul donne :

$$\frac{Z_c}{Z_{12}} = e^{-E/RT} \left[ \left( \frac{E}{RT} \right)^F \frac{1}{F!} + \left( \frac{E}{RT} \right)^{F-1} \frac{1}{(F-1)!} + \frac{E}{RT} + 1 \right].$$

Hinshelwood (42), Fowler et Ridéal (13).

$Z_c$  = nombre de chocs par unité de temps mettant en jeu une énergie  $E$ .

Si on se limite au premier terme on a :

$$\frac{Z_c}{Z_{12}} = e^{-E/RT} \left[ \left( \frac{E}{RT} \right)^F \frac{1}{F!} \right]$$

D'où, par un calcul analogue aux précédents :

$$K = \frac{\alpha}{F!} \left( \frac{E}{R} \right)^F T^{1/2-F} e^{-E/RT}$$

2° équation d'Hinshelwood d'où :

$$\text{Log } K = \text{Log} \left[ \frac{\alpha}{F!} \left( \frac{E}{R} \right)^F \right] + \left( \frac{1}{2} - F \right) \text{Log } T - \frac{E}{RT}.$$

On détermine  $E$ ,  $\alpha$  et  $F$  par tâtonnements, de façon que la courbe coïncide le plus possible avec une droite.

$$1/T = f(\text{Log } K + p \text{Log } T)$$

Connaissant  $\frac{1}{2} - F$  on connaît  $\frac{E}{R}$ , donné par la pente à l'origine ; connaissant  $E$  et  $F$ , on tire  $\alpha$ .

Cette théorie donne un moyen très pénible mais cependant extrêmement intéressant de relier la structure des molécules au mécanisme de la réaction. On peut, d'après ces formules, calculer  $F$  et le nombre théorique de degrés de liberté, c'est-à-dire expérimentalement comparer le résultat dû à une vitesse aux résultats donnés par l'étude directe à l'aide des spectres Raman et infra-rouges.

*Théorie de Kassel.* — Kassel (2) a complété cette théorie en substituant à la notion d'un seuil d'activation bien caractérisé, la notion d'une probabilité croissante d'activation lorsque l'énergie acquise varie d'une valeur  $E_1$  à une valeur supérieure  $E_2$ ; si l'on veut, il substitue la notion d'une probabilité continue à la notion de probabilité discontinue d'activation.

Il admet comme peu vraisemblable qu'une collision mettant en jeu une énergie  $E$ , très peu inférieure à l'énergie d'activation  $E$  puisse donner un choc parfaitement élastique et que tout choc légèrement plus énergétique ( $E + \epsilon$ ) est certainement activant, c'est-à-dire élastique.

Si  $\pi$  est la probabilité de dissociation après le choc.

$$\pi = 0 \text{ si } \epsilon \leq E. \quad 0 < \pi < 1 \text{ si } E \leq \epsilon \leq E_1. \quad \pi = 1 \text{ si } \epsilon \geq E_1.$$

à la suite de considérations mathématiques, sur lesquelles nous n'insisterons pas, il obtient une équation donnant  $k$  qui peut être représentée par :

$$k = \alpha \sqrt{T} T^l e^{-E/RT} \quad (1)$$

d'où

$$\log k = \log \alpha + \frac{1}{2} \log T + l \log T - \frac{E}{RT} \quad (\text{équation de Kassel.})$$

Si  $l = 0$  on a l'équation d'Arrhénius  $k = \alpha e^{-E/RT}$

Si  $l = -F$  on a l'équation d'Hinshelwood  $k = \alpha \sqrt{T} T^{-F} e^{-E/RT}$

Si  $l = s$  on a l'équation de Kassel  $k = \alpha \sqrt{T} T^s e^{-E/RT}$

Expérimentalement, on choisira l'une ou l'autre de ces équations en cherchant par tâtonnements une valeur de  $l$  la plus convenable.

Chaque cas particulier doit d'ailleurs donner lieu à une discussion basée sur l'ensemble des résultats expérimentaux.  $l$  peut alors être assez grand pour déterminer un écart assez notable avec l'équation d'Arrhénius-Hinshelwood. La loi de décomposition de III obéissant à la loi de Kassel on voit l'entorse considérable faite, ou du moins qui paraît être faite, à la théorie presque classique d'un seuil d'activation. Remarquons que l'introduction d'une nouvelle constante ne permet plus de relier les résultats obtenus aux résultats expérimentaux de la spectroscopie.

Cette hypothèse de Kassel apporte donc une objection grave à la théorie, non seulement parce que nous venons de voir, mais parce qu'elle cache ce rapport, si satisfaisant pour l'esprit, d'une manifestation spectroscopique, fonction d'une structure intime de la molécule, à une vitesse, manifestation elle aussi de cette structure.

Il me semble que l'on peut minimiser la gravité de cette remarque

en observant que toute objection sur un mécanisme de base ne doit pas pouvoir être établie d'une façon certaine uniquement en se fondant sur une manifestation statistique seule (1) Quoi qu'il en soit, ces théories supposent que :

1° La répartition d'énergie cinétique obéit à la loi de Maxwell-Boltzmann et qu'elle n'est pas beaucoup modifiée par la réaction.

2° Seuls sont suivis de réaction les chocs mettant en jeu une énergie supérieure à l'énergie d'activation.

3° N'interviennent pas les énergies de rotation, ni la composante de vitesse perpendiculaire à la ligne des centres.

Or, le bien fondé de ces conditions a été contesté par Semenoff (14) qui admet, la « chaîne énergétique » comme un phénomène extrêmement général. Le processus simple étant une rareté, ce mécanisme s'oppose à ce que la répartition de l'énergie suivant la théorie de Maxwell-Boltzmann, puisse s'appliquer. La vérification de cette hypothèse entraînerait la refonte générale de tous les principes de la cinétique chimique. Elle marque une tendance opposée à celle de Hinshelwood qui admet la généralité du processus simple. Dernièrement Steacie en utilisant le deuterium a pu montrer que cette opinion de Sémenoff, parfois fondée, n'a toutefois pas la généralité que lui donne cet auteur.

*Les conditions d'orientation d'approche  
et de transfert d'énergie.*

*Les théories thermodynamiques quantiques de l'acte chimique.*

Avant de continuer, comme la suite logique le demande, l'étude de l'activation, nous allons exposer tout de suite les dernières théories reposant sur les données de la physique moderne ayant trait à la théorie de l'acte chimique.

Les conditions de transfert d'énergie et d'orientation d'approche, nécessaires à l'efficacité du choc, s'expliquent plus ou moins aisément par la théorie des collisions, parfois même cette dernière est en défaut. (Stearn et Eyring (15)). Les théories quantiques modernes appliquées aux interréactions entre les atomes et les molécules ont eu le mérite de suggérer un autre aspect probable du processus élémentaire, expliquant ces conditions nouvelles, et de combler quelques lacunes de la théorie cinétique pure, en particulier d'expliquer les variations de vitesse constatées pour deux isotopes.

Nous allons brièvement résumer celles-ci, et étudier l'influence qu'elles peuvent avoir sur les idées par lesquelles nous nous imaginons les interréactions entre la matière avec elle-même et avec la lumière.

Ces théories ont essentiellement pour but d'expliquer le mécanisme chimique à partir des données fondamentales sur la structure moléculaire fournies par la spectroscopie, et de prévoir, en

(1) Ceci vaut pour le processus simple. Dans le processus complexe au contraire la vitesse devient un critère précieux dans la détermination du mécanisme.

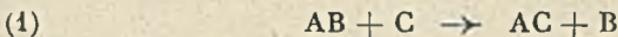
fonction de celles-ci, l'ensemble de l'évolution énergétique d'un système polyatomique.

Le point de départ repose sur la recherche de la théorie de la valence d'après la mécanique quantique. Heitler et London (16) ont représenté la liaison homopolaire  $H - H$  par certaines fonctions propres (eigen funktion) de la mécanique ondulatoire, et cherché les variations d'énergie potentielle en fonction de la distance des atomes. London (17) plus tard, puis Eyring et Polanyi (18), ont généralisé cette étude en l'appliquant à l'interréaction d'un atome  $C$  sur une molécule biatomique  $A B$ , dans toutes les configurations possibles de l'espace, puis à l'interréaction de deux molécules biatomiques.

L'idée de base consiste à considérer les liaisons homopolaires comme dues à un phénomène de battement, de résonance entre deux atomes.

Le principe repose sur l'évaluation des différentes répartitions énergétiques possible sur les vibreurs, suivant différents degrés de liberté, conditionnant les énergies de résonance et les énergies coulombiennes, et déterminant des phénomènes d'attraction ou de répulsion qui seront fonction des états électroniques des atomes partenaires (1).

Soit un système triatomique  $A B C$ , donnant lieu à la réaction



soit  $a$  et  $b$  les distances  $AB$  et  $BC$ .

Plaçons-nous dans le cas le plus simple où  $A, B, C$ , sont en ligne droite. Portons suivant deux axes  $ox$  et  $oy$  les distances  $a$ ,  $b$  en angströms et suivant  $oz$ , perpendiculaire à  $ox$ ,  $oy$  l'énergie potentielle  $E$ . On obtient ainsi une surface extrêmement complexe que l'on projette sur le plan  $x o y$  et qui se représente par des courbes équipotentielles, dont l'ensemble fournit ainsi une véritable carte, où elles jouent le rôle de courbes de niveau (fig. 1). Cette surface de potentiel établie pour le système  $H_2 + H$  représente toute l'histoire énergétique du mécanisme. Il a pu être montré que la réaction s'effectue sans saut électronique, et que le mouvement des atomes se fait sur une seule surface de potentiel. Elle révèle deux vallées profondément encaissées séparées par un col. La figure est symétrique par rapport à la bissectrice de l'angle  $x o y$ , le plateau du nord-est représente les 3 atomes libres  $A. B. C.$ , sa cote représente l'énergie de dissociation de  $AB + C$  en

(1) Au point de vue d'un exemple de méthode mathématique, nous renvoyons, en particulier au travail de J. HIRSHFELDER, M. ENRVIQ et ROSEN (19) qui ont calculé l'énergie du complexe activé.  $H_2$ . On y verra là un des exemples les plus simples des calculs d'interréaction entre l'atome  $H$  et la molécule  $H_2$ , à partir des énergies cinétiques des électrons, de répulsions mutuelles des noyaux entre eux, et d'attraction des électrons aux noyaux.

(2) Au travail de HUBERT, M. James, Albert SPRAGNE COOLIDGE et RICHARD D. PRÉSENT (20).

$A + B + C$ ; la vallée nord représentera le système (molécule  $AB +$  atome  $C$ ); la vallée sud sera alors le système (molécule  $AC +$  atome  $B$ .) Comment pourrions-nous représenter sur cette surface l'évolution de la réaction?

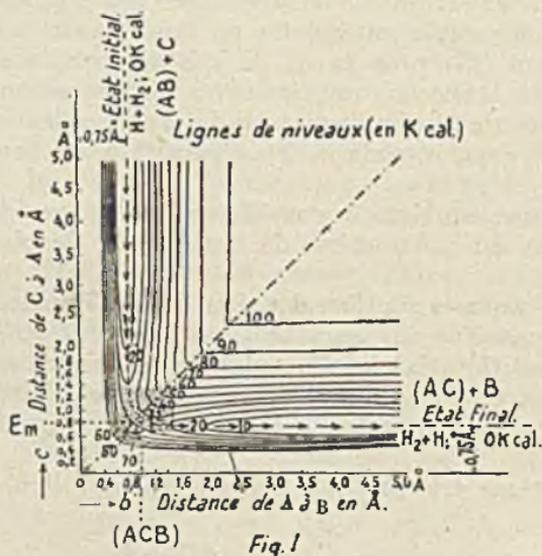


Fig. 1

Les états initiaux et finaux stables sont à un potentiel thermodynamique minimum; il se trouvera donc un état d'énergie maximum séparant ces deux états. Supposons que l'atome  $C$  se rapproche d'une façon infiniment lente (adiabatique) (1) de la molécule. Le point figuratif du système partira du fond de la vallée nord et, par la ligne de cote minimum, franchira le col pour redescendre dans la vallée sud. Il a été montré que le point  $E_m$  de plus basse cote du col ou le point de cote maximum dans le chemin du point représentatif, endroit où celui-ci rencontre la bissectrice, est le point dont la cote représente l'énergie d'activation. Ainsi donc, premier résultat important, la physique moderne permet de calculer a priori l'énergie d'activation. Il a été montré que même dans le cas de l'interréaction de particules à très grande affinité (tels que les radicaux libres), cette énergie d'activation est mesurable et appréciable (104) (105). Enfin nous pourrions suivre la dilatation de la molécule  $AB$  en fonction de la distance de l'atome  $C$ . De plus lorsque le point est en  $E_m$  le système est intermédiaire entre les états  $AB + C$  et  $AC + B$ , cet endroit correspond à un état intermédiaire appelé état de transition caractérisé par l'existence d'un complexe formé de l'union des 3 atomes  $A, B$  et  $C$ .

Les surfaces de potentiel ne sont pas en général aussi simples que cette surface schématisée. Voici par exemple la surface de potentiel dans l'interréaction de 3 atomes d'hydrogène (fig. 2). Les

(1) Le sens étant ici bien différent de celui de la thermodynamique classique.

axes de coordonnées ne sont pas perpendiculaires, l'angle ainsi formé est déterminé par les masses des particules en présence; il faut multiplier les coordonnées par une fonction déterminée de ces masses pour obtenir une représentation avec des axes perpendiculaires.

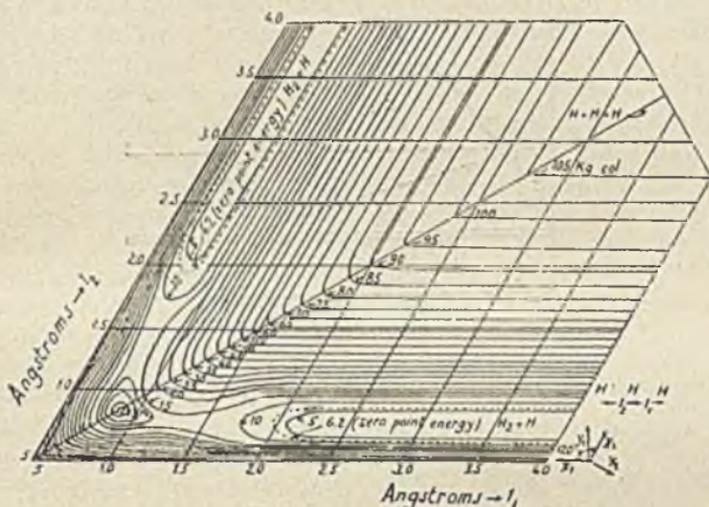


Fig 2

### *Théorie généralisée.*

La position de chaque molécule peut se représenter par 3 coordonnées  $u, v, w$ , de son centre et les 3 composantes de vitesse, chaque molécule aura donc 6 coordonnées. Un système de  $N$  molécules se représentera dans un espace généralisé à  $3N$  dimensions par  $6N$  coordonnées.

Nous renvoyons à Jeans (7) pour l'exposé extrêmement clair qu'a fait cet auteur de la notion d'espace généralisé. La surface de potentiel devient alors une surface polydimensionnelle. La terminologie générale reste la même. Pour qu'une réaction se produise il faut que le point représentatif franchisse le col de la montagne multidimensionnelle. Nous sommes évidemment ici dans une représentation due à une fiction mathématique.

### *Le complexe activé de l'état de transition. Sa nature.*

Projetons sur un plan le parcours du point figuratif. Nous obtenons une courbe dont l'allure plus ou moins aplatie représente l'allure du col, (fig. 3); le point T. point le plus élevé de cette courbe correspond à la formation du complexe activé de l'état de transition qui serait formé d'après cette théorie, de l'union d'une molécule énergétiquement normale et d'une molécule active pouvant être d'un type différent; c'est un complexe à haut bilan énergétique puisqu'il contient, outre l'énergie de la molécule activée les énergies de translation des deux molécules.

On peut se demander quel est son état. Pour cela les auteurs ont discriminé dans sa formation deux facteurs :

1° Le facteur collision que l'on peut appeler aussi facteur cinétique.

2° Le facteur stérique.

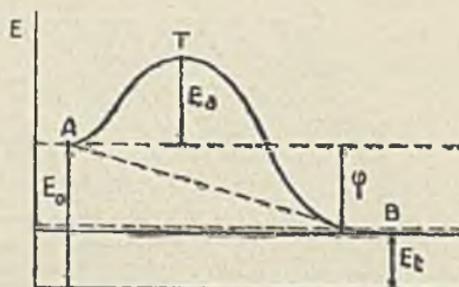


Fig. 3

Si la constante de vitesse  $k$  se représente par l'équation

$$k = PZ e^{-E/RT} = A e^{E^*/RT}, \text{ où } A = PZ,$$

nous écrivons

$$A = A_c \times A_s :$$

$A_c$  = facteur de collision.      $A_s$  = facteur stérique.

Le facteur  $A_c$  représente l'ensemble des vibrateurs perturbés lors du choc des molécules réagissantes. Il est bien évident qu'un certain nombre de vibrateurs vont trouver modifiés leurs différents mouvements possibles, par exemple les 6 degrés de liberté possibles de deux molécules A B pouvant se convertir en 3 degrés de translation, deux de rotation et 1 de vibration.

Le facteur  $A_s$ , facteur stérique, représente l'ensemble des vibrateurs non modifiés pendant le contact.

Ces deux facteurs ont été représentés en fonction de leurs entropies respectives calculées à partir des différentes énergies de ces vibrateurs variés. On arrive ainsi à la notion d'une entropie d'activation (entropie à volume constant [Rodebush (23)] qui a été représentée mathématiquement à partir des équations de somme d'états « Zustandsumme » représentant l'état énergétique des différents vibrateurs moléculaires [voir en particulier Rice et Gershinowitz (22)].

Le complexe est instable. Il existe une probabilité d'apparition d'une configuration énergétique telle que la dissociation s'ensuive, configuration déterminée par la localisation d'un nombre déterminé de quanta d'énergie sur un mouvement possible d'un vibrateur. C'est une théorie très voisine de la théorie de l'énergie localisée que nous verrons plus loin (v. p. 802).

Or nous savons que Boltzmann (21) a montré que l'entropie représentait l'évolution d'un système vers l'état le plus probable, plus précisément pour nous que le logarithme de l'entropie d'activation était lié directement à la probabilité d'apparition d'un

état dissociatif (1). Comme nous l'avons vu, cette probabilité étant un facteur important de la constance  $A$  dans l'équation.

$$k = A e^{-E/RT}.$$

$A$  sera une fonction de l'entropie d'activation du système.

Nous verrons que cette entropie d'activation peut se déduire par le calcul des états fondamentaux de la molécule excitée (24). On voit donc une possibilité d'exprimer la vitesse en fonction des données sur la molécule fournies par la spectroscopie.

Cette théorie de la localisation énergétique peut se concevoir aisément, ce qui ne signifie point qu'elle soit exacte. Considérons en effet dans un cas simple, deux points matériels  $A$  et  $B$ . Chacun peut vibrer indépendamment de l'autre suivant 3 degrés de liberté. Il est clair que si par exemple l'énergie totale de l'une d'elles à un moment donné est transformée presque intégralement en énergie vibratoire suivant l'axe  $A B$ , les chances de rupture entre elles seront plus grandes que si elles vibrent perpendiculairement à leur axe par exemple.

Dans cet état de répartition le point matériel  $A$  pourra vaincre l'obstacle d'énergie potentielle qui le retient au point  $B$ .

On peut imaginer le délai de réaction ou vie moyenne du « complexe de transition » entre l'état « actif » initial et l'état « réactif » en passant d'une façon discontinue par différents états définis dont chacun peut être caractéristique d'un mode de désactivation déterminé. Nous verrons plus loin dans la théorie du processus quasi-monomoléculaire, que la vie moyenne du complexe activé dans le processus biparticulaire doit être extrêmement faible, en tout cas beaucoup plus courte que la durée moyenne entre deux chocs. (v. p. 790).

Le « facteur de collision » nous amène à considérer le transfert d'énergie, c'est-à-dire les changements de degrés de liberté, le passage d'une énergie de vibration, etc...

Enfin il est aisé de concevoir les rôles respectifs des facteurs de collision et stériques et la nature du complexe activé d'après le schéma suivant.

Considérons deux molécules  $A$  et  $B$ . Séparons dans chacune d'elles les portions  $A_c, A_s, B_c$  et  $B_s$ ;  $A_c$  et  $B_c$  correspondant au facteur collision et  $A_s$  et  $B_s$  au facteur stérique, c'est-à-dire respectivement à l'ensemble des vibrateurs modifiés ou non par le contact. Lors de l'interaction nous aurons le schéma :

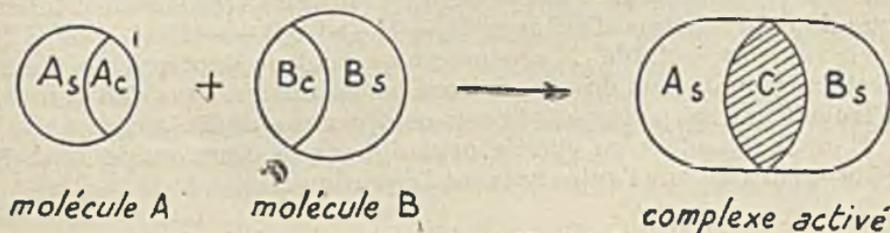


Fig. 3 bis.

(1) Cette définition statistique de l'entropie a permis à Planck (25) d'en tirer des conséquences générales extrêmement intéressantes.

Le complexe possèdera inchangées les parties A, et B, des molécules initiales qui ne joueront pas de rôle actif dans sa formation, sauf peut-être sur la vitesse. Les parties A<sub>c</sub> et B<sub>c</sub> étant responsables du transfert, des conditions d'orientation, etc. en un mot de la formation du complexe. La partie hachurée correspond à un nouvel ensemble de vibreurs provenant de l'interréaction et de l'union des fractions A<sub>c</sub> et B<sub>c</sub>. La probabilité et la modalité de dissociation du complexe pour donner lieu aux produits finaux, sera fonction de la partie C et des facteurs stérique A<sub>s</sub> et B<sub>s</sub>. Nous appellerons plus loin dans l'étude de l'empêchement stérique les facteurs A<sub>s</sub> et B<sub>s</sub> facteurs quantiques ou facteurs internes de l'empêchement stérique, et nous pourrions voir les rôles qu'ils jouent dans la réaction. Lors de la formation du complexe ils ne peuvent avoir un rôle actif à proprement parler, mais dans la dissociation ils pourront participer directement à la redistribution énergétique parmi les vibreurs.

Il est facile et tentant de comparer A<sub>c</sub> et B<sub>c</sub> aux groupements fonctionnels. Ce schéma nous fait alors déjà penser à la théorie de Kehrman.

Comme nous le redirons, ces facteurs (A<sub>s</sub>, B<sub>s</sub>) stériques que j'appelle « quantiques internes » exprimés par un coefficient dit de transmission, ne jouent pratiquement aucun rôle, étant extrêmement voisin de l'unité, au moins dans les molécules simples étudiées jusqu'ici par les théoriciens, ce qui peut être inexact pour des molécules compliquées.

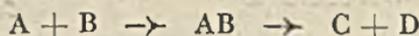
Enfin il est aisé de s'imaginer, d'après le schéma, que les propriétés du complexe seront intermédiaires entre les propriétés des produits initiaux et finaux, en tout cas de prévoir un rapport entre la vitesse de réaction et les structure initiales et finales.

### *Le complexe activé et la chimie.*

On peut se demander à quoi correspond expérimentalement le complexe activé, c'est-à-dire si celui-ci est ou non un nouvel individu chimique.

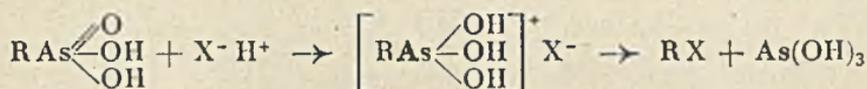
Pour certains le complexe activé n'est pas isolable, c'est un ensemble de vibreurs redistribuant entre eux leur énergie, c'est un état énergétique éminemment instable, en évolution. Cette opinion concorde assez bien avec l'esprit des théories physiques, elle est vraisemblable dans le cas de molécules très simples, telles que dans la réaction d'échange  $H_2 + D \rightarrow H_2D \rightarrow HD + H$  ou  $H_2D$  ne serait pas isolable (?) cependant on peut se demander si dans certaines conditions de température les chimistes, sans s'en douter, n'isolent pas fréquemment de tels complexes stabilisés.

Il arrive parfois en chimie organique que deux corps A et B réagissent l'un sur l'autre suivant l'équation :



donnant lieu, dans certaines conditions, à l'isolement d'un produit intermédiaire, formé de la juxtaposition de A et B, qui à plus haute

température donne C + D. C'est ainsi qu'il semble bien que l'attaque en milieu acide des acides arsoniques par exemple peut s'écrire :



c'est évidemment un exemple entre mille. Peut-on assimiler ce corps intermédiaire au complexe activé des théoriciens ?

### *Théorie de l'état de transition.*

La théorie de l'état de transition née d'un travail fondamental d'Eyring (26) repose sur des considérations tirées de l'état du complexe activé, c'est-à-dire correspondant à l'endroit où le point représentatif franchit la barrière d'énergie potentielle.

Si nous projetons sur un plan le chemin parcouru par le point représentatif, nous obtenons une courbe (*fig. 3*) obtenue en portant l'énergie en ordonnée et le temps en abscisses.

Elle représente l'évolution énergétique du système allant de l'état initial A à l'état final B, et qui au lieu par exemple de parcourir le chemin A B que l'on pourrait croire constamment décroissant passe par un maximum T correspondant au col d'activation.

La quantité  $E_0$  correspond à l'énergie résiduelle initiale du système, la quantité  $E_t$  correspond à l'énergie résiduelle finale du système, la quantité  $\varphi = E_0 - E_t$  est la chaleur de réaction (nous avons ici une réaction exothermique), la quantité  $E_a$  représente l'énergie fournie au système pour que la réaction se produise.

Les considérations énergétiques sur le complexe activé à l'instant T correspondant à l'état de transition ont permis d'expliquer en particulier les différences de vitesses montrées par deux isotopes.

L'allure aplatie de la courbe au voisinage de T a permis aux théoriciens de déduire, qu'au zéro absolu, les fréquences intramoléculaires sont faibles, c'est-à-dire l'énergie résiduelle du complexe nulle (27).

Pour deux isotopes, les surfaces de potentiel dépendant uniquement des énergies des électrons, sont identiques, c'est-à-dire que la cote du col est la même, c'est-à-dire que les énergies à fournir aux deux systèmes isotopiques diffèrent par l'écart des énergies résiduelles initiales des deux isotopes au zéro absolu :

Soit  $k_1$  la constante de vitesse de combinaison d'un isotope (H par exemple avec I).

Soit  $k_2$  la constante de vitesse de combinaison de l'autre (D avec I).

$$\begin{aligned} \text{on a} \quad k_1 &= \text{PZ}_1 e^{-E_1/RT} \\ k_2 &= \text{PZ}_2 e^{-E_2/RT} \\ \frac{k_1}{k_2} &= \frac{Z_1}{Z_2} e^{(E_2 - E_1)/RT} = \frac{Z_1}{Z_2} e^{\Delta E/RT} \end{aligned}$$

$Z_1$  et  $Z_2$  ne sont pas identiques puisque le nombre de collisions est fonction des masses moléculaires d'après la théorie cinétique qui donne :

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \text{ d'où}$$

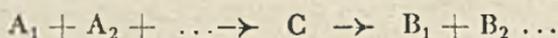
$$\frac{k_1}{k_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} e^{\Delta E/RT}$$

$\Delta E$  est donné pour la théorie quantique de l'état de transition.

Ce résultat est vérifiable en calculant les constantes  $k_1$  et  $k_2$  expérimentalement d'après les équations d'Hinshelwood ou de Kassel. Toutes ces théories sont discutées à l'heure actuelle [Mowelyn-Hughes (28)]. P. D. Bartlett (29) soutient que certains résultats sont en désaccord avec la théorie de l'état de transition.

#### *Le calcul absolu de la vitesse.*

La vitesse sera directement fonction du nombre de complexes activés qui se dissocieront pendant l'unité de temps, ou de la probabilité qu'a le point figuratif du système de franchir le col d'activation, ou encore de la probabilité de formation de configuration énergétique favorable à la dissociation. Elle pourra s'imaginer comme fonction du débit d'écoulement des points représentatifs. Comme cette probabilité est liée à l'entropie calculable à partir des données fondamentales de la molécule, il est donc possible d'établir une formule donnant la vitesse de la réaction uniquement à partir de données spectroscopiques (30). Partant de l'équation :



$A_1$ ,  $B_1$  et  $A_2$ ,  $B_2$  étant les corps initiaux et finaux et  $C$  le complexe activé, en écrivant qu'il y a équilibre entre les produits initiaux d'une part, et les produits finaux d'autre part, avec le complexe, et en appliquant la loi d'action de masse à ces équilibres on aboutit à une équation donnant la constante de vitesse absolue d'une réaction par la formule :

$$(1) \quad K = \alpha \frac{F'(a)}{F(a)} \frac{kT}{h} e^{-E_0/RT}$$

ou  $\alpha$ , coefficient de transmission représente la probabilité qu'a le complexe activé de se dissocier, c'est-à-dire la probabilité qu'a le point figuratif de ne pas revenir en arrière lorsqu'il franchit la barrière de potentiel,  $\alpha$  dans les cas simples étudiés jusqu'ici est égal pratiquement à l'unité,  $F'(a)$  et  $F(a)$  sont les équations de somme d'état (« partition fonctions » des anglo-saxons (32), « Zustandsumme » des Allemands), représentant respectivement les données fondamentales pour le complexe activé et pour l'état normal.  $k$  est la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck et  $E_0$  l'éner-

gie d'activation au zéro absolu, au point zéro suivant l'expression consacrée.

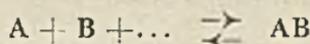
Une réaction étant le plus communément représentée par l'équation :

$$V = PZ e^{-E/RT}$$

le facteur  $\alpha \frac{F'(a)}{F(a)} \frac{kT}{h}$  représente le produit PZ au zéro absolu. Eyring (26) et Hinshelwood (51), W. F. K. Wynne Jones et Eyring (30) ont montré que l'on peut justifier un parallélisme entre ces équations, en d'autres termes qu'il y a parallélisme entre la théorie cinétique et la thermodynamique des états moléculaires. [Voir Rodebusch (23)]. La chaleur d'activation du complexe devient l'énergie qu'il faut fournir au système pour que les chocs aient une violence suffisante. La valeur de l'entropie d'activation correspond à la grandeur de probabilité de la réaction.

Au point de vue thermodynamique, le facteur  $\frac{F'(a)}{F(a)}$  est fonction des entropies particulières de chaque vibrateur élémentaire dont l'équation de « somme d'états » représente l'ensemble. D'où l'on en tire que, dans les cas simples, l'empêchement stérique des théoriciens, c'est-à-dire l'ensemble des « facteurs quantiques internes » est fonction de l'entropie, et peut se calculer *a priori*. P dans ce cas peut donc thermodynamiquement être considéré comme une expression de l'entropie d'activation S, c'est dire dans le langage des physiciens que P est fonction de l'apparition d'une configuration énergétique dissociative du complexe activé, dont la probabilité est mesurée par l'entropie.

Ces notions peuvent être exprimées mathématiquement en écrivant d'après la conception de Brönsted, qu'il y a équilibre entre le complexe activé et les produits réagissants :



de concentration  $C_A$ ,  $C_B$  et  $C^\ddagger$ , d'après la loi d'action de masse nous aurons :

$$K^\ddagger = \frac{C^\ddagger}{C_A C_B \dots}$$

en appelant  $K^\ddagger$  la constante d'équilibre entre le complexe et les produits réactifs, nous aurons la constante de vitesse :

$$k' = \alpha K^\ddagger \frac{kT}{h}$$

$\frac{kT}{h}$  déjà vu, dans l'équation absolue de la vitesse, étant une fréquence universelle. Les théoriciens ont exprimé  $K^\ddagger$  en fonction de la chaleur de formation  $H^\ddagger$  du complexe activé et de son entropie de formation  $S^\ddagger$ .

$$K^{\ddagger} = e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$$

donnant

$$k = \alpha \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$$

$$= \alpha \frac{kT}{h} e^{-\frac{(\Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger})}{RT}}$$

que l'on peut écrire en posant

$$\Delta F^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

$$k = \alpha \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^{\ddagger}}{RT}}$$

Les 3 équations :

$$(a) \quad k = \alpha \frac{kT}{h} \frac{F'(a)}{F(a)} e^{-E_0/RT}$$

$$(b) \quad k = \alpha \frac{kT}{h} e^{-\left(\frac{\Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}}{RT}\right)}$$

$$(c) \quad V = PZ e^{-E/RT}$$

sont analogues.

D'après le parallélisme existant entre la théorie cinétique et la dynamique moléculaire comme nous l'avons vu,  $E$  de l'équation (c) et  $\Delta H$  et l'équation (b) sont comparables.

$PZ$  devient alors égal à :

$$PZ = f(\Delta S) = \frac{\alpha kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

C'est-à-dire que  $P$  est une fonction de  $\Delta S$ , ce qui montre mathématiquement le rapport stérique entre le facteur quantique interne et l'entropie, c'est-à-dire avec la probabilité de dissociation. L'équation (a) indique que cette entropie et cette énergie d'activation sont calculables à partir des équations des sommes d'état.

Il a été montré, d'après certains auteurs, que les variations de  $T\Delta S$  et de  $\Delta H$  se compensent à peu près. L'action catalytique a été expliquée par le décalage qu'elle produit dans les variations de  $T\Delta S$  et de  $E$ , telle que  $F(T\Delta S - E)$  varie, au lieu de rester sensiblement constant (50) d'où les variations de vitesse (1).

(1) Ces considérations ont été appliquées à la catalyse basique et acide (30) Brönsted et Petersen ont proposé la relation :

$$k' = C_1 K^x$$

où  $k'$  est la vitesse d'une réaction, en considérant le catalyseur comme un réactif.

Récemment E. P. Wigner (31) est revenu sur la théorie des vitesses reliées à la nature des surfaces de potentiel.

E. Wigner et Hirshfelder (32) attaquent la de théorie l'état de transition et prétendent que celle-ci serait valable si la mécanique classique pouvait être appliquée à tous les degrés de liberté, conceptions opposées à celles de la mécanique quantique. Ils se basent sur le principe d'Heisenberg et les variations du coefficient de transmission. Ces refutations montrent, et d'ailleurs c'est un fait général, la fragilité actuelle des bases théoriques de la cinétique chimique.

En résumé, il semble que nous pourrions, en principe, calculer *a priori* uniquement à partir des fonctions fondamentales fournies par la spectroscopie, toute l'histoire énergétique d'un phénomène chimique. Pratiquement les calculs sont tellement difficiles que les théoriciens ont dû se limiter à l'hydrogène et à quelques corps simples et encore y ont-ils rencontré de grands obstacles mathématiques. Quoi qu'il en soit, le principe est connu, s'il est impossible à résoudre pratiquement dans la plupart des cas.

Ces conceptions actuelles du « calcul absolu » de la vitesse de réaction sont surtout dues aux travaux de l'école américaine, où il faut citer en particulier les noms d'Eyring (26), Polanyi (23), O. K. Rice et H. Gershinowitz (24), Rodebush (23), Wigner et Hirshfelder (32), Guggenheim et Weiss (34), etc., avec de nombreux collaborateurs.

### *Le transfert d'énergie.*

Ces données récentes de la dynamique chimique vont nous permettre d'envisager alors le transfert d'une manière beaucoup plus approfondie que dans la théorie cinétique pure.

Les conditions précédentes d'efficacité étudiées au début de cet exposé supposent implicitement, lors de la collision, un transfert aisé de l'énergie cinétique d'une molécule en énergie intramoléculaire, mais l'expérience s'oppose à cette conception. D'après Oldenberg (35), le transfert devient de plus en plus difficile dans l'ordre énergie cinétique, énergie de rotation, énergie de vibration, mais possible pour tous; d'après Zener (36) la transmission de

K est la constante de dissociation, C<sub>1</sub> et  $\alpha$  des constantes indépendantes du catalyseur. Cette équation donne :

$$d \log k'/dT = d \log C_1/dT - \alpha d \log K/dT.$$

Si K est petit, faible dissociation :

$$d \log k'/dT = d \log C_1/dT$$

c'est-à-dire que l'énergie d'activation est la même pour différents catalyseurs, ce qui est montré expérimentalement (107) si on remplace  $k'$  par sa valeur donnée par l'équation b, on introduit alors les entropies et énergies d'activation dans l'équation de vitesse de la réaction catalysée.

$$\Delta H^\ddagger/RT - \Delta S^\ddagger/R = \alpha (\Delta H/RT - \Delta S/R) - L_n C_1.$$

l'énergie de vibration est extrêmement difficile, si les autres sont plus aisées.

Il y a là une grave discordance, une des plus graves peut-être de toute la théorie cinétique et qui, si elle se confirmait, nous conduirait à reviser toutes nos idées actuelles sur le mécanisme des réactions.

La solution peut nous être offerte, soit en abandonnant l'idée de choc pour celle de situations, d'orientations favorables réciproques entre les molécules partenaires, solutions vers lesquelles paraissent tendre les théories quantiques modernes; soit dans l'hypothèse du choc, par une étude directe des échanges d'énergie moléculaire avec d'autres systèmes, par exemple les interréactions molécule A et molécule B comme le montre l'action de certains gaz chimiquement inertes, tels que l'hydrogène (voir réactions quasi-monomoléculaires) les échanges d'énergie calorifique entre la molécule et la paroi, la conductivité thermique des gaz et surtout, de l'avis des théoriciens et des expérimentateurs, la dispersion des ultra-sons dans les gaz, qui nous permet grâce à la formule :

$$v = \sqrt{\frac{RT}{M} \left(1 + \frac{R}{C_v}\right)}$$

de relier  $C_v$ , chaleur spécifique, à la vitesse de propagation.

$v$  augmente avec la fréquence, d'où  $C_v$  diminue, c'est-à-dire que la chaleur spécifique met un certain temps à s'établir. La variation de  $C_v$  permet, grâce à la théorie quantique de la chaleur spécifique, de calculer le nombre de chocs tels qu'il y ait transformation de l'énergie cinétique en énergie vibratoire et de la formule de Plank-Einstein, déduire le nombre de vibreurs excités (37).

Les hypothèses les plus diverses peuvent être admises sur le mécanisme du transfert d'énergie. La plus séduisante est la notion de l'établissement d'une concordance de phase entre les vibreurs synchrones des groupements ou des atomes des particules réagissantes. C'est la théorie de l'induction par résonance intermoléculaire proposée par Jean et Francis Perrin (38). Elle ne suppose pas une collision, mais une interréaction à distance, nous montrant que l'hypothèse d'un choc rendant compte de l'acte chimique n'est pas obligatoire; d'ailleurs les théories quantiques modernes d'Heitler et London (16), Eyring et Polanyi (16), reposent sur la notion d'une résonance entre atomes aboutissant plutôt à la conception d'une orientation réciproque favorable à la formation d'un assemblage polymoléculaire. Citons Rice (39) qui a cherché, dans une comparaison entre l'hélium et l'hydrogène lors de l'étude de l'action des gaz inertes les conditions d'échanges d'énergie. Il a établi les variations de probabilité de transfert, suivant l'état des vibreurs et l'acuité « sharpness » de la collision, c'est-à-dire la vitesse avec laquelle croît la force quand l'oscillateur et la particule se rapprochent.

La notion de transfert énergétique conduit à celle de durée de choc ou de durée d'influence [Franck et Eucken (40)] suggérée à la fois par la notion du temps que doit mettre un vibreur pour

prendre sa nouvelle fréquence de régime, pour se mettre en concordance de phase avec le système vibreur excitateur, par la théorie classique de Kehrman sur l'empêchement stérique (v. p. ) impliquant un temps donné pour que les groupements fonctionnels arrivent en contact. Une conséquence immédiate qui en découle est la nécessité que le temps d'interréaction soit au moins de l'ordre de grandeur de la période des vibreurs en influence.

De nombreux chercheurs ont travaillé la question, dans ces dernières années, on peut citer entre autres Ricke (41) étudiant le transfert d'énergie de rotation pour différents produits, Otto Beck (42) les échanges d'énergie entre les molécules organiques et les surfaces solides, Gickmar et Rice (43).

### *Le transfert d'énergie et les théories quantiques.*

Dans la représentation énergétique de la réaction chimique le transfert d'énergie se produit quand le point figuratif du système franchit la barrière d'énergie potentielle, c'est-à-dire que le transfert est fonction de la formation du complexe activé. Il peut s'imaginer comme dépendant de la perturbation produite par l'interréaction de ces groupes de vibreurs appelés « facteurs de collision ». De nombreux théoriciens ont essayé d'établir mathématiquement les conditions de transfert à partir des équations de Schrödinger, mais ils ont été arrêté par la difficulté des calculs. Gershinowitz (44) en partant de considérations simples sur une surface de potentiel schématisée, a montré que l'affinité de deux corps est fonction du rayon de courbure des lignes équipotentielles, représentant la surface énergétique, l'affinité étant d'autant plus grande que le rayon est plus petit.

Enfin il est clair que le transfert d'énergie sera fonction des conditions d'orientation d'approche et de la configuration énergétique au moment de la rencontre.

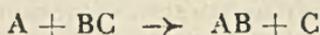
Quoiqu'il en soit le transfert, à l'heure actuelle, est mal connu.

### *Conditions quantiques d'orientation d'approche.*

Nous avons raisonné jusqu'ici dans l'exposé des théories quantiques, sur le cas le plus simple où les atomes sont en ligne droite. Dans le cas de beaucoup le plus général les atomes ou les molécules font avec l'axe de l'autre molécule, un angle donné dont le rôle dans l'interréaction a été expliqué théoriquement par les considérations quantiques modernes.

Voulant donner comme nous l'avons vu une représentation de la valence fondée sur les données de la mécanique quantique, London a étudié la liaison homopolaire H...H. Il a calculé l'énergie potentielle en fonction de l'écartement des deux atomes (v. p. la représentation graphique). Heitler et London (16), London, puis Pelzer et Wigner (45), Eyring et Polanyi (18) ont étendu ce calcul à l'interréaction d'un atome A et d'une molécule biatomique B. C. et même de deux molécules biatomiques. Ils ont ainsi

déterminé mathématiquement la représentation énergétique d'une réaction du type :



D'après Pelzer et Wigner, si l'atome A se trouve dans l'axe AB de la molécule biatomique l'énergie d'activation est minimum. Elle croît avec les angles que détermine l'atome C dans ses différentes positions,  $C_1, C_2$  par rapport à l'axe AB, l'énergie d'activation E peut se déterminer en fonction de l'angle  $\delta$ . Si on appelle  $E_0$  l'énergie d'activation minimum, on obtient par le calcul l'équation approchée :

$$E - E_0 = 0,1 \delta^2 D$$

où D est l'énergie de dissociation de BC.

En admettant une fluctuation de  $E_0$  égale à RT on a :

$$RT = 0,1 \delta^2 D \quad \delta^2 = \frac{10RT}{D}$$

Cette équation définit l'ouverture de l'angle solide dans lequel sont comprises, pour que la réaction s'effectue, les directions d'approche de C par rapport à la molécule biatomique. Si nous appelons  $\omega$  l'angle solide correspondant à  $\delta$ , le facteur P, rapport du nombre de chocs actifs au nombre de chocs efficaces, sera évalué par le rapport de l'angle solide  $\omega$  à l'angle

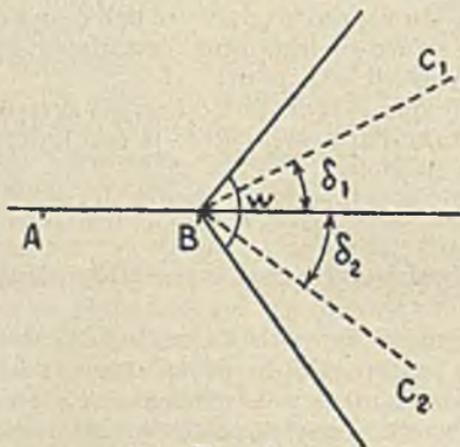


Fig. 4

solide qui a servi à évaluer le nombre total de chocs. Ce rapport est égal à :

$$P = 2 \frac{2\pi(1 - \cos \delta)}{4\pi} = 1 - \cos \delta$$

Il a été vérifié expérimentalement.

Pelzer et Wigner sont arrivés, d'après ces méthodes à calculer

*a priori* la valeur de la constante, rendant compte du rendement des chocs actifs ou facteur stérique (1) (46).

Nous sommes ainsi amené à parler de l'empêchement stérique en général et de la constante qui en rend compte, dénommée assez fréquemment la « constante P » et qui se définit actuellement comme le rendement des chocs actifs en chocs efficaces, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de molécules donnant réellement lieu à l'acte chimique et le nombre de molécules actives.

### *L'empêchement stérique.*

L'empêchement stérique est à l'heure actuelle une des questions les plus confuses de la théorie. Elle paraît, suivant nous, posséder ce caractère par suite de la non discrimination de nombreux facteurs élémentaires dont l'empêchement stérique en général représente la résultante.

Keilmann [Vavon (47)] pour rendre compte en chimie organique de la diminution de vitesse de réaction avec l'augmentation du degré de substitution d'un groupement fonctionnel réagissant a émis l'hypothèse que l'acte chimique ne peut succéder au choc que si les deux groupements fonctionnels arrivent en contact. Au moins faut-il, suivant les termes du Pr Vavon, des conditions telles que les molécules restent unies assez longtemps pour subir un réarrangement réciproque qui permette ce contact. Nous voyons ici réapparaître la notion de durée de choc que nous avons déjà vue lors du transfert. Dans cette conception, la molécule n'est plus, comme dans la théorie cinétique, une sphère parfaite jouissant de propriétés identiques sur toute sa périphérie. La conception d'une

(1) PELZER et WIGNER ont pu calculer, *a priori*, d'après les données fondamentales, la valeur de P dans le cas de la conversion du parahydrogène qui est une réaction bimoléculaire.

Ils ont trouvé ainsi :

Si  $k_2$  est la constante de vitesse de conversion :

$$4k_2 = Cte \times T^{3/2} e^{-E/RT}$$

$Cte$  = constante d'empêchement stérique :

$$Cte = C 10^{20} \frac{4\pi b_0^3}{r_0^3} \sqrt{\frac{s}{p}} \frac{h^{3/2}}{u} \sqrt{\frac{3}{4\pi M}}$$

où  $b$  = distance des atomes =  $0,91 \cdot 10^{-8}$  cm.

$r$  = rayon de H =  $0,75 \cdot 10^{-8}$  cm.

$$\frac{u}{k} = \frac{D}{10R} = 5 \cdot 10^4 \quad M = \text{masse} = 1.6 \times 10^{-24}$$

$$\sqrt{\frac{s}{p}} = 1,75$$

$p$  = concentration à un instant donné de parahydrogène.

$D$  = énergie de dissociation.

$h$  = quantum d'énergie vibratoire moléculaire.

localisation spécifique de l'énergie est implicitement contenue dans cette hypothèse de base du groupement fonctionnel. Elle commence à s'imposer à l'esprit, conception parallèle à celle qui fait évaluer dans les conditions quantiques, la probabilité pour qu'un nombre donné de quanta d'énergie se trouvent fixés sur un nombre déterminé de vibrateurs.

Il nous paraît remarquable que, partant de considérations différentes, des données purement expérimentales de la chimie organique concernant des molécules complexes, concordent au moins dans leurs résultats généraux, avec les données théoriques quantiques récentes qui s'adressent à des molécules simples, ce parallélisme qui paraît possible, conduit à assimiler dans les molécules de la chimie organique le groupement fonctionnel à l'ensemble atomique contenant le plus d'énergie, ou du moins en fixant le plus facilement, ou si l'on fait appel aux idées d'induction intermoléculaires de Perrin (42) à l'ensemble entrant le plus facilement en résonance avec les vibrateurs du groupement fonctionnel du partenaire; enfin, d'après ce que nous avons vu, ces groupements fonctionnels doivent pouvoir être assimilés aux facteurs de collision des théoriciens.

Je n'aurai point l'outrecuidance de traiter ici l'empêchement stérique suivant la notion purement organicienne. M. le Professeur Vavon (47) a déjà fait sur ce sujet un remarquable exposé; mais je voudrais cependant montrer que cette théorie de Kehrman, si séduisante et si simple, est en réalité tout à fait insuffisante pour représenter l'ensemble des faits connus. Le nombre élevé de travaux et des théories essayant de rendre compte de cet empêchement stérique est à la fois la preuve de la complexité du sujet et de l'insuffisance de chacune des théories.

Dans l'ensemble des facteurs stériques nous devons distinguer en effet, et ceci dans les molécules simples :

1° Le facteur stérique « interne » ou quantique, correspondant aux facteurs stériques des théoriciens. Il peut être défini comme le rapport du nombre de complexes intermédiaires dissociés, au nombre total de complexes. Ce facteur stérique représente la somme  $(Ac + Bc)$  vue précédemment, ou la probabilité de dissociation, la durée de la vie moyenne du complexe activé. Dans le processus bimoléculaire vrai où la vie du complexe activé est très faible comme nous le verrons et où la probabilité de dissociation est égale à 1, ce facteur doit être négligeable au moins dans les molécules très simples. Dans le processus monomoléculaire où la vie du complexe est longue, comme nous le verrons, et dans tous les cas où la probabilité de dissociation du complexe suivant un mécanisme donné n'est pas égale à 1, par suite de la probabilité d'existence d'un autre mode de dissociation, (perte de chaleur ou de photons comme il se produit en photochimie désactivation par collision avec une autre molécule avant la dissociation), le facteur stérique quantique doit vraisemblablement jouer un rôle non négligeable qui expliquerait certaines discordances et certaines discussions entre les auteurs.

Dans les molécules compliquées de la chimie organique, ce facteur

quantique interne englobe toutes les propriétés dues à la structure interne de la molécule. Son étude se confond avec celle de la chimie organique habituelle.

2° Le facteur stérique *ce* Kehrman, reposant essentiellement sur une notion *mécanique* d'obstruction, théoriquement insuffisante d'ailleurs puisque M. le Professeur Vavon admet en plus un empêchement par chaîne et un empêchement par « affaiblissement de la force » du groupement fonctionnel par la théorie des valences résiduelles; ces deux dernières notions invoquant la structure interne doivent relever des conditions stériques quantiques que nous avons vues précédemment.

3° Le facteur stérique dû à ce que nous avons appelé « l'empêchement énergétique » et qui découle de la théorie de London, Pelzer et Wigner.

Ainsi donc, la notion actuelle d'empêchement stérique est la somme d'au moins 2 notions différents, et le facteur P qui le représente et qui peut être défini généralement comme le rendement des particules activées en particules efficaces, est la résultante d'au moins 3 facteurs partiels dont la discrimination n'a jamais été bien nette jusqu'ici.

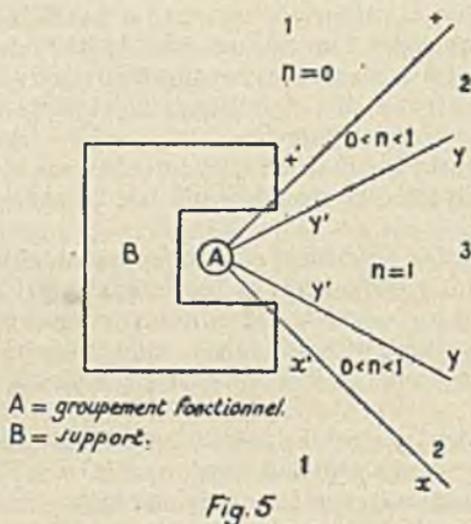
Dans une molécule, c'est le mécanisme le plus rapide relevant d'un de ces facteurs qui conditionnera leur allure expérimentale telle que les variations de vitesse lui obéiront. Sans diminuer la valeur de l'hypothèse de Kehrman nous comprenons quels sont les raisons qui peuvent en limiter la généralité. M<sup>m</sup> Ramart-Lucas en particulier, dans le *Traité de chimie organique* de Grignard, cite quelques exceptions.

Il nous paraît utile d'insister sur le caractère vague que comporte encore la notion d'empêchement stérique dû pour une grande part, à cette confusion provenant de l'emploi du même mot pour des phénomènes dissemblables.

Nous n'insisterons pas sur le facteur stérique interne, ce serait passer en revue toute la chimie habituelle, ni sur la notion apportée par la théorie de London que nous venons d'étudier. Nous dirons seulement quelques mots de l'hypothèse de Kehrman. Celle-ci rend compte, *a priori*, d'une façon satisfaisante, de nombreux phénomènes expérimentaux montrés en chimie organique. L'obstruction du groupement réactionnel est représentée par l'angle solide sous lequel de la fonction on voit le radical; or ceci ne peut être exact qu'en première approximation; nous pensons que l'on doit remplacer la notion d'une délimitation nette dans l'espace séparant deux zones, l'une de contact possible, l'autre de non contact, par une notion de probabilité croissante de rencontre dans un espace moyen.

Il doit se trouver (*fig. 5*) deux plans que nous représenterons par leur trace  $x'x$  et  $y'y$  et tels que si la direction d'orientation d'approche se trouve dans la région 1, la probabilité de choc soit nulle ( $M=0$ ) comprise entre 0 et 1 si la direction est entre  $x'x$   $y'y$  région 2, ( $0 < M < 1$ ) et égale à 1 si elle est dans la région 3. Ceci nous paraît être une conséquence de la structure moléculaire. D'une part le rayon d'une molécule est extrêmement variable, d'autre

part les atomes forment autant de systèmes vibratoires ; de plus, la molécule est animée d'un mouvement de rotation. On conçoit donc que, même dans les conditions les plus favorables, une interr réaction entre deux groupements fonctionnels ne peut avoir qu'une certaine probabilité d'existence.



Enfin l'hypothèse d'un réarrangement réciproque après l'inter-réaction (formation d'un complexe activé et réarrangement énergétique), limite l'influence du facteur exclusivement spatial. L'affinité réciproque des deux fonctions entre alors en jeu (problème du transfert). Plus celle-ci sera grande et moins grand sera le facteur d'obstruction mécanique. L'expérience et la théorie montrent donc que d'une façon générale les lois régissant l'encombrement sont extrêmement complexes.

M. le Professeur Vavon a fait remarquer que la distance du radical à la fonction joue un rôle, l'introduction d'un nouveau groupement fonctionnel peut modifier celle-ci « soit par échange direct de forces, soit par une perturbation transmise le long de la chaîne » (Vavon). Tout cet ensemble de facteurs n'est pas encore étudié aujourd'hui, leur discrimination expérimentale est délicate, sinon impossible. C'est dire la difficulté de savoir exactement de combien de facteurs élémentaires P est la résultante.

Cette nature complexe de P a suscité de nombreux travaux que nous allons résumer brièvement.

#### *Valeurs expérimentales de P.*

Dès l'abord de l'étude de P, nous devons distinguer deux limites aux valeurs expérimentales variant d'un ordre de grandeur voisin de l'unité, à des valeurs extrêmement faibles de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$ .

Ces deux catégories de résultats montrant une différence aussi

considérable, indiquent d'une façon flagrante au moins un dualisme dans le mécanisme profond de l'interréaction entre les particules.

*Valeurs de P voisines de l'unité.*

Pour les molécules ionisées, les valeurs de P sont toujours voisines de l'unité.

En d'autres termes, les collisions entre molécules ionisées possèdent toutes les conditions énergétiques et quantiques demandées. Ce résultat traduit le fait vulgaire que les réactions entre ions sont extrêmement rapides parfois même, comme dans les réactions entre sels minéraux, pratiquement instantanées; il est parallèle à ce que Langevin (48) a montré au début de l'application de la théorie cinétique à la vitesse de recombinaison des particules. Il a pu montrer en effet que l'on pouvait calculer a priori la vitesse de recombinaison des ions en phase gazeuse en admettant que chaque collision est suivie d'union. En d'autres termes l'électrovalence, la liaison polaire détermine une grande vitesse de réaction.

Ce fait peut être expliqué, d'une part en admettant que la structure ionique demande pour exister une grande énergie interne, d'autre part que l'attraction qui s'effectue entre les ions de signe contraire augmente le champ d'action du corpuscule et de plus conditionne, outre une orientation d'approche favorable, l'interréaction aisée par une situation réciproque convenable des facteurs de collision.

Enfin nous avons vu que P a une valeur pratiquement égale à 1 dans les molécules simples ayant servi à l'établissement des théories quantiques (H et D). Il semble donc que l'empêchement stérique dans ce cas uniquement « interne » n'intervient pas dans les molécules très simples ou ionisées.

*Faibles valeurs de P.*

Le problème se présente dans toute sa difficulté quand il s'agit d'expliquer les faibles valeurs de P de l'ordre de  $10^{-8}$  qui se rencontrent dans le cas des molécules neutres et formées d'un assez grand assemblage d'atomes, c'est-à-dire en chimie organique courante.

Nous devons pour cela invoquer les 3 notions fondamentales énoncées plus haut et discriminer leur rôle dans le mécanisme.

J'insisterai peu sur les conditions quantiques internes. Si elles n'interviennent pratiquement pas pour une molécule simple il n'est pas évident qu'il en soit de même dans une molécule complexe; en d'autres termes, il n'est pas évident que cette dernière tombe presque fatalement sur une configuration réactive, avant sa dissociation; « coefficient de transmission pourrait alors être plus petit que 1. Il pourra y avoir, si la vie de cette particule activée est trop longue, soit désactivation par choc avec une molécule normale, soit désactivation ou dissociation spontanées. En outre les conditions quantiques « externes » doivent jouer un rôle.

Si nous ajoutons à cela les conditions exigées par l'hypothèse de Kehrman nous voyons que la petitesse de P peut s'expliquer par l'accumulation de facteurs auxquels doit satisfaire la molécule pour que la réaction se produise.

Ce ne sont pas les seules explications. Hinshelwood, (49) en considérant l'exemple de l'estérification, estime que certaines conditions d'orientations géométriques réciproques des trois partenaires, acide, alcool, catalyseur, devant former, suivant les termes mêmes de l'auteur « une mosaïque compliquée » suffisent à expliquer la petitesse de P, la probabilité d'apparition d'une telle configuration étant faible.

D'après cet auteur, les facteurs quantiques n'interviendraient sensiblement pas. Hückel n'est d'ailleurs pas de cet avis. En résumé, nous voyons que l'empêchement stérique est une notion extrêmement complexe, et dont les facteurs constituants paraissent extrêmement difficiles à élucider.

Une autre question intéressante consiste à se demander quels sont les importances relatives de P, Z et E dans les variations de la vitesse. Nous pouvons supposer, *a priori*, que dans des réactions analogues, quand on passe d'un produit moins substitué à un produit plus substitué, d'une amine primaire à une amine secondaire par exemple, le nombre de chocs par unité de temps ne variera pas beaucoup; en d'autres termes les variations de vitesse dépendent de P, de E ou des deux à la fois mais non de Z. Il a été montré que P est sensiblement constant (1) ou varie peu malgré les variations de température, alors que l'énergie d'activation varie évidemment. (Ceci paraît en désaccord évident avec l'équation donnant la vitesse absolue d'une réaction et où intervient T, dans le facteur

$\frac{k T}{h}$ , mais Hinshelwood (51) a minimisé ce désaccord en légitimant certaines approximations, et Eyring (26) a établi un parallélisme entre les équations d'origine quantique et d'origine cinétique.)

En d'autres termes, le facteur responsable le plus important des variations de vitesse, est l'énergie d'activation (52).

Si les variations de vitesse dépendent uniquement des variations de E et non de celles de P, nous pourrions écrire, P restant sensiblement constant, ou du moins les variations étant négligeables vis-à-vis du terme en exponentiel. T restant constant.

$$L_n V = A - \frac{E}{B} \quad (A \text{ et } B \text{ étant des constantes}).$$

En d'autres termes, la courbe rendant compte des vitesses en fonction des énergies d'activation sera une droite. Si on opère à une température identique mais sur des dérivés de substitution différents, l'expérience a vérifié que, non seulement si l'énergie d'activation augmente la vitesse diminue, mais que de plus P lui-même tend à augmenter. D'ailleurs certains exemples montrent que PZ et E s'accroissent parfois ensemble (53).

(Des résultats intéressants à ce point de vue ont été obtenus par la détermination des changements de vitesse en phase liquide,

ous l'influence de très hautes pressions. C'est ainsi que B. Raistrick, R. H. Sapiro et D. M. Newist (54) ont trouvé ainsi une variation de  $PZ$  et de  $E$  avec la pression telle que la courbe  $E=f(\log PZ)$  est une droite (voir de plus Cohen et W. Perrin (55)).

Hinshelwood explique ce fait en admettant que plus un système a besoin d'énergie pour réagir, plus petit sera le facteur empêchant l'activation. Le fait que des considérations purement énergétiques rendent compte de l'empêchement stérique lui a suggéré que la notion d'obstruction mécanique de Kehrman pouvait peut-être être remplacée par une notion d'énergie à fournir pour *écarter* les groupements atomiques encombrants pour pouvoir ainsi atteindre ensuite le groupement fonctionnel.

Cette énergie à fournir sera évidemment moins grande si le système est porté à un plus haut niveau énergétique, puisque les atomes s'écartent et tendent vers l'état d'atomes libres, comme le montre la théorie de la pré dissociation.

De plus, d'après cet auteur,  $P$  serait le facteur rendant compte de la probabilité d'une bonne orientation lors de l'interréaction jointe à un état interne favorable. Nous avons vu que la constante  $P$  doit être en rapport avec les structures initiales et finales et qu'Hinshelwood pense qu'il est très normal d'expliquer la faible probabilité de conditions favorables, c'est-à-dire la petitesse de  $P$ , par la complexité des conditions à remplir simultanément.

Cependant si les faibles variations de vitesse, par exemple quand on passe d'un dérivé moins substitué à un dérivé plus substitué, toutes les autres conditions étant semblables, ne paraissent pas sensiblement être fonction des variations de  $P$ , mais surtout de  $E$ , il n'en est plus de même quand celles-ci sont extrêmement grandes, par exemple, quand en solution, on passe d'un solvant moins ionisant à un solvant plus ionisant.

Dans ce cas, le facteur  $PZ$  joue un rôle. Encore faut-il y discriminer les rôles respectifs de  $P$  et de  $Z$ .

Il est aisé de comprendre que dans un solvant fortement ionisant, le facteur  $P$  possédant une valeur pouvant varier entre  $10^{-8}$  et l'unité, la vitesse pourra augmenter considérablement. De plus, il faut songer que le caractère ionisé des particules va ajouter encore une cause supplémentaire d'augmentation du nombre des collisions par attraction électrostatique, c'est-à-dire que  $Z$  augmentera. Il faudra alors, non plus considérer le rayon approximatif d'une molécule, mais le « rayon d'action » c'est-à-dire la distance du noyau à partir de laquelle l'attraction électrostatique ne se fait plus sentir. Vavon et Hinshelwood ont commencé d'étudier les variations de la vitesse en fonction des variations de nature des différents solvants, M. le Professeur Vavon a pu montrer récemment expérimentalement que toutes les explications émises jusqu'ici (moment dipolaire, constante diélectrique, solvation, etc...) ne rendent pas compte des phénomènes observés, qui restent inexpliqués pour le moment. De nombreux auteurs ont exprimé des opinions très diverses sur le sujet en particulier R. A. Ogg et O. K. Rice (47 bis), Cule Davies et R. G. Cox (56), C. A. Moelwyn-Hughes (57) Hinshelwood (58) et Brenshede (59).

Brenshede et Hückel ont entretenu sur ce sujet une longue controverse (59 *bis*).

Il faut donc, à l'heure actuelle, et c'est une remarque générale pour toutes les théories cinétiques, accumuler le nombre des résultats expérimentaux. Ce n'est que beaucoup plus tard qu'une théorie générale pourra être émise (1).

L'influence des variations d'énergie d'activation sur la vitesse doit nous inciter à parler de la catalyse. Nous n'insisterons pas sur celle-ci dont l'exposé général même succinct dépasserait le cadre de cette conférence. Nous nous limiterons à dire un mot sur les théories qui ont été proposées et leurs rapports avec la théorie cinétique avec laquelle la catalyse qui est avant tout un effet de vitesse doit avoir des rapports intimes.

Théoriquement, du point de vue de la cinétique, la catalyse peut être expliquée par l'augmentation de la concentration en molécules activées, tous les autres facteurs restant inchangés, ou ce qui revient au même par la diminution de l'énergie d'activation. Hinshelwood (49).

C'est une explication thermodynamique globale. Plusieurs hypothèses chimiques sont invoquées quant à son mécanisme interne. Nous citerons simplement la théorie du complexe intermédiaire basée sur l'hypothèse bien connue de formation d'un corps instable, d'un peroxyde par exemple, restituant l'élément absorbé sous une forme extrêmement réactive, c'est ainsi que le platine restituerait de l'oxygène atomique. On peut se demander jusqu'à quel point ce complexe intermédiaire n'est point analogue au « complexe activé » des théoriciens.

Dans la théorie photochimique, le catalyseur apparaît comme un résonateur augmentant l'absorption des radiations activatrices. Là encore nous sommes en accord avec les théories de la dynamique chimique.

Enfin nous rappellerons l'explication dynamique de la catalyse par manque de compensation entre  $TAS$  et  $\Delta H$  (v. p. 768).

## II. L'activation photochimique.

La molécule peut être activée non seulement par interr réaction avec une autre molécule, mais par apport d'énergie sous les formes

(1) Citons cependant parmi les publications récentes BARTLETT P.-D. (60) qui prétend que l'ionisation est le facteur principal dans la théorie de l'action du solvant et S. O. JENKINS (61) qui vérifie dans certains cas la théorie de la relation des vitesses aux potentiels électrostatique (voir aussi BRADLEY R. S. (60 *bis*)). Ajoutons avant de terminer que les variations de vitesses initiales pour les dérivés *cis* et *trans* ont permis, de discriminer parfois ceux-ci. VAVON (47) HÜCKEL (62) W. G. YOUNG D. PRESSMANN et C. D. CORYELL (63).

Citons aussi une théorie de la vitesse fondée sur la diffusion (E. RABINOWITCH *et bis*). CHRISTIANSEN (62 *bis*) en particulier se fonde sur ce qu'il appelle « l'activité interne » d'un atome dans une molécule. Il envisage la réaction chimique comme un phénomène de diffusion intramoléculaire.

les plus variées dont la lumière est une des plus importantes. Au point de vue théorique et expérimental, cette interr réaction matière-lumière nous paraît être celle qui est, et sera, de beaucoup la plus propre à nous donner une solution sur la nature du mécanisme interne. Au point de vue théorique, les données modernes ont déjà comblé les lacunes existant entre la physique des ondes et celles des corpuscules.

L'interr réaction lumière-matière ne doit pas être foncièrement différente de l'interr réaction matière-matière, c'est l'opinion de Louis de Broglie (64).

Sera-t-il permis à un profane d'espérer qu'un jour une théorie unique rendra compte des interr réactions matière-matière et matière-lumière, dans une synthèse des interr réactions particule-particule, chacune étant un système quantifié plus ou moins complexe, le photon devenant alors la particule la plus simple.

La théorie photochimique avait remporté un brillant succès lorsque Einstein avait pu retrouver grâce à elle la formule de Planck. Mais malheureusement sa généralité a été diminuée car elle conduit à placer dans l'infra rouge des longueurs d'ondes activatrices qui se trouvent en réalité dans l'ultra-violet, de plus, l'énergie fournie serait insuffisante à expliquer la vitesse des réactions. Kassel (2) s'appuyant sur ces faits rejette donc la théorie photochimique ou du moins nie sa généralité. Nous pensons que cet ostracisme est vraisemblablement dû à une lacune encore inapparente de la théorie de l'activation par la lumière, car en général il existe un parallélisme séduisant dans la série des phénomènes d'interr réaction lumière-matière et matière-matière. La spectroscopie, donc l'interr réaction lumière-matière, nous ayant précisément montré la structure de cette matière au « repos », il faut espérer qu'elle pourra nous en indiquer les variations durant l'évolution chimique.

Nous verrons plus loin lors de la désactivation l'immense intérêt que présente l'étude de l'émission de l'énergie lumineuse pour la cinétique chimique puisque nous avons là, justement une énergie aisément mesurable, discriminable et de plus spécifique de la structure moléculaire, manifestation directe, type, d'un mécanisme d'activation ou de désactivation.

Au point de vue expérimental, alors que les différentes énergies d'une réaction chimique sans absorption ni émission de lumière sont souvent indiscernables et ne nous donnent qu'une représentation globale sans pouvoir préciser le détail des répartitions entre les différents mouvements possibles, l'énergie lumineuse au contraire nous permet de distinguer son origine, sa valeur, en un mot de toucher directement le processus intime dans un mécanisme dont elle est soit la cause, soit l'effet d'une façon caractéristique, spécifique.

L'hypothèse d'un parallélisme au moins formel dans l'interr réaction lumière-matière a le mérite de nous suggérer toute une série de relations entre molécules que nous savons exister mais que nous ne pouvons pas mettre en évidence.

Par exemple la théorie quantique élémentaire de l'effet Raman due à Smékal, où cet auteur considère les différents chocs entre

photons et molécules, doit nous suggérer le mode d'interréaction entre les molécules les plus variées, Smékal considère : 1° le choc élastique donnant lieu à la diffusion, sans changement de longueur d'onde, de Rayleigh-Thomson et que nous pouvons sans doute rendre analogue au choc élastique entre deux molécules chimiquement inertes l'une par rapport à l'autre.

2° Le choc inélastique de « première espèce » ou « choc ionisant » entre un photon et une molécule thermodynamiquement stable, choc qui doit être comparable au choc activant de deux molécules, (mais ici, puisqu'il n'existe dans l'effet Raman aucune réaction chimique, l'activation est insuffisante pour dissocier la molécule), choc inélastique entre deux molécules susceptibles de réagir l'une sur l'autre, mais ne possédant pas une énergie cinétique suffisante pour que la réaction se produise.

Dans le phénomène photochimique nous pouvons alors « voir » l'énergie résiduelle  $W_1$  donnée par la relation :

$$W_1 = W - (E_1 - E)$$

$W$  étant l'énergie incidente et  $E_1 - E$  l'énergie gagnée par la molécule d'où :

$$\nu_1 = \nu - \frac{E_1 - E}{h}$$

$\nu_1$  = fréquence de la lumière diffusée.

$\nu$  = — — — — — totale.

c'est l'explication de la raie Stocke, de l'effet Raman.

3° Choc désionisant de troisième espèce. Le choc d'un photon sur une molécule activée, thermodynamiquement instable, produira la désactivation de celle-ci. Il sera alors comparable au choc désactivant de deux molécules dont l'une est thermodynamiquement instable. Evidemment nous n'avons là qu'un parallélisme qualitatif(1). Nous insisterons plus loin lors de la désactivation sur la réversibilité de l'activation et de la désactivation.

#### *Lois de l'activation par photons (2).*

1° *Loi de l'absorption du rayonnement activant.* — Les radiations qui provoquent une réaction chimique doivent être absorbées par le système (Loi de Grothius-Draper).

2° *Loi d'équivalence d'Einstein.* — On admet que le plus grand nombre de vibrateurs intra-moléculaire interviennent pour prendre part à l'absorption et à l'émission des photons, ces vibrateurs sont quantifiés. La loi de l'équipartition ne s'applique pas. Les molécules ne peuvent exister que dans certains états définis correspon-

) Nous renvoyons aux traités généraux par exemple de Jeans (66) DUJARDIN (67), etc...

(2) Voir pour ces questions, « grains de matière et de lumière », J. PERRIN (65).

dant à des énergies inégales  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ , etc.,  $\epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ , étant des multiples entiers de  $\epsilon_1$ . Soit deux états  $i$  et  $j$ , initiaux et finaux, définissant une activation. Quand le système est stationnaire,  $n_i$  et  $n_j$ , nombre des molécules dans les états correspondants, sont constants.

En écrivant que le passage de l'état  $i$  à l'état  $j$  (activation) est « forcé » et la désactivation à la fois forcée et spontanée, si l'on admet la loi de répartition de Maxwell-Boltzmann, en tenant compte de la loi de Wien, on aboutit à la conclusion que les énergies  $\epsilon_i$  et  $\epsilon_j$  de la molécule aux deux états initiaux et finaux  $i$  et  $j$  doivent répondre à la relation quantique :

$$\epsilon_i - \epsilon_j = h\nu$$

et l'on vérifie la relation de Planck :

$$\frac{8\pi}{c} \lambda^{-5} \varphi(\lambda T) d\lambda = \frac{\gamma}{\beta} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

*c'est-à-dire que les échanges d'énergie entre le rayonnement et la matière se font par quantum d'énergie rayonnante.*

D'après ces résultats, Einstein avait émis la règle que toute molécule ayant absorbé une énergie  $h\nu$  égale à un quantum doit réagir (68). Le nombre de photons absorbés doit être égal au nombre de molécules réagissantes :

$$\frac{N'}{h\nu} = 1$$

Certaines réactions vérifient effectivement cette théorie, mais elles sont rares, plus généralement il existe un rapport simple.

$$\frac{N'}{h\nu} = K$$

relation extrêmement importante puisqu'elle nous indique que l'énergie d'activation est égale, à la constante  $h$  près, à la fréquence de la lumière activatrice. Ceci nous conduit à admettre un phénomène de résonance dans le transfert d'énergie entre la lumière et la matière, de même résonance dans le transfert d'énergie entre deux systèmes matériels quantifiés.

a)  $K < 1$ , il faut alors admettre que la molécule photoactivée est désactivée avant d'avoir pu donner lieu à l'acte chimique (cas de synthèse de l'ammoniac).

b) Beaucoup plus grand que 1 (parfois de l'ordre de  $10^5$ ) le premier processus élémentaire s'il obéit à la loi d'Einstein est masqué par un processus complexe en chaîne (cas de la formation photochimique de l'acide chlorhydrique), expliquant ce rendement extrêmement élevé [Bodenstein (69)].

En réalité la loi d'Einstein est inexacte, mais non point fautive. Elle devient rigoureuse si on l'exprime ainsi :

« Toute molécule ayant absorbé un photon est activée ».

Il est possible en tenant compte des différents modes de désactivation offerts (v. plus loin) par une molécule activée par la lumière, de calculer le nombre de ces molécules dissociées par quantum absorbé (W. A. Noyes J. R.) (70). Evidemment les phénomènes de dissociation après absorption de photons ne se réaliseront que si l'apport d'un quantum suffit à porter cette molécule à un niveau E déterminé, mais en photochimie nous saisissons sur le vif toute une gamme de phénomènes dus à des activations insuffisantes où à des désactivations sans dissociation dont nous ne constatons pas expérimentalement les états analogues dans les interractions entre molécules, bien que leur existence soit certaine.

Enfin, il existe bien d'autres modes d'activation de la molécule, collision avec les débris atomiques, rayons  $\alpha$ , rayons cathodiques, rayons X, etc. Nous les citerons simplement.

D'une façon très générale nous dirons que l'activation est :

1° Forcée puisque l'on passe d'un système stable à un système instable ;

2° Produite par la collision d'une molécule avec les corpuscules les plus divers, le mot corpuscule étant pris ici dans le sens le plus général de la physique moderne.

#### *Idées actuelles sur l'état énergétique de la particule activée.*

Quelque soit le mécanisme proposé pour expliquer la formation et l'existence d'une particule à haut bilan énergétique, particule pouvant être soit un assemblage polymoléculaire activé (complexe activé), soit une molécule ayant reçu de l'énergie par photon, on peut se demander quel est l'état réel de cette particule instable.

Dans le cas du complexe activé nous avons vu qu'il y avait modification des vibrateurs entrant dans le « facteur de collision », c'est-à-dire qu'il y a modification du nombre de degré de liberté, c'est-à-dire du mode de répartition énergétique.

Le complexe activé sera, nous l'avons déjà dit, intermédiaire entre les produits initiaux et les produits finaux.

L'énergie interne de particules énergiquement équivalentes n'est qu'une somme d'états partiels qui peuvent être très dissemblables entre eux bien qu'au total ces particules possèdent une énergie globale identique. On peut en effet admettre, suivant la théorie de Polanyi-Wigner et suivant le mécanisme d'induction intramoléculaire de Victor Henri (58) qu'à énergie constante la molécule peut distribuer celle-ci entre ses différents vibrateurs. En d'autres termes la somme :

$$E = E_T + E_r + E_e$$

sera la même, mais les termes partiels seront différents. Il existe une probabilité pour qu'une configuration soit désactivatrice et détermine un mécanisme qui lui soit particulier. Le temps s'écoulant entre l'état actif et l'état réactif étant la vie de la particule activée.

*Etude expérimentale de l'état  
d'activation de la molécule active ou du complexe activé.*

*La prédissociation.*

Il est possible de connaître expérimentalement l'état d'activation d'une molécule. L'expérience a montré que l'activation qu'elle soit due à une collision ou à une absorption de photons donne lieu à un effet identique. L'activation photochimique aide à nous montrer l'activation par interr réaction intermoléculaire.

Nous avons vu que l'énergie intramoléculaire était quantifiée. Expérimentalement ce fait se traduira par une structure fine des bandes, c'est-à-dire que celle-ci pourront être décomposées en une succession de raies fines. Cette discontinuité est spécifique de la quantification des quantités de mouvements de translation, rotation, vibration à l'intérieur de la molécule. Si une quantification vient à disparaître pour les raisons que nous verrons plus loin, il y a cessation de l'état correspondant de discontinuité spectrale. Suivant la disparition de telle ou telle quantification dans un système vibratoire donné, on en déduira la nature des modifications de l'édifice.

Il a été montré par Victor Henri auquel nous renvoyons le lecteur (71) que si l'on fait varier pour un même corps, la longueur d'onde  $\lambda$ , depuis les grandes longueurs jusqu'à l'U. V, extrême, il se passe un phénomène très général. La structure des spectres se transforme en fonction de  $\lambda$  et évolue depuis la structure fine jusqu'à la structure continue. L'énergie absorbée qui est fonction de  $\lambda$ , variera donc d'un bout à l'autre du spectre, c'est-à-dire que l'absorption d'énergie supprime successivement les différentes quantifications moléculaires et atomiques.

Si l'énergie absorbée est faible, les mouvements restent quantifiés, la molécule reste stable bien que portée à un niveau énergétique plus élevé. Si l'énergie absorbée est plus grande, il y a généralement brusquement, à une limite bien déterminée, une cessation de la quantification de la quantité de mouvement rotationnel de la molécule, mais non des vibrations atomiques ». C'est le phénomène de la prédissociation. Les liens entre les atomes sont relâchés, la molécule se trouve dans un état voisin de la dissociation sans que celle-ci se produise. A ce stade « prédissocié » la molécule sera « sensibilisée ». Les mouvements de vibrations des atomes qui tendent à devenir des atomes libres deviennent plus intenses. La molécule présente une grande affinité chimique. Elle peut à ce stade, pour une cause donnée (désactivation par choc, etc.), perdre son énergie et redonner une molécule normale ou par un gain léger d'énergie se dissocier. Il n'y aura plus à ce moment ni quantification moléculaire ni atomique. Parfois même c'est un groupement d'atomes qui tendra à se détacher, libre il donnera un « radical libre » qui par des réactions secondaires donnera lieu alors à un phénomène complexe.

Born et Franck ont cherché à expliquer théoriquement ces résultats en appliquant la règle de Bohr donnant les conditions de quantification de mouvements périodiques d'un système. Quoiqu'il en soit, cette étude spectroscopique nous permet de voir :

- 1° Les différents états d'une molécule en activation ;
- 2° L'énergie minimum de dissociation ;
- 3° Les états d'énergie électroniques.

En résumé la dissociation se traduit par un relâchement des liens unissant les atomes entre eux qui tendent alors à l'état d'atomes libres. Expérimentalement cette brusque cessation de la quantification se traduit par un spectre continu contrastant avec la structure fine. Victor Henri a démontré qu'il existe des spectres flous, caractéristiques de la prédissociation, qui peut être produite en outre, par des chocs entre molécules différentes (activation par collision), l'élévation de la température et un champ magnétique intense, et qui résulte théoriquement de l'action mutuelle de deux niveaux d'énergie, l'un le niveau énergétique supérieur résultant de l'absorption d'énergie, l'autre un niveau instable correspondant à la dissociation.

Cependant si la théorie laisse espérer des résultats et si on en obtient dans quelques cas simples, en fait l'apparence des spectres est difficile à interpréter ; dans une molécule complexe en effet nous aurons de nombreux vibrateurs donnant des systèmes de bandes extrêmement compliqués, parfois superposés où il sera délicat, de distinguer une dissociation instantanée, une prédissociation ou un niveau énergétique supérieur.

Les prédissociations par la lumière paraîtront encore plus difficile à discerner, si l'on songe que l'on a aussi prédissociation ajoutée par les chocs et désactivation par ces mêmes agents. Dans le cas de molécules à édifice compliqué, la spectroscopie ne donnera donc pas de résultats probants.

Quoiqu'il en soit, nous voyons que nous avons deux notions de base pour nous représenter la structure d'une particule à haut bilan énergétique, d'une part la théorie quantique de Polanyi-Wigner, d'autre part la théorie basée sur l'expérience de Victor Henri.

Rappelons ici que d'après des idées de Franck et Condon (72) on représente l'énergie potentielle ( $E$ ) d'un système biatomique en fonction des distances. L'existence d'un minimum correspond à l'existence d'une molécule stable. Le gain d'énergie d'un photon correspondant à une répulsion constante donc dissociation.

Nous n'insisterons pas sur ces théories qui sont proprement du domaine des théories spectroscopiques : voir la revue d'ensemble de Gallais (73).

Parmi les travaux récents sur la photodissociation on peut citer entre autres Yosivige Hukumoto (74) et Flory (75) qui étudient, le premier la dissociation de quelques molécules, le second la prédissociation de l'oxygène, G. Kerzberg et L. G. Mundie, la prédissociation de quelques molécules diatomiques (77).

## ACTIVATION ET IONISATION.

De nombreux auteurs (voir Lind S. C.) (78) ont cherché à comparer l'ionisation et l'activation chimique. Il semble bien que les deux processus soit de formation d'atomes libres (activation) soit d'ionisation se rencontrent, parfois même se produisent en même temps. Cette question a été en particulier étudiée par Henry Eyring, S. O. Hirshfelder et Hugh. S. Taylor (79), la conversion de l'ortho en parahydrogène par les rayons  $\alpha$  par un mécanisme d'ionisation.

## LA DÉSACTIVATION.

Quelles sont les transformations possibles de la molécule activée, par quels stades et sous quelles formes peut-elle perdre l'énergie qu'elle vient d'acquérir. Cette question a été résumée récemment par W. A. Noyes (70) (86).

*Conditions théoriques de désactivation.* — Si la somme de l'énergie  $h\nu$  du photon et des énergies de translation et de rotation

$$\Sigma = h\nu + E^T + E^r$$

est plus grande que l'énergie interne normale, il y aura probabilité de désactivation, celle-ci pourra être :

a) Forcée si la molécule thermodynamiquement instable n'est cependant pas assez activée pour se dissocier spontanément. Il y a un retour provoqué à l'état primitif stable.

b) Spontanée si  $\Sigma > D$ . ( $D$  = énergie de dissociation). On a alors l'acte chimique.

*Les différents stades de désactivation.* — Lorsqu'une molécule capte de l'énergie pour donner une molécule activée, elle passe par différents états. Lorsqu'elle se désactive elle passe de même par des stades successifs. La molécule subit des réarrangements énergétiques déjà connus; pour se dissocier elle doit avoir une certaine configuration interne favorable, le type de désactivation correspondant au mode de répartition énergétique. Il pourra varier énormément puisque la répartition s'effectue au hasard et sera fonction de la structure générale de la molécule ou du complexe activé. Le temps de transformation nécessaire au passage de l'état « actif » à l'état « réactif » sera le « délai de réaction » temps qui pourra être défini comme une fonction de la probabilité qu'a une molécule activée de se trouver dans un état réactif, et qui pourra varier si une molécule activée peut tomber au hasard par l'un ou l'autre parmi plusieurs états « réactifs » qui lui sont possibles.

Ces conditions dans l'étude du processus monomoléculaire, en particulier, dans la « théorie de l'énergie localisée », se trouveront lorsque les quanta d'énergie se grouperont sur un nombre limité de vibrateurs.

La probabilité de se trouver dans un état réactif sera alors la probabilité qu'ont un certain nombre de quanta de se trouver à un moment donné sur le même système vibratoire.

Dans une molécule active nous avons donc deux états énergétiques principaux :

1° Un haut niveau énergétique instable dépendant des conditions d'activation ;

2° Un niveau réactif dépendant pour une part de la structure intramoléculaire.

*Nature de l'énergie émise.* — L'énergie émise pourra prendre les formes les plus variées : émission de photons (fluorescence) (raies anti Stokes de l'effet Raman) d'énergie cinétique moléculaire (chaleur) d'énergie chimique (dissociation).

Cette émission pourra se faire spontanément, par choc (81), par un champ magnétique (82), par la température.

Nous verrons plus loin comment l'on peut expliquer les mécanismes inverses d'activation et de désactivation.

Théoriquement les manifestations spectroscopiques résultent de l'action mutuelle des deux niveaux énergétiques.

1° L'action mutuelle, la différence des valeurs des deux niveaux énergétiques est grande (du niveau supérieur stable au niveau conduisant à la dissociation). On a alors une dissociation spontanée, rapide. Même pour des molécules relativement simples, il y a une cessation rapide de la quantification énergétique, on aura un spectre « diffus » dit de prédissociation ;

2° Si l'action mutuelle des deux niveaux est faible la quantification pourra partiellement cesser. Il y a tout un ensemble de phénomènes spectroscopiques complexes. La spectroscopie ne peut rien donner. Il faut remarquer qu'outre la dissociation spontanée les chocs peuvent intervenir dans le pourcentage de la désactivation, dans ce cas forcée, et qu'expérimentalement on devra travailler à de basses pressions pour éviter ce dernier facteur.

Dans le cas limite de pression nulle, le nombre de quanta absolus absorbés, c'est-à-dire le nombre de molécules activées dans le processus simple idéal, doit être égal au nombre de molécules dissociées (2), plus le nombre de quanta apparaissant en produisant la fluorescence (2). Dans tous les cas une molécule activée doit, ou se dissocier ou donner de la fluorescence ;

3° Si l'action mutuelle des deux niveaux est négligeable on peut du point de vue cinétique, aboutir à l'équation :

$$\frac{k_2}{k_3} \frac{1}{c} + 1 = \frac{\Phi}{1} \quad (80).$$

$k_2$  = vitesse de désactivation spontanée (fluorescence).

$k_3$  = vitesse de désactivation par choc.

$\Phi$  = rendement de dissociation par photon absorbé.

$C$  = concentration de molécules provoquant la prédissociation au choc.

(2) Nous ne voulons pas ici faire toute la théorie de la fluorescence. C'est un phénomène essentiellement spontané, caractéristique de la de la structure moléculaire des corps émetteurs. La radiation émise est indépendante de la radiation excitatrice.

Dans  $k_3$  doivent intervenir :

- a) Le rayon d'action ;
- b) L'efficacité des collisions.

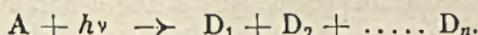
D'autres points de vue ont été donnés sur lesquels nous ne voulons pas insister [voir Noyes (80)] ;

4° Les chocs peuvent provoquer, en plus de la prédissociation, des pertes d'énergie cinétique, rotationnelle, vibrationnelle, électronique, représentant parfois presque toute la totalité de l'énergie acquise avant d'émettre des photons de fluorescence. La dissociation ne peut avoir lieu que par gain d'une énergie additionnelle fournie soit par un photon, soit par un choc supplémentaire. C'est le cas de  $3N_2 + H_2$  où il y a désactivation avant dissociation.

Pratiquement pour une molécule complexe où il existe plusieurs modes possible de dissociation une probabilité de dissociation donnée l'emportera sur les autres qui cependant existeront toujours, si bien que l'on verra rarement en photochimie les produits purs d'une dissociation unique. On aura un mélange avec prédominance d'un produit final.

En résumé une molécule pourra se désactiver ou se dissocier suivant diverses causes : (nous ferons remarquer ici les parallélismes qualitatifs dans les interractions entre photons et molécules, et molécules et molécules) :

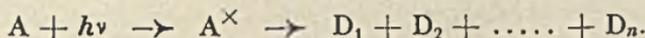
1° Une dissociation directe après choc activant d'un photon ;



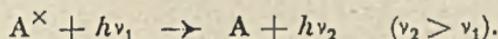
2° Une émission de lumière (fluorescence) après choc activant d'un photon ;



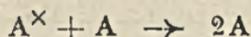
3° Une dissociation spontanée après un certain laps de temps (vie de la molécule active).



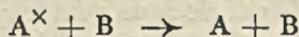
4° Une désactivation forcée d'une molécule activée par choc avec  
a) un photon : émission des raies anti-Stokes de l'effet Raman.



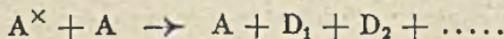
b) avec une molécule normale de son type ;



5° Désactivation par choc avec une molécule étrangère ou avec la paroi ;



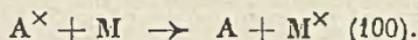
6° Dissociation par choc avec une molécule de son type ;



7° Dissociation par choc avec une molécule étrangère;



8° Désactivation par activation d'une molécule étrangère;



9° Désactivation par choc avec une autre molécule activée.



Une désactivation pourra être complexe c'est-à-dire être la somme de plusieurs de ces désactivations élémentaires. Le rendement dans certains cas a été calculé par Noyes (70).

Norrish a aussi postulé qu'une molécule activée par un photon peut se désactiver sans choc en transformant directement l'énergie lumineuse en énergie cinétique



Ce postulat a été critiqué par Noyes (70). Il serait l'inverse d'une activation par transformation de l'énergie cinétique en énergie interne.

#### *Représentation graphique d'une désactivation.*

L'évolution énergétique lors d'une désactivation a été représentée graphiquement par Perrin (83).

Si l'on met en abscisse le temps et en ordonnées l'énergie, on obtient la figure ci-contre qui s'applique à une activation photochimique suivie de fluorescence.

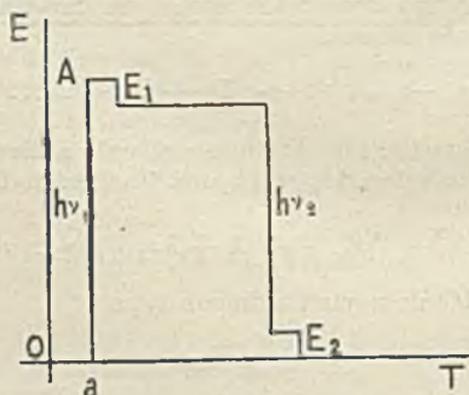


Fig. 6.

1° Montée brusque d'énergie représentée par  $Aa$ , égale à  $h\nu_1$ , par absorption d'un photon de lumière de fréquence  $\nu_1$ ;

2° Cette transformation est faite brusquement, les atomes subissent des oscillations qui s'amortissent, cette légère énergie se transforme en chaleur, d'où perte d'énergie égale à  $E_1$ ;

3° La molécule émet le photon de fluorescence d'énergie  $h\nu_2$  ;

4° Une petite portion  $E_2$  est dissipée sous forme de chaleur.

La molécule a repris son état normal.

Il peut exister beaucoup d'autres graphiques, chacun correspondant à un mécanisme d'activation et de désactivation donné.

Outre ces facteurs, la dissociation et la désactivation peuvent être réalisées aussi par action de champs électriques ou magnétiques.

*L'induction forcée* : Certaines substances incolores peuvent inhiber la fluorescence ; ce sont en général des réducteurs. Ces derniers possèdent un électron facilement détachable. J. Perrin admet que la molécule fluorescente se désactive en arrachant celui-ci et en projetant avec une énergie cinétique égale à l'énergie d'activation diminuée de l'énergie d'ionisation de la molécule désactivante. Perrin étend les effets de cette théorie à l'anticatalyse, la catalyse, le pouvoir antioxygène.

*Activation* : Inversement il peut se faire une activation par induction. Deux molécules synchrones, à une certaine distance l'une de l'autre, peuvent voir diminuer leur énergie cinétique qui se transforme alors en énergie interne ; c'est l'activation par induction intermoléculaire.

*En résumé* si l'on considère l'ensemble des schémas de dissociation que nous venons de voir, nous remarquerons qu'ils peuvent être classés en deux groupes correspondant :

1° A une désactivation forcée par collision avec une autre particule, le mot particule étant pris ici dans le sens le plus large de la physique actuelle, désactivation commune à toutes les molécules possédant un niveau énergétique plus élevé que le niveau normal, mais pouvant être inférieur à celui de l'énergie critique d'activation ;

2° A une désactivation spontanée, caractéristique des molécules possédant un niveau énergétique supérieur au niveau de l'énergie de dissociation et dont la modalité varie avec la configuration énergétique « dissociative ». Ce serait un processus typiquement monomoléculaire et où certains auteurs tels Einstein ont pensé voir une analogie avec la désintégration radio-active, ce qui est inexact, mais il faut plutôt voir un parallélisme avec l'effet Auger.

Je n'insiste pas sur le mécanisme de la désactivation avec émission de lumière qui est à la base des théories spectroscopiques et qui a remporté tant de succès depuis Bohr, Sommerfeld, etc.) j'insisterai simplement plus loin, sur son importance en cinétique.

#### *Réversibilité des mécanismes d'activation et de désactivation.*

Dans un système statique, au repos, il y a équilibre entre les molécules normales et les molécules actives, c'est-à-dire que la probabilité d'activation est égale à la probabilité de désactivation qui s'effectue par le mécanisme inverse de celui de l'activation. C'est le principe de microréversibilité ou principe de la balance détaillée. Nous en avons un exemple dans la théorie quantique simple de Smékal de l'effet Raman. C'est ainsi que tout choc inélastique de première espèce sous-entend la possibilité d'existence

du choc de seconde espèce. Ils doivent dans l'équilibre thermique avoir la même importance suivant la théorie de Klein et Rossland. Perrin s'exprime en ces termes.

« Dans l'équilibre thermique les processus inverses d'activation et de désactivation par interr réaction avec une molécule, un atome ou un électron (1), doivent avoir exactement la même importance (Klein et Rossland). Et cette compensation doit être rigoureuse, non seulement d'une façon globale, mais aussi pour chaque type précis de mécanisme et pour le mécanisme exactement inverse, car deux tels mécanismes sont vraisemblablement les seuls dont on ne puisse pas faire varier indépendamment les probabilité » (2).

Ceci est exact pour un système en équilibre, c'est-à-dire pour un système ne dépassant pas le seuil d'énergie, c'est-à-dire encore n'évoluant pas chimiquement.

Si ce niveau d'énergie d'activation est dépassé, le processus de désactivation peut être extrêmement différent de celui de l'activation. Alors que dans le cas précédent, le départ d'énergie s'effectuait sur un ensemble de vibrateurs non modifiés ; nous avons ici modification du système, redistribution des vibrateurs, et c'est au fond sur un système différent que s'effectue la perte d'énergie.

*Application de la désactivation avec émission de lumière.  
Spectroscopie et cinétique.*

Nous voudrions en particulier insister sur le dernier phénomène de chocs entre molécule activée (p. 790) qui nous paraît illustrer l'aide que peut apporter une technique photochimique extrêmement poussés.

M. Audubert (84) a mis au point un « compteur de photons » permettant de déceler et de mesurer une radiation de faibles longueurs d'ondes (dans l'ultra-violet extrême) et d'intensité infime.

Grâce à cet appareil on a pu montrer :

1° Que de nombreuses réactions parmi les plus vulgaires donnaient lieu à une émission de lumière (neutralisation de l'acide sulfurique par la soude) ainsi que certaines réactions d'oxydation ;

2° Que dans certains cas (thermolyse des azotures), c'est un groupement atomique qui est responsable de l'émission de quanta de lumière, en particulier ici le groupement azoté. Ainsi cette photochimie extrêmement précise permet non seulement de déceler et de mesurer une luminescence faible, mais encore de discriminer le groupement atomique qui est spécifiquement responsable de cette émission.

De plus celle-ci étant formée de grands quanta d'énergie correspondant à une chaleur moléculaire de 160.000 calories, M. Audubert a pu expliquer ce phénomène en admettant l'existence de

(1) Et nous ajouterons un photon.

peut sembler que le caractère de simplicité d'un processus soit en rapport avec son caractère réversible. Planck (25) dans son livre « Initiations à la physique » démontre en effet un tel résultat, ainsi que sa généralité.

molécules activées dans un état méta stable possédant une grande vie moyenne leur donnant une probabilité de rencontrer une autre molécule activée méta stable. La production de ces grands quanta serait due au choc de ces deux molécules à haut bilan énergétique. Evidemment, bien qu'elle existe, l'éventualité d'une telle collision est faible et, ne doit être effectivement décelable qu'à des concentrations élevées en réactifs ce que l'expérience vérifie. Nous voyons un cas où une nouvelle technique photochimique permet d'établir l'hypothèse d'un nouveau mécanisme.

Nous avons déjà dit l'importance qu'il fallait attribuer à l'interaction lumière-matière sous toutes ses formes, et en particulier aux désactivations avec émission de lumière (chimie-luminescence, fluorescence, etc.). L'étude théorique du processus chimique étant impossible dans l'état actuel des mathématiques, seule l'expérimentation peut faire progresser la cinétique. Les méthodes optiques paraissent les plus aptes à pouvoir résoudre le problème puisque nous possédons dans la lumière émise une énergie décelable et mesurable facilement, et comme nous venons de le voir caractéristique d'un groupement atomique défini. Jusqu'à présent les résultats spectroscopiques concernent surtout la structure de la matière dans un milieu en équilibre, il semble que l'application de cette technique et d'une façon générale toute détermination physique à un milieu *en évolution chimique* doit donner des renseignements précieux pour la cinétique. Par exemple, et c'est une idée de M. Audubert, l'étude d'un effet Raman pendant une réaction chimique paraît être intéressant bien qu'elle paraisse difficile à réaliser. Il faudra en effet, ceci est la condition fondamentale, que la réaction soit lente, d'où une émission de lumière extrêmement faible nécessitant un temps de pose extrêmement long. Il faut donc un appareil extrêmement sensible. Il y a là une sorte de contradiction expérimentale. Peut être le compteur de photons de M. Audubert permettra-t-il de résoudre le problème. L'écueil technique réside dans la complexité spectrale possible, ainsi que tendent à le suggérer les résultats fournis par la prédisassociation. Quoi qu'il en soit d'une façon générale cette émission spontanée ou provoquée de lumière pendant une réaction est un phénomène extrêmement intéressant, qui à l'heure actuelle s'utilise de plus en plus dans la recherche cinétique, [voir par exemple Noyes W. A. et Henriques F. C. (85). C'est à ce genre de recherche qu'il faut rattacher le travail récent de Coppens (86) sur l'étude spectrographique de la combustion lente du méthane.

Enfin il faut mentionner les travaux de Franck, Condon, Hund-G. B. Kistiakowsky (87) sur l'émission de lumière lors de la formation de certaines molécules.

A un autre point de vue mais cependant dans le cadre des techniques expérimentales autorisant beaucoup d'espoir, dans la détermination en phase gazeuse des différents mécanismes d'un système en évolution, il faut citer la méthode de Thomson (88) de détermination des poids atomiques à partir des rayons positifs, qui permet de déceler des corps ayant  $10^{-4}$  secondes d'existence.

D'après les résultats fournis par la méthode de Thomson il

semble que la valence concerne un état de plus grande stabilité, la détection dans  $\text{CH}_4$  de l'existence de  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , montrant que dans des formes extrêmement fugaces la valence du carbone peut prendre des valeurs variables. On retombe alors sur la notion de radicaux libres dont l'existence a été démontrée par Paneth dans une expérience célèbre, et qui jouent un rôle primordial dans la théorie générale de la réaction chimique c'est-à-dire dans le phénomène complexe.

#### *Le mécanisme intime de désactivation.*

Perrin a cherché à élucider le mécanisme de la désactivation en se basant sur ce fait que le pouvoir fluorescent décroît quand la concentration en corps fluorescent augmente.

Ce fait peut être expliqué en admettant que l'énergie de notre molécule, qui pourrait être émise sous forme de photons (fluorescence) se transforme en énergie cinétique lors du choc avec une molécule normale. Or, d'après J. et F. Perrin « ce n'est pas un choc », au sens propre du mot, mais une interr réaction, la distance calculée entre les molécules étant bien supérieure à la distance moyenne de leurs centres. De plus pour que la désactivation ne soit pas fluorescente, il est nécessaire que les molécules puissent s'écarter violemment, pour que l'énergie puisse devenir cinétique, ce que l'expérience a montré. Perrin (38) en rend compte en admettant que l'interr réaction moléculaire appelée « choc non élastique » est une induction électromagnétique intermoléculaire. Cette induction moléculaire se fera entre circuits synchrones, c'est-à-dire pouvant prendre la même fréquence. Or, deux circuits peuvent être synchrones en étant loin d'être identiques, c'est-à-dire qu'une molécule A pourra être désactivée par une molécule B très différente, mais pouvant prendre une énergie d'activation égale ou voisine de celle qui peut activer la molécule A; spectroscopiquement une induction moléculaire par résonance se produira entre espèces chimiques possédant des bandes d'absorption voisines.

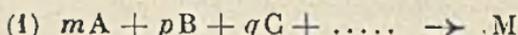
Si l'on applique cette conception à la chimie organique, nous dirons que deux groupements fonctionnels peuvent réagir l'un sur l'autre si certains de leurs atomes constituants peuvent former des systèmes synchrones.

#### ÉTUDE DES PRINCIPAUX PROCESSUS SIMPLES.

Sous le nom de processus simples on entend jusqu'à présent les processus mono, bi et tri moléculaires. Nous allons voir qu'en fait le seul processus réellement simple doit se rencontrer vraisemblablement, s'il existe, dans le processus bimoléculaire, les processus mono et trimoléculaires étant en réalité les types les plus simples de réactions complexes; en particulier dans le premier cas le caractère élémentaire qui leur est attribué étant plutôt dû au souvenir des premières théories émises pour les expliquer. Nous rappellerons ici que toutes les théories quantiques générales exposées

au début, sauf la théorie de l'énergie localisée que nous allons étudier, s'appliquent au processus bimoléculaire. Je me permet d'ouvrir ici une parenthèse et d'empiéter quelque peu sur la conférence de M. Letort en définissant l'ordre et la molécularité (1).

Suivant Tolman (89) et Kassel, si la vitesse d'une réaction :



est représenté par l'équation :

$$v = - \frac{d(A)}{dt} = (A)^x (B)^y (C)^z$$

l'ordre est par définition :

$$M = x + y + z$$

$x, y, z$ , n'étant pas forcément identiques aux nombres  $m, p, q$  de l'équation (1). C'est un chiffre expérimental pouvant varier avec les conditions de milieu, et dans la notion duquel n'entre aucune hypothèse; c'est un résultat de laboratoire. La réaction peut avoir un ordre entier, fractionnaire, nul ou même ne pas avoir d'ordre. M. Letort (90) en particulier a apporté une notion tout à fait nouvelle et tout à fait précieuse de cette grandeur expérimentale (1).

La molécularité est le nombre de molécules devant effectivement entrer en collision dans un processus simple pour que la réaction se produise.

Autrefois l'ordre et la molécularité étaient confondus; une réaction où paraissait entrer une seule molécule (réaction monomoléculaire) était d'ordre 1, une réaction bimoléculaire d'ordre 2, etc., (2) l'ordre étant donné par l'équation :

$$v = - \frac{dc}{dt} = k C^n \quad \begin{array}{l} k = \text{Cte de vitesse.} \\ C = \text{concentration.} \end{array}$$

Dans les conceptions modernes, la molécularité et l'ordre sont deux valeurs dont les significations sont absolument étrangères. Au contraire de l'ordre, la molécularité est essentiellement une quantité représentant une conception théorique résultant d'hypothèses sur le mécanisme intime, c'est évidemment un nombre entier égal à 1, 2, au grand maximum à 3, car la probabilité de rencontre de trois molécules est extrêmement faible.

Alors qu'il y a seulement quelques années une réaction était « monomoléculaire » par exemple parce que seule la concentration

(1) J'ai volontairement écourté cet exposé sur l'ordre de la molécularité, ce sujet entrant plus particulièrement dans le cadre de la seconde conférence.

(2) Cette confusion provient sans doute du fait qu'auparavant le terme molécule était pris dans le sens de « molécule gramme », alors que maintenant ce terme est pris dans un sens de particule chimique.

d'un réactif variait (par exemple en présence d'un grand excès d'un second réactif), suivant l'équation :

$$V = - \frac{dc}{dt} = KC$$

(et d'une façon générale d'ordre  $n$  quand) ;

$$V = - \frac{dc}{dt} = kC_n.$$

Les définitions modernes soulignent que cette prétendue monomolécularité ne peut se soutenir puisqu'il faut au moins le choc de deux molécules, une du réactif envisagé, et une du partenaire pour que la réaction se produise ; elle est donc au moins bimoléculaire suivant les définitions actuelles. Une réaction monomoléculaire doit provenir du fait d'une seule molécule, dimoléculaire du choc de deux molécules, par exemple, nous dirons que l'évolution d'une concentration  $C$  de  $A$  suivant l'équation :

$$V = - \frac{dc}{dt} = kC.$$

En présence d'un grand excès d'un réactif dans la réaction  $A + B \rightarrow C$  est une réaction évidemment bimoléculaire obéissant expérimentalement à l'ordre 1.

On distinguera ainsi des réactions :

monomoléculaires	$A \rightarrow B$
	$A \rightarrow B + C \dots + D$
bimoléculaires	$A + B \rightarrow C$
	$A + B \rightarrow C + D \dots M$
trimoléculaires	$A + B + C \rightarrow D$
	$A + B + C \rightarrow D + E \dots M$

#### *Processus monomoléculaire.*

Dans le processus monomoléculaire, dans les conditions normales tout se passe à notre échelle expérimentalement comme si une seule molécule se décomposait spontanément. Suivant les idées anciennes, ce processus étant du premier ordre impliquait la participation d'une seule molécule à l'acte chimique intime. D'où venait l'énergie ? L'hypothèse radio-chimique fut alors créée mettant cette source dans la radiation lumineuse, mais devant son manque de généralité, il fallut alors recourir à l'activation par collision.

Nous allons étudier successivement ces deux théories.

#### *Hypothèse radio-chimique.*

L'hypothèse radio-chimique fut élaborée par Frantz (93), surtout Ferrin (94) et ensuite par Lewis (95) Frank, Cario.

L'énergie d'activation est fournie par une radiation, comme nous l'avons vu, l'énergie absorbée par un vibreur est égale à un quantum  $h\nu$ .

$$W = h\nu.$$

Le succès de cette théorie est la démonstration de la célèbre formule de Planck. Voir en particulier Job (96).

Malheureusement le calcul conduit à placer dans l'infra-rouge les longueurs d'ondes activatrices, alors que l'expérience montre au contraire que c'est la partie chimiquement la moins active du spectre ; c'est la base de la critique de Kassel. Enfin l'énergie apportée par la lumière ne semble pas suffisante pour expliquer la vitesse, cette critique tombe d'ailleurs si l'on admet la production d'une réaction par chaînes.

Comme nous l'avons vu, l'hypothèse radiochimique admet actuellement que l'énergie de rayonnement absorbée par les molécules est égale à leur rendement de fluorescence dans les régions du spectre telles que la somme des quanta absorbés soit égale à l'énergie d'activation.

Le manque de généralité de l'hypothèse radiochimique a forcé alors à revenir à l'hypothèse d'apport d'énergie par interr réaction avec une autre molécule, mais il fallait expliquer cette grave contradiction : comment un processus devenu évidemment biparticulaire pouvait-il être représenté par un schéma du premier ordre, (c'est-à-dire suivant les idées du temps, ne faisant intervenir qu'une seule molécule, puisqu'à ce moment l'ordre et la molécularité étaient confondus).

Ce dilemme a été résolu grâce à l'hypothèse de Lindemann, mais alors il faut abandonner l'idée de simplicité inhérente à la dénomination. Le processus monomoléculaire devient un des premiers exemples de processus complexes. Enfin l'ordre et la molécularité prennent forcément deux significations bien distinctes.

#### *Hypothèse de Lindemann. Théorie simple d'Hinshelwood.*

L'hypothèse de Lindemann (97) admet que la vie de la molécule active est longue, plus longue que la durée moyenne entre deux chocs, c'est-à-dire que le nombre de molécules réactives est extrêmement faible. Elle a permis de construire la théorie du processus dit « quasi-moléculaire ».

Le processus d'activation se fait par collision, c'est un mécanisme du second ordre donnant des molécules activées, mais comme nous l'avons vu, il se passe un certain temps (délai de réaction) entre l'activation et la dissociation. Pendant ce « délai de réaction » succédant à l'activation, la molécule passe par une série d'états énergétiques, de façon continue suivant la mécanique classique, discontinue suivant la mécanique quantique, mais quelques états seuls sont réactifs. La molécule peut donc donner lieu à divers processus ; elle peut soit :

- 1° Tomber directement sur un état réactif (1), il y a réaction ;  
 2° Sur des états non réactifs, cas dans lesquels elle doit passer par une série d'états avant de se dissocier ;  
 3° Durant ce stade d'évolution, être désactivée par choc avec une autre molécule.

Le calcul montre que la probabilité de dissociation d'une molécule activée est extrêmement faible lorsqu'elle a subi un choc durant ce cycle énergétique. Toute collision d'une molécule activée est désactivatrice, si bien qu'en somme une réaction monomoléculaire est la somme de trois processus successifs, ce qui nous montre que son appellation « simple » est bien relative.

1° Une activation suivant un mécanisme bimoléculaire traduit par un schéma cinétique du deuxième ordre ;

$$k_1[A]^2$$

2° Une désactivation par chocs entre molécules actives et normales suivant un processus bimoléculaire suivant le schéma ;

$$k_2[A^\times][A]$$

3° La réaction de dissociation monomoléculaire proprement dite :

$$k_3[A^\times]$$

A l'équilibre les vitesses d'activation et des activations sont égales :

$$k_1[A]^2 = k_2[A^\times][A] + k_3[A^\times] \quad (2)$$

$$\text{d'où} \quad A^\times = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3} \quad \text{et la vitesse} = k_3 A^\times = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}.$$

La concentration en molécules activés est faible. Admettons dans un premier cas que le processus monomoléculaire soit négligeable devant l'activation et la désactivation par collision, c'est-à-dire que  $k_3$  soit négligeable devant  $k_2[A]$ , c'est-à-dire au point de vue du mécanisme réel que la durée entre deux chocs soit beaucoup plus courte que la vie possible de la molécule activée, on aura :

$$A^\times = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A]} = \frac{k_1}{k_2} [A].$$

$$V = - \frac{d(A)}{dt} = k_3[A^\times] = k_3 \frac{k_1}{k_2} [A] = K[A].$$

Nous avons donc un processus du premier ordre.

(1) Il peut exister plusieurs états réactifs distincts correspondant chacun à des produits finaux différents.

(2) Nous avons vu plus haut, qu'il y a, dans un système en équilibre, réversibilité des mécanismes d'activation et de désactivation. Le terme  $k_3[A^\times]$  représente ici le mécanisme d'évolution spontanée de la molécule activée échappant à la réversibilité.

*Le processus quasi-monomoléculaire.*

Une objection se présentait. Si on se placait à de basses pressions, la fréquence des collisions allait diminuer. La durée entre deux chocs pouvait devenir plus grande que la vie moyenne de la molécule activée, à pression assez basse, la désactivation forcée par collision devait devenir négligeable devant la désactivation spontanée d'une molécule activée,  $k_2A$  devenait négligeable devant  $k_3$ , c'est-à-dire que si la pression était extrêmement faible nous avions :

$$\frac{d(A)}{dt} = K_1[A]^2$$

Nous aurons un schéma cinétique du deuxième ordre.

$$K_1 = \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

Or, il est extrêmement remarquable que l'expérience ait montré qu'effectivement une réaction d'ordre 1 tendait vers l'ordre 2 à des pressions assez faibles. Ce qui était une objection devenait un appui à la théorie.

C'est une vérification générale très belle en phase gazeuse pour les réactions dites monomoléculaires.

*Rôle des gaz inertes.* — Si on travaille à des pressions très faibles, telles que l'ordre tende vers 2, il suffit d'ajouter un gaz inerte dans les conditions d'expérience, tel que l'hydrogène, c'est-à-dire d'augmenter la probabilité du nombre de collisions désactivatrices, c'est-à-dire de se remettre dans les conditions de travail à plus haute pression avec un intervalle réduit entre deux chocs, ou encore si l'on veut, ne plus rendre  $k_2A$  négligeable devant  $k_3$ , pour qu'un mécanisme du premier ordre réapparaisse. L'expérience montre qu'en effet la caractéristique d'une dissociation du premier ordre apparaît alors.

Pour le montrer (cas de l'éther diméthylique), on établit le graphique suivant : en ordonnée on porte les pressions initiales  $p_0$  et en abscisses la valeur  $1/t_x$ ,  $t_x$  étant le temps nécessaire pour décomposer une fraction  $x$  de la quantité initiale.

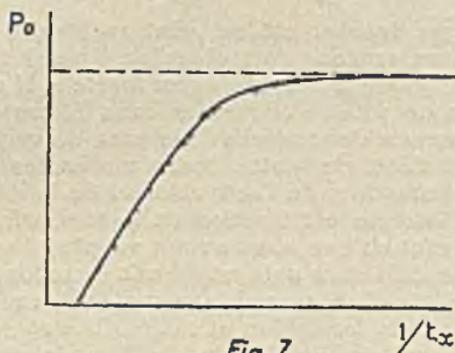


Fig. 7

On obtient un graphique représenté grossièrement comme le montre la figure aux pressions les plus élevées.

$t_x$  est indépendant de  $P_0$ .

On obéit donc à la loi des réactions du premier ordre, *dnd* c'est une propriété caractéristique.

$$-\frac{d(A)}{dt} = kA$$

mais au-dessous on voit que grossièrement on peut mettre :

$\frac{1}{t_r} = kp_0$ .  $k$  étant une constante. C'est une relation d'une réaction du second ordre.

On obéit donc à la loi :

$$-\frac{d(A)}{dt} = k'A^2$$

L'endroit de la cassure dans la courbe, définie d'ailleurs avec très peu de précision, permet d'après l'équation d'Hinshelwood de calculer le nombre de degrés de liberté mis en jeu dans l'activation. On peut écrire sans une grande erreur que la vitesse de réaction est égale à la vitesse d'activation. Le nombre de degrés de liberté mis en jeu est calculé d'après la formule Hinshelwood donnant le nombre de chocs tels que l'énergie distribuée suivant  $V$  degrés de liberté soit inférieure à  $E$ .

Malheureusement la valeur de  $V$  trouvée est généralement très grande, les transferts d'énergie étant difficiles il est peu probable que l'énergie puisse se transmettre en un temps extrêmement court ( $10^{-10}$  secondes) sur un grand nombre de vibreurs.

L'influence des gaz chimiquement inertes dans les conditions de l'expérience est retrouvée généralement, mais l'hydrogène jouit d'un pouvoir absolument spécial, beaucoup d'autres gaz lui ont été comparés mais n'atteignent pas son efficacité, fait qui est expliqué en admettant que les transferts d'énergie se font même mieux avec lui (1). A l'heure actuelle il est encore difficile d'expliquer pourquoi l'hydrogène par les gaz de réaction jouissent d'un pouvoir que n'ont pas les autres (hélium, etc...).

(1) L'action des gaz inertes est en relation étroite avec le transfert d'énergie entre deux espèces de molécules. En solution les molécules du solvant doivent jouer le rôle de « gaz inerte ». Il nous semble donc que les variations de vitesse observées dans le cas de solvants différents et qui obéissent à de nombreux facteurs doivent être en rapport avec les transferts d'énergie entre leurs molécules du solvant et les molécules réagissantes lors de l'activation et de la désactivation.

Si le transfert d'énergie est fraction et la formation d'un complexe intermédiaire suivant ce que nous avons vu plus haut, les différences de vitesse avec les différents solvants serait donc fonction de la formation et des propriétés d'un assemblage molécules réagissantes + solvant, complexe dont la formation et la stabilité régleraient la vitesse. Nous avons déjà vu lors de l'étude de l'empêchement stérique, les difficultés d'une telle étude.

En résumé, il existe donc des réactions monomoléculaires dont l'ordre peut être égal à 2, quand la durée de vie d'une molécule activée est plus longue que la durée moyenne entre deux chocs. Il y a donc ici discrimination entre l'ordre et la molarité.

Hinshelwood a proposé d'appeler les réactions répondant à ce mécanisme complexe « réactions quasi monomoléculaires ». Le processus bimoléculaire en devient la limite lorsque la vie de la molécule activée est extrêmement brève. La notion de mécanisme « quasi monomoléculaire » est l'une des acquisitions les plus importantes de la cinétique moderne par le rapport qu'elle nous révèle entre la durée de vie d'une particule activée et les manifestations expérimentales.

Certains auteurs ont pensé que le processus monomoléculaire de dissociation proprement dit pouvait être comparé à la désintégration radio-active. Dans les deux cas nous avons dissociation spontanée d'un ensemble atomique sans intervention extérieure. Mais d'après Hinshelwood (51) il ne semble pas que ce parallélisme puisse être soutenu car, « si l'on peut trouver une relation entre la probabilité de dissociation et l'énergie des rayons alpha, il ne semble pas qu'il y ait des rapports comparables entre la vitesse de réaction et la chaleur dégagée ». Il semble que l'hypothèse la plus féconde serait celle de la pré-dissociation de Victor Henri et la comparaison avec l'effet Auger.

En tout cas la théorie du processus quasi monomoléculaire nous apporte une vue séduisante du mécanisme chimique, en expliquant l'existence des processus mono, bi et nous le verrons, trimoléculaires, par la durée d'existence plus ou moins longue d'une particule activée.

Dans la réaction monomoléculaire où la vie de celle-ci est longue, il y aura, en plus de la désactivation spontanée proprement dite suivant le schéma principal, une probabilité de dissociation suivant plusieurs mécanismes possibles différents et un risque de désactivation par collision avant la dissociation.

Dans le processus bimoléculaire, la vie extrêmement courte de cette particule lui donnera peu de chances d'être désactivée par choc avant sa dissociation, celle-ci se fera à cause même de sa rapidité suivant un processus unique indiquant une probabilité extrêmement grande de formation d'un type déterminé de dissociation.

Enfin, nous verrons que le processus trimoléculaire s'explique par la formation d'un complexe activé à vie longue, créé par l'union de deux molécules identiques, stabilisé par un choc désactivant avec une troisième molécule.

### *Critiques de l'existence du processus quasi-monomoléculaire*

Le mécanisme quasimonomoléculaire a une existence discutée, bien que ce doute ne soit pas généralement admis.

Christiansen et Kramers (99) se basent sur le désaccord entre la vitesse calculée d'après le nombre de chocs efficaces et la vitesse

des réactions quasi-monomoléculaires. Certaines de celles-ci seraient dues à des phénomènes complexes, à une « chaîne énergétique » suivant Semenoff qui considère ce processus comme extrêmement général. Nous avons vu précédemment que cette conception aboutissait à reviser tous les principes de la cinétique par le doute qu'il jette sur la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann appliquée à un milieu en réaction. Pease R. N. (100) critique l'hypothèse de Lindemann comme manquant de base expérimentale, l'isomérisation du cyclopropane en propylène étant peut être le seul exemple connu. Ogg et Rice y ajoutent l'isomérisation des nitriles et la décomposition de l'azométhane.

### *Hypothèse de l'énergie localisée.*

L'hypothèse de Lindemann, théorie élémentaire du processus monomoléculaire, a reçu une traduction mathématique, due à Rice, Ramsperger (11), Kassel (2).

Dans le processus monomoléculaire, l'activation se fait par choc entre molécules identiques. Le choc va donc être élastique et produira une variation de l'énergie interne par modification passagère des états vibratoires de l'atome, retournant après un certain laps de temps (délai de réaction) à l'état normal en passant par une série de d'états énergétiques. L'énergie interne sera surtout fonction du nombre de vibrateurs et de leurs degrés de liberté. D'après les auteurs la dissociation est due à l'énergie vibratoire de certains vibrateurs de la molécule sans énergie d'excitation électronique ni de rotation. La molécule polyatomique est assimilée  $\alpha-3(n-2)$  vibrateurs,  $n$  étant le nombre d'atomes ayant tous la même fréquence calculable à partir de l'énergie interne.

Il faut évaluer.

1° La répartition des molécules dans tous les états énergétiques possibles, si l'on admet que la vitesse d'activation est égale à celle de la désactivation, celle-ci étant entraînée par un choc ;

2° La probabilité pour qu'au moins  $p$  quanta de vibration soit sur un même oscillateur. On admet donc une localisation de l'énergie vibratoire nécessaire à la réaction. Cette répartition permet de calculer la vie de la molécule active, entre sa forme « active » et sa forme « réactive ».

Les résultats mathématiques permettent de retrouver les résultats expérimentaux, en particulier les variations de l'ordre en fonction de la pression.

Il faut remarquer que la théorie de l'énergie localisée, traduisant pour le processus monomoléculaire la théorie de Polanyi-Wigner sur la répartition énergétique, n'explique pas certains processus monomoléculaires sur des molécules simples comme  $F_2O$ . On a invoqué le rôle de vibrateurs transmettant plus ou moins l'énergie. En réalité le mécanisme interne monomoléculaire n'est pas bien connu.

*Exemples de réactions réputées monomoléculaires.*

Ce sont des décompositions thermiques de gaz tels que l'aldéhyde propionique, les éthers diméthyliques et diéthyliques, l'azométhane,  $N_2O_4$ .

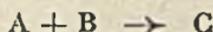
On trouvera dans l'ouvrage de Letort (1) (2<sup>e</sup> partie) une bibliographie complète des études cinétiques sur les décompositions de vapeurs.

*Processus bimoléculaire.*

Nous aurons un choc inélastique, donc échanges des énergies internes entre les molécules. Le plus grand nombre possible d'oscillateurs va concourir à fournir l'énergie, le transfert doit être rapide, la réaction élémentaire aura lieu instantanément, la répartition de l'énergie dans les vibrateurs et le nombre de degré de liberté auront peu d'importance.

Remarquons d'ailleurs que certains auteurs tiennent compte de la durée de choc bimoléculaire.

La réaction bimoléculaire pure :



n'est pas connue. Seule c'est la somme de deux réactions bimoléculaires inverses aboutissant à un équilibre dont l'étude est classique et qui aboutit à la démonstration bien connue de la loi d'action de masse de Guldberg et Waage que nous rappellerons rapidement ici et qui se démontre en écrivant que les vitesses des réactions inverses sont égales à l'équilibre, chacune étant donnée par l'isochore de Van't Hoff.



$$\xrightarrow{\quad} v = k [A][B]$$

$$\xleftarrow{\quad} v = k [C][D]$$

a l'équilibre

$$\xleftarrow{\quad} v = v \xrightarrow{\quad}$$

$$\xrightarrow{\quad} k [A][B] = \xleftarrow{\quad} k [C][D]$$

d'où

$$\frac{\xrightarrow{\quad} k}{\xleftarrow{\quad} k} = \frac{[A][B]}{[C][D]}$$

en posant K, constante de Guldberg et Waage.

$$K = \frac{\xrightarrow{\quad} k}{\xleftarrow{\quad} k} = \frac{[A][B]}{[C][D]}$$

Rappelons de plus que la chaleur de transformation de  $A + B$  en  $C + D$  est égal à la différence des énergies d'activation de chaque réaction.

*Caractéristique expérimentale du processus bimoléculaire.*

Aux pressions extrêmement élevées la constante de vitesse de dissociation de HI croît. On l'explique aisément en montrant que le volume propre des molécules n'est plus négligeable devant le volume total. Il faut, dans le calcul du nombre de collision, tenir compte du volume occupé réellement par les molécules. C'est là, suivant Kassel, la preuve directe du processus bimoléculaire (2).

*Exemples de processus considérés comme bimoléculaires.*

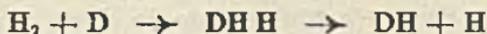
Synthèse de l'acide iodhydrique et inversement.

Synthèse de l'iodure de deutérium et inversement.

Réaction de conversion de l'orthohydrogène en parahydrogène.

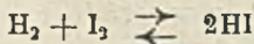
Réaction de conversion de l'orthodeutérium en paradeutérium sur l'influence de gaz paramagnétiques.

Réactions d'échanges entre hydrogène et deutérium.



Il faut d'ailleurs remarquer que ces dernières réactions bien que classées généralement dans le processus simple bimoléculaire se révèlent d'ailleurs avoir un caractère extrêmement complexe.

D'une façon générale les processus réellement simples se trouvent seulement dans les réactions bimoléculaires, et encore y sont-elles extrêmement rares. (Pour la bibliographie de l'étude détaillée de ces réactions, voir Guéron (1)). Jusqu'à présent la réaction d'équilibre :



semble être une des rares réactions bimoléculaires obéissant à un processus simple. Soulignons le rôle du deutérium dans la détermination de la complexité du mécanisme.

*Processus trimoléculaires.*

Le processus trimoléculaire peut relever de deux sortes de mécanisme :

- 1° Collision au même instant de trois molécules (nous l'appellerons triple choc vrai). C'est alors un processus réellement simple ;
- 2° Collision d'une molécule avec un assemblage plus ou moins stable des deux autres. C'est alors un processus complexe, une succession de deux processus élémentaires.

1° *Hypothèse du triple choc vrai.* — La probabilité d'une telle

éventualité est faible ; cependant son étude thermique est toujours possible.

Au point de vue de la cinétique pure, la formule donnant le nombre de chocs triples entre molécules identiques s'écrit : Bodenstein (101) et Herzfeld (102).

$$Z_{123} = 2\sqrt{2} M \sqrt{\frac{RT}{M}} \sigma_3 n_3$$

Kassel a repris le calcul et a montré que pour les gaz non parfaits le nombre de triples chocs diminue ou varie fort peu quand augmente la température ; ce qui explique le fait expérimental très important que le rendement théorique est toujours voisin de 1 ou négatif.

Le calcul du nombre de triples chocs efficaces est complexe, les conditions d'orientation des molécules devant jouer un rôle important.

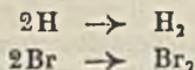
Dernièrement Gershinowitz et Eyring (97) ont établi une théorie rendant compte des résultats expérimentaux en ne considérant pas les molécules comme ayant trois degrés de liberté de translation sans rotation ni vibration, et en faisant intervenir un « complexe activé ». Ils calculent le nombre de triples chocs en admettant que la rotation des molécules cesse pendant la collision.

Mais même dans le cas de molécules non neutres, il semble que l'hypothèse d'un triple choc vrai soit inutile.

2° *Hypothèse du processus complexe.* — Il est évident, a priori, que la probabilité du second phénomène est beaucoup plus grande que celle du premier.

Supposons par exemple le choc de deux atomes neutres. Leur collision donne un complexe activé contenant leur énergie de liaison. Si pour une raison quelconque, ce complexe ainsi porté à un haut bilan énergétique ne perd pas cette énergie par choc ou par émission de photon, il se dissociera. La condition de stabilité sera donc une captation d'énergie par un autre système (paroi ou autre molécule). On conçoit donc qu'un assemblage de trois molécules pourra être stable par suite de la collision d'une molécule avec un complexe dimoléculaire.

Expérimentalement il est très intéressant de voir cette vue confirmée par le fait qui paraît curieux que les recombinaisons :



se font par un processus trimoléculaire et que les autres réactions relevant font toutes intervenir NO(NO + différents gaz).

On l'explique en admettant que l'on aurait une polymérisation.



La théorie a heureusement eu la chance expérimentale de possé-

der en  $N_2O_2$ , un dimère intermédiaire assez stable pour être caractérisé.

L'énergie de liaison NO-NO serait suffisante pour rendre efficace le choc avec l'oxygène, sans aucune activation supplémentaire au facteur stérique près.

Il semble donc que le processus trimoléculaire ne soit en réalité que la résultante de deux chocs bimoléculaires successifs se dissociant en :

- a) Production d'un complexe, d'un dimère.
- b) Désactivation forcée, par collision, de ce complexe.

### *Vue générale de la réaction chimique élémentaire.*

Après tout ce que nous avons vu, comment pouvons-nous représenter l'acte chimique ?

Dans le processus dit monomoléculaire, nous avons activation par interreaction soit d'un photon sur une molécule (ce qui serait au fond un processus biparticulaire où une particule est un photon), soit de deux molécules. La particule activée formée a une vie moyenne assez longue qui la rend sensible aux agents extérieurs, (chocs avec des molécules étrangères, etc.) et à la désactivation spontanée, par conséquent un nombre réduit de celle-ci donnera lieu à l'acte chimique proprement dit.

Dans le processus biparticulaire où l'affinité est grande, nous aurons formation d'un complexe à vie courte qui, dans les réactions exothermiques, explosera littéralement, la vitesse des tronçons se traduisant pour nous par un dégagement de chaleur. La grande vitesse des tronçons doit expliquer la possibilité d'apparition de chocs activants entraînant d'autres processus qui, dans transformant alors le phénomène total en un phénomène complexe. certains cas,

Plus l'affinité est grande, plus la formation du complexe est rapide, ainsi que sa dissociation et la vitesse des particules résultantes.

Les particules émises peuvent être stables, mais aussi posséder un caractère de non saturation tels que radicaux libres, atomes, etc... à grande affinité, suscitant à leur tour d'autres processus élémentaires dont la somme nous donne le phénomène chimique dont la répartition statistique conditionne la vitesse d'une réaction.

Dans le processus trimoléculaire nous aurons formation d'un dimère stabilisé par choc avec une molécule étrangère.

### *Les approximations.*

Le grand écueil et la grande critique adressée par les expérimentateurs à la théorie cinétique, est le caractère arbitraire des théories recoupées difficilement par l'expérience. Les méthodes photochimiques donnent évidemment ici le plus de garantie, mais ne peuvent résoudre tous les problèmes.

Quelles sont les raisons concrètes, les approximations qui donneront toujours à la théorie dynamique qui cherche cependant l'explication la plus rationnelle, un caractère de rêve difficilement vérifié par l'expérience.

1° *Les approximations par nature.* — a) Les manifestations statistiques ne sont valables que dans certaines limites.

b) Les approximations sur certaines grandeurs ayant une réalité physique discutable. La théorie cinétique qui forme la base de l'édifice raisonne sur des sphères parfaites, de diamètre invariable ; or le volume d'un atome tel que l'hydrogène n'existe pas en réalité ; le rayon d'un atome, grandeur extrêmement variable suivant d'innombrables facteurs externes, ne peut guère être défini que comme la distance du noyau à partir de laquelle on a une chance de rencontrer un électron, avec tout ce que ceci comporte de difficulté, ces atomes eux-mêmes vibrent. Le diamètre moléculaire n'est donc qu'une approximation forcée.

2° *Les approximations par ignorance.* — Nous dirons simplement que de nombreuses théories ne tiennent pas compte des états électroniques. Or nous savons l'importance que possèdent ceux-ci, c'est-à-dire que là encore il y a une raison de plus pour inciter les expérimentateurs à étudier tous les phénomènes de chimiluminescence. Jusqu'à présent les études portant sur le mécanisme des réactions à l'échelle électronique sont extrêmement insuffisantes. Cette lacune considérable peut réserver non seulement d'importantes révélations mais peut-être des changements profonds dans nos conceptions des liaisons entre les molécules et sur le mécanisme de base de la réaction chimique.

*Approximations mathématiques.* — Nous avons vu que les calculs, extrêmement complexes, même dans le cas de l'hydrogène ne peuvent être poursuivis que par approximations successives.

*Approximations expérimentales.* — Enfin les expériences, particulièrement en phase gazeuse, sont extrêmement délicates, les effets de paroi, les gaz adsorbés par celles-ci ont une énorme influence.

Pour toutes ces raisons, un bon accord de la théorie avec l'expérience sera toujours très difficile.

### *Les théories quantiques et la chimie.*

La physique actuelle est en proie à une telle révolution qu'il est intéressant de se demander quels effets pourront avoir les théories récentes sur les notions actuelles que nous possédons sur la réaction chimique.

Les manifestations purement statistique ne seront évidemment pas touchées quel que soit le nouveau mécanisme invoqué. Seul l'aspect thermodynamique et nos notions sur la structure interne réelle des molécules pourront être atteints. L'évolution du système est fonction de la probabilité qu'à notre point figuratif de franchir le col d'activation, point culminant de la courbe 3 que l'on peut appeler la barrière d'énergie potentielle. Or la mécanique ondu-

toire donne une certaine probabilité à des mécanismes absolument impossibles suivant le mécanisme classique, en particulier les points figuratifs pourraient franchir la barrière d'énergie potentielle sans posséder l'énergie minimum d'activation.

On peut en effet imaginer, suivant la théorie de la quantification énergétique, une probabilité pour que, dans une molécule ne possédant pas une énergie égale à l'énergie de dissociation existe à un moment donné une localisation sur un nombre donné de vibreurs, telle que ceux-ci puissent vaincre la barrière d'énergie potentielle, ou d'autres termes une molécule pourrait se dissocier sans posséder l'énergie critique d'activation.

Sur la *fig. 3* (p. 762) ce mécanisme serait représenté par le graphique en pointillé; c'est ce que l'on a appelé d'une façon imagée le phénomène du tunnel. Enfin nous avons une possibilité de mécanisme de réaction par « saut électronique », c'est-à-dire qu'il existe une série de réactions chimiques dont la cinétique peut être fonction de ce qui peut faire varier les états électroniques, c'est-à-dire des forces électriques ou magnétiques. Or il a été montré que ni le « saut électronique », ni le « phénomène du tunnel » (1) n'interviennent, c'est-à-dire que des possibilités de mécanisme offertes par la nouvelle mécanique ne se réalisent pas. Expriment ces vues Hinshelwood en avait déduit en 1935 que les variations de vitesse représentées par la constante  $P$  ne sont donc pas redevables d'hypothèses sur la nature de cette constante relevant des considérations quantiques. Mais nous pourrions calculer  $E$  l'énergie d'activation. Ainsi, sans changer l'allure générale de la dynamique chimique, les théories quantiques l'approfondissent et l'affinent.

Remarquons cependant qu'elles ne s'adressent jusqu'à présent qu'à des cas extrêmement simples (cas de l'hydrogène par exemple), et que l'on doit considérer l'extension du calcul *a priori*, du moins à l'heure actuelle comme impossible, par suite de la complexité technique que rencontre le mathématicien qui ne peut avancer que par une méthode « semi-théorique », en accumulant les approximations. Si donc les théories quantiques nous apportent un tribut non négligeable, surtout au point de vue philosophique, en nous montrant qu'au point de vue purement intellectuel le calcul « absolu » est résolu; il n'en est pas moins vrai que leur avenir pratique paraît limité, dans l'état actuel de la technique mathématique. Il y a là un exemple curieux offert par ces nouvelles disciplines ou l'esprit devance même les mathématiques qui pourtant nous offrent le langage le plus général et le plus précis. Il faut donc se tourner vers l'expérimentateur qui seul peut nous laisser espérer un progrès. Nous avons déjà dit tout ce que l'on devait attendre de l'étude de la propagation des ultra-sons et de la désactivation par émission de photons.

#### *L'aspect actuel de la théorie cinétique.*

La théorie cinétique appliquée à la chimie se présente à l'heure actuelle comme un immense assemblage de théories plus ou moins

cohérentes, vérifiées difficilement par l'expérience, et considérablement en avance sur elle. Ce caractère curieux de la cinétique paraît provenir du fait qu'elle s'appuie, à un état éminemment provisoire, encore à un stade de début, sur les théories physiques et sur de nombreux résultats paraissant épars qu'elle réunit à l'heure actuelle par un lien logique. Elle se présente donc surtout comme créatrice d'hypothèses de travail qui constituent un tout remarquable cherchant à assoir la chimie sur des bases rationnelles. En réalité tout reste à faire. Pour progresser la cinétique a besoin, à l'heure actuelle, de résultats expérimentaux précis et nombreux. Loin de mériter seulement la méfiance des chimistes, elle a besoin au contraire de leurs concours: En retour, il est certain qu'elle suggérera des techniques nouvelles. Dans son aspect théorique la cinétique dépasse singulièrement le cadre d'un simple aspect de la chimie pour s'étendre à l'étude de l'interréaction de la matière avec toutes les formes d'énergie. Dès à présent et ce caractère se vérifiera de plus en plus lors de sa progression, elle se révèle comme le mode d'introduction des théories physiques modernes dans l'interréaction de la matière avec elle-même. A ce titre elle devient alors l'image anticipée de la chimie mathématique, théorique, rationnelle de l'avenir qui devra codifier dans quelques schémas, ce qui est le but de toute science, l'ensemble si hétérogène de notre chimie empirique actuelle.

Avant de terminer cette conférence je voudrais dire un mot sur un sujet qui me tiens particulièrement à cœur. Je veux parler de l'opinion des jeunes chimistes chercheurs devant l'évolution foudroyante de la science actuelle, devant cet écroulement des notions qui paraissaient les plus solides il y a quelques trentaines d'années.

Je crois que ce sentiment est composé d'un mélange d'enthousiasme et d'inquiétude. D'enthousiasme devant ces nouvelles données philosophiques apportées par les théories modernes, leur caractère passionnant, leur généralité et la notion que l'on doit toucher enfin aux causes profondes des phénomènes naturels; d'inquiétude devant la complexité inouïe des problèmes qui se posent. Il faut se dire que les dernières théories sur les interréactions entre la lumière et la matière qui ne peuvent être bien comprises que de spécialistes, ne s'adressent qu'à des phénomènes bien plus simples que ceux qui interviennent en chimie. Il semble que plus on s'enfonce dans la cause profonde d'un fait, plus sa complexité augmente. Les chimistes sentent leur science devenir d'une difficulté extraordinaire. Expérimentalement la dynamique chimique tend à devenir un chapitre de la physique, théoriquement un chapitre des mathématiques où les mathématiciens d'ailleurs reculent devant la complexité des problèmes qui leur sont offerts, si bien que si le principe de la mise en équation des manifestations naturelles est acquis, nous sommes extrêmement loin en réalité de l'application. Et cependant ces nouvelles théories, malgré leurs difficultés, constituent pour tous les jeunes chercheurs, et c'est la condition de vitalité d'une science, un remarquable idéal.

## BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE.

*Théorie cinétique générale.*

J. H. JEANS. Théorie dynamique des gaz. Traduction, A. Clerc. Blanchard, édit., Paris, 1925.

E. BLOCH. Théorie cinétique des gaz. Armand Colin, édit., Paris, 1937.

V. HENRI. Matière et énergie. Hermann, édit., Paris, 1923.

*Exposés d'ensemble sur la cinétique chimique*

KASSEL. Kinetics of homogeneous gaz réactions. Chemical Catalog C°, New-York, 1932.

LETORT. Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques. Hermann, édit., Paris, 1937.

LALANDE *a)*. Introduction à la cinétique des réactions chimiques. Hermann, édit., Paris, 1933. — *b)* Conférence à la Société Chimique de France.

GUÉRIN. Réactions bimoléculaires. Hermann, édit., Paris, 1939.

HINSHELWOOD *a)*, Kinetics in chemical changes in gaseous systems. Oxford. Clarendon Press, 1933.. — *b)* Conférence à la Société Chimique de France (1935).

SEMENOFF. Chemical Kinetics and chain. Réactions. Oxford Clarendon Press, 1935.

Transaction of Faraday Society, Londres (1938).

*Energie lumineuse et mécanisme de la réaction.*

W. Albert NOYES J. R. *a)* Le rapport entre la spectroscopie et les réactions initiées par la lumière. Hermann, édit., Paris, 1937. — *b)* Congrès du Palais de la découverte. Chimie générale. Hermann, édit., Paris, 1938.

J. PERRIN. Grains de lumière et de matière. Hermann, édit., Paris, 1935.

AUDUBERT. *Journal de chimie physique*, 1936, **33**, 507.

Congrès du Palais de la découverte. Chimie générale. Hermann, édit., Paris, 1938.

V. HENRI. Congrès du Palais de la découverte. Chimie générale Hermann, édit., Paris, 1938.

PRETTE (*Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 1132). Structure des molécules. Hermann, édit., Paris, 1925.

*Théories quantiques chimiques.*

ALLARD. Théories quantiques et chimie. Hermann, édit., Paris, 1934.

Transaction of Faraday Society, Londres, 1938.

Journal of chemical physics. Tous les articles depuis 1930 ont

trait, pour une grande partie, aux théories quantiques appliquées à la chimie.

DUJARDIN. Les quanta. Collection Armand Colin.

HÜCKEL. *Z. Elektrochem.*, 1936, 42, 657-662.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) LETORT, Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques. Hermann, édit. Paris. 1937. — GUERON, Réactions bimoléculaires. Hermann, édit., Paris, 1939. — LALANDE, Introduction à la cinétique des réactions chimiques. Hermann, édit. Paris, 1939.
- (2) KASSEL, Kinetic of homogeneous gaz réactions. Chemical Catalog, C. New-York, 1932.
- (3) ARRHENIUS, *Z. physik. chem.*, 1880, 4, 226.
- (4) VAN'THOFF, Leçons de chimie physique. Hermann, édit., Paris, 1898.
- (4 bis) DUFRAISSE, Traité de chimie organique de Grignard. II. Masson, édit. Paris 1896.
- (5) SOMMERFELD, La constitution des atomes et les raies spectrales. Edition française. Albert Blanchard, Paris, 1923.
- (6) BOLTZMANN, Leçons sur la théorie des gaz. Cambridge, 1904.
- (7) JEANS, Théorie dynamique des gaz. Alb. Blanchard, édit., Paris, 1925.
- (8) MARCELIN, *Ann. phys.*, IX, 1915, 3, 120. — W. C. M. LEWIS, *J. Chem. Soc.*, 1918, 113. 471. — HERZFELD, *Ann. physik.*, 1919, 59, 635. — POLANYI, *Z. Elektrochem.*, 1920, 26, 50.
- (9) V. HENRI, Matière et énergie. Hermann, édit., Paris, 1933, p. 337.
- (10) POLANYI et WIGNER, *Z. physik. chem. A* « Haber Band », 1928.
- (11) RICE-RAMSPERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1617.
- (12) HINSHLWOOD, *Proc. Roy. Soc.*, 1926, 113 A. 236.
- (13) FOWLER et RIDGAL, *Proc. Roy. Soc.*, 1927, 113 A, 570.
- (14) SEMENOFF, Chemical Kinetics and chaîne réactions. Oxford Clarendon Press 1935.
- (15) STEARN et EYRING, *J. Chem. phys.*, 1937, 5, 113.
- (16) HEITLER et LONDON, *Z. physik.*, 1927, 44, 455.
- (17) LONDON, Sommerfeld Festhand 1928, t. 104.
- (18) EYRING et POLANYI, *Z. physik chem.*, 1931, B 12, 279.
- (19) I. HIRSHFELDER, EYRING et ROSEN, *J. Chem. phys.*, 1936, 4, 14-130.
- (20) HUBERT, M. JAMES, ALBERT SPRAGUE COOLIDGE et RICHARD D. PRÉSENT, *J. Chem. phys.*, 1936, 4, 187.
- (21) BOLTZMANN. Voir E. BLOCH, L'ancienne et la nouvelle théorie des quanta. Hermann, édit., Paris, 1930.
- (22) RICE et GERSHINOWITZ, *J. Chem. phys.*, 1938, 3, 80.
- (23) RODEBUSH, *J. Chem. phys.*, 1932, 1, 440.
- (24) RICE et GERSHINOWITZ, *J. Chem. phys.*, 1934, 2, 272; 1934, 2, 853; 1935, 3, 478.
- (25) PLANCK, Initiation à la physique. Flammarion, édit., Paris, 1941.
- (26) EYRING, *J. Chem. phys.*, 1935, 3, 107.
- (27) O. K. RICE, *J. Chem. phys.*, 1936, 4, 53.
- (28) MOEWELYN-HUGHES, *Trans. Far. Soc.*, 1936, 32, 1723.
- (29) BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1630.
- (30) W. F. K. WYNNE JONES et EYRING, *J. Chem. phys.*, 1935, 5, 492.
- (31) E. P. WIGNER, *J. Chem. phys.*, 1939, 7, 646.
- (32) E. WIGNER et HIRSHFELDER, *J. Chem. phys.*, 1939, 7, 616.
- (33) POLANYI et OGG, *Trans. Far. Soc.*, 1935, 1, 604. — POLANYI et EVANS, *Trans. Far. Soc.*, 1935, 1, 875.
- (34) GUGGENHEIM et WEISS, *Trans. Far. Soc.*, janvier 1938.
- (35) OLDENBERG, *Phys. Rev.*, 1931, 37, 194.

- (36) TENER, *Phys. Rev.*, 1931, 37, 556.
- (37) KNESER, *Physikal. Zeit.*, 1931, 32, 179. — RICHARDS et REID, *J. Chem. phys.*, 1933, 1, 14; 1933, 1, 737; 1934, 2, 193. — RICHARDS, *J. Chem. phys.*, 1933, 1, 863. — EUCKEN et BECKER, *Z. Physik. Chem.*, 1935, B 30, 85. — EUCKEN et JAACKS, *Z. Physik. Chem.*, 1933, B 20, 460.
- (38) Jean et Francis PERRIN, *Revue de chimie physique*, Paris.
- (39) RICE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 45, 4580.
- (40) FRANCK et EUCKEN, *Z. Physik. Chem.*, 1933, B 20, 460.
- (41) RIEKE, *J. Chem. phys.*, 1936, 4, 513; 1937, 5, 831.
- (42) OTTO BEECK, *J. Chem. phys.*, 1936, 4, 680.
- (43) SICKMAN et RICE, 1936, 4, 608.
- (44) GERSHINOWITZ, *J. Chem. phys.*, 1937, 5, 55.
- (45) PELZER et WIGNER, *Z. Physik. Chem.*, 1931, t. B 12.
- (46) PELZER et WIGNER, *Z. Physik. Chem.*, 1932, B 15, 442.
- (47) VAVON, Conférence, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, *Traité de chimie organique de Grignard. II*, Masson édit., 1936.
- (47 bis) R. A. OGG et O. K. RICE, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 142.
- (48) LANGEVIN, Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1905.
- (49) HINSHELWOOD, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 1786.
- (50) A. E. STEARN, H. P. JOHNSTON et G. R. CLARK, *J. Chem. physics*, 1939, 7, 970-971.
- (51) HINSHELWOOD, *Trans. Far. Soc.*, 1938. Symposium de la cinétique chimique.
- (52) BRISVA et LA MER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 614.
- (53) D. P. ENANS, H. B. WATSON et WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1348.
- (54) B. RAISTRICK, R. H. SAPIRO et D. M. NEWIST, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1761.
- (55) W. PERRIN, *Trans. Far. Soc.*, janvier 1918.
- (55 bis) COHEN, *Z. Physik. Chem.*, 1938, 138, 169.
- (56) CULE DAVIES et R. G. COX, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 614-621.
- (57) E. A. MCELWYN-HUGHES, *Trans. Far. Soc.*, 1936, 32, 1728-1728.
- (58) HINSHELWOOD, *Trans. Far. Soc.*, 1936, 32, 970-972.
- (59) W. BRENSHEDE, *Z. Physik. Chem.*, 1937, 179 A, 457.
- (59 bis) W. BRENSHEDE, *Z. Physik. Chem.*, 1937, p. 403.
- (60) P. D. BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1630.
- (60 bis) R. S. BRADLEY, *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 1185.
- (61) S. O. JENKINS, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1780.
- (61 bis) E. RABINOWITZ, *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 1225.
- (62) HÜCKEL, *Deut. chem. Gesell.*, 1928, 61, 1517.
- (62 bis) CHRISTIANSEN, *Z. physik. Chem.*, 1937, 37 B, 374.
- (63) W. C. YOUNG, D. PRESSMANN et C. D. CORYELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1640.
- (64) Louis de BROGLIE, *Le principe de correspondance et l'interréaction lumière-matière*. Hermann édit., Paris, 1938.
- (65) J. PERRIN, *Grains de matière et de lumière*. Hermann, édit., Paris, 1935.
- (66) JEANS. *La théorie du rayonnement et les quanta*. Albert Blanchard, édit., Paris, 1925.
- (67) DUJARDIN. *Les quanta*. Collection Armand Collin, Paris.
- (68) EINSTEIN, *Ann. Physik.*,
- (69) BODENSTEIN, *Z. Physik. Chem.*, 1913, 85, 329.
- (70) W. A. NOYES, *C. R. Rapport entre la spectroscopie et les réactions initiées par la lumière*. Hermann, édit., Paris, 1925.
- (71) V. HENRI et TRIBS, *Nature*, 1924, 114, 894. — V. HENRI, *Structure de la molécule*. Hermann, édit., Paris, 1925. Congrès du Palais de la découverte, Hermann, édit., Paris, 1937, *C. R.*, 1924, 179, 1156.

- (72) FRANCK, *Trans. Far. Soc.*, 1921, 21, 536. — CONDON, *Phys. Rev.*, 1926, 28, 1182.
- (73) GALLAIS, *Bull. Soc. Pharm.*, 1938, 45, 361.
- (74) YOSISIGE HUKUMOTO, *J. Chem. Phys.*, 1935, 4, 164.
- (75) P. J. FLORY, *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 23.
- (77) G. HERZBERG et L. G. MUNDIE, *J. Chem. phys.*, 1940, 8, 263.
- (78) LIND, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 790.
- (79) H. EYRING, J. O. HIRSHFELDER et HUGHES S. TAYLOR, *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 479.
- (80) W. J. A. NOYES, Congrès du Palais de la découverte. Hermann, édit., Paris, 1937.
- (81) TURNER, *Phys. Rev.*, 1931, 38, 574. — RABINOWITCH et WOOD, *Trans. Far. Soc.*, 1936, 32, 540.
- (82) TURNER, *Z. physik.*, 1930, 65, 464.
- (83) J. et F. PERRIN, voir Dujardin, Les quanta, n° 67 de cette bibliographie, p. 189.
- (84) AUDUBERT et van DOORMAL, *C. R.* 1933, 196, 1883. — AUDUBERT et R. LÉVY, *C. R.*, 1935, 200, 1634. — AUDUBERT, *C. R.*, 1936, 202, 406. — AUDUBERT, *C. R.*, 1936, 202, 131. — M. PROST, *C. R.*, 1936, 202, 1047. — AUDUBERT et MURAOUR, 1936, 204, 431. — AUDUBERT, *C. R.*, 1937, 204, 1192. — AUDUBERT, *C. R.*, 1937, 205, 133 ; 1938, 206, 748. — AUDUBERT et RACZ, *C. R.*, 1940, 210, 217. — AUDUBERT et RACZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1940, 7, 649.
- (85) W. A. NOYES et HENRIQUES, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 767.
- (86) COOPENS, *Bull. Acad. Roy. Belge*, 1939, 25, 530.
- (87) FRANCK, *Trans. Far. Soc.*, 1925, 21, 536. — CONDON, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1927, 13, 462. — HUNT, *Z. Physik.*, 1927, 40, 742. — G. B. KISTIAKOWSKY, Photochemical Process, New-York, Chemical catalog. Co. Inc., p. 22 et 34.
- (88) S. S. THOMSON, Rays of positive electricity and their application to chemical analysis, Longmans, édit., New-York, 1921.
- (89) TOLMAN, Statistical Méchanics, Chemical Catalog. Co., New-York, 1927, p. 237.
- (90) LETORT, *J. Chimie physique*, 1937, 34, p. 265.
- (93) TRAUTZ, *Z. anorg. Chem.*, 1918, 102, 81.
- (94) PERRIN, *Ann. Phys.*, 1919, 11, 5.
- (95) W. C. M. LEWIS, *J. Chem. Soc.*, 1918, 113, 471.
- (96) JOB, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, 33, 1586.
- (97) LINDEMANN, *Trans. Far. Soc.*, 1922, 17, 598.
- (98) HINSHELWOOD et THOMSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1926, 113 A., 221. — HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc.*, 1927, 114 A, 84. — HINSHELWOOD et AAKY, *Proc. Roy. Soc.*, 1927, 115 A, 215. — RAMSPERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 912. — RAMSPERGER et TOLMANN *Proc. Natl. Acad. Sc.*, 1930, 16, 6. — SCHUMACHER et SPRENGER, *Proc. Natl. Acad. Sc.*, 1930, 16, 129.
- (99) CHRISTIANSEN et KRAMERS *Z. physik. Chem.*, 1923, 104, 451.
- (100) R. N. PEASE, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 479.
- (101) BODENSTEIN, *J. physik. Chem.*, 1922, 100, 118.
- (102) HERZFELD, *Z. physik.*, 1921, 8, 132.
- (103) GERSHINOWITZ et EYRING, *J. Chem. Phys.*, 1930, p.
- (104) POLANYI, Atomic Reactivities, Williams et Norgali, édit., Londres, 1933. — POLANYI et KELLER, *Trans. Far. Soc.*, 1936, 32, 633.
- (105) KISTIAKOWSKY, *Chem. Rev.*, 1932, 10, 91.
- (106) R. P. BELL et S. K. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 1939.
- (107) KILPATRICK and KILPATRICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 3898. — SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1733.
- (108) BRÖNSTED, *Z. physik. Chem.*, 1925, 115, 329.

# RÈGLES

## RELATIVES A LA NOMENCLATURE

### DES COMPOSÉS MINÉRAUX

#### UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Rapport de la Commission de Réforme  
de la Nomenclature de Chimie Inorganique.

1941

W. P. JORISSEN (Président), H. BASSETT, A. DAMIENS, F. FICHTER,  
H. REMY.

---

#### REMARQUES PRELIMINAIRES

Le but de ces « Règles » est d'unifier la nomenclature des composés minéraux et d'éliminer les termes périmés ou incorrects. Nous nous sommes surtout proposé de créer une nomenclature inorganique rationnelle ; dans la plupart des cas, nous avons pu utiliser les termes déjà en usage ; notre tâche a donc consisté essentiellement à éliminer les termes en contradictions avec le système logique unifié et à les remplacer par des noms correspondant à ce système.

La question du classement des composés minéraux, par exemple dans les tables des matières de revues, ne rentre pas dans le cadre que nous nous sommes fixé. Il est évident qu'une simplification de la nomenclature des composés minéraux présente un intérêt considérable pour la bibliographie systématique. En élaborant ces « Règles », nous avons consulté plusieurs collègues particulièrement compétents dans ce domaine.

Nous n'avons pas examiné la question de la nomenclature des éléments, la Commission des Poids Atomiques étant seule qualifiée à ce sujet :

Les chercheurs qui découvriront de nouveaux composés, dont les noms ne pourront pas être déduits des principes qui vont être formulés, sont invités à ce mettre en relation avec la Commission de Nomenclature.

## A. GENERALITES.

## NOMS ET FORMULES.

Il existe deux moyens de désigner un composé chimique :

A : par la formule.

B : par le nom.

1° Pour désigner un composé, il est recommandé de se servir largement de la formule, ce qui est le moyen le plus simple et le plus explicite pour définir un corps minéral. La formule est internationale; elle est courte et permet de réaliser une économie d'espace dans la phrase.

La formule doit servir en premier lieu à la désignation des corps dont les formules sont compliquées. Elle est particulièrement avantageuse pour les modes de préparation parce qu'elle élimine toute confusion. On évitera naturellement l'emploi de la formule, chaque fois qu'il pourra en résulter un manque de clarté.

Exemples : Précipitation par  $\text{SH}_2$  — Traitement par  $\text{ClH}$  gazeux — Solution aqueuse ou alcoolique de  $\text{ClH}$  — Passage du gaz dans une solution de  $\text{OIK}$  (1).

2° Pour désigner les différents composés, on peut employer soit les noms rationnels, soit les noms usuels.

a) Dans le cas des noms rationnels, il n'est pas toujours nécessaire d'exprimer le rapport stœchiométrique dans le nom même, si l'on ne poursuit pas un but spécial, la formule permettant de reconnaître immédiatement la composition quantitative du corps.

Dans de nombreux cas, il est possible de condenser considérablement le nom rationnel en éliminant les désignations des valences, les nombres, etc., dont l'indication est inutile d'après les raisons citées. On peut donc ne pas indiquer la valence ou les rapport atomiques pour tous les composés dont les éléments présentent en général une valence constante.

Exemples :

Sulfate d'aluminium au lieu de : sulfate d'aluminium (III).

Chloroplatinate de potassium au lieu de hexachloroplatinate (IV) de potassium.

Cyanoferrate (II) de potassium au lieu de : hexacyanoferrate (II) de potassium.

Cyanoferrate (III) de potassium au lieu de : hexacyanoferrate (III) de potassium.

b) Dans le cas des noms usuels, il convient de distinguer entre :

aa) les noms usuels « corrects » et

bb) les noms usuels de formation incorrecte.

aa) Les noms usuels corrects sont ceux qui n'ont pas donné lieu à des essais d'interprétation scientifique et chimique fausse; ils

(1) En langue française, la désignation d'un corps par sa formule n'est recommandée que pour la description des préparations ou des techniques, où l'on recherche la brièveté et la clarté, et lorsque la formule est courte. Dans le langage et dans un texte descriptif de réduction soignée, l'emploi du nom est seul conseillé.

proviennent dans la plupart des cas de l'usage courant. Exemples : salpêtre, chaux caustique, soude caustique, prussiate jaune.

L'emploi de ces noms usuels est admissible.

bb) Les noms de formation incorrecte sont ceux qu'on a créés primitivement pour exprimer d'une certaine manière la composition ou la constitution du corps considéré, mais dont la nature ne correspond plus à nos connaissances actuelles et aux théories modernes.

Exemples : « Sulfate de magnésie », « carbonate de chaux », « nitrate de potasse », « acétate d'alumine ».

Ces noms sont usuels, mais faux du point de vue scientifique. Leur utilisation est donc inadmissible. Il devraient disparaître aussi bien de la littérature technique, que des brevets.

## B. COMPOSÉS BINAIRES.

### I. POSITION DES CONSTITUANTS DU COMPOSÉ DANS LE NOM ET DANS LA FORMULE.

Dans le cas des composés binaires, sels et autres corps hétéropolaires, le constituant électronégatif (s'il est reconnaissable d'après la nature du corps) doit être désigné le premier, tant dans le nom que dans la formule. Le nom du constituant électronégatif, affecté du suffixe-ure (et parfois abrégé), doit être suivi du mot « de », puis du nom du second constituant. Par exception, les composés binaires contenant de l'oxygène sont appelés « oxydes » et non « oxygénures ».

Exemples : chlorure de sodium, sulfure d'argent, hydrure de lithium (pour hydrogénure), phosphore de calcium (pour phosphore).

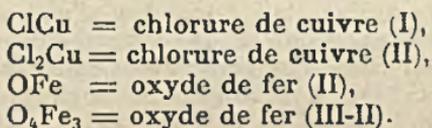
### II. CARACTÉRISATION DES PROPORTIONS DES CONSTITUANTS.

Pour caractériser les proportions des constituants dans les composés chimiques, on dispose de deux possibilités. On peut procéder :

- 1° par désignation de la valence ;
- 2° par indication de la composition stœchiométrique, ou d'après les données de la fonction chimique.

1° La désignation de la valence électrochimique dans les noms de composés doit être effectuée à l'aide de chiffres romains (entre parenthèses, d'après le système de Stock), écrits après le nom de l'élément auquel ils se rapportent :

Exemples :



L'ancien système de caractérisation de la valence à l'aide des terminaisons telles que o, i (ferro, ferri) s'est avéré irrationnel; il convient donc de l'éviter dans la littérature, aussi bien scientifique que technique.

Lorsqu'il est nécessaire d'indiquer la valence dans une formule ou à côté du symbole d'un élément, on écrira le chiffre romain correspondant en haut et à droite du symbole en question.

Exemples :

Composés de Fe<sup>II</sup>  
Sels de Cu<sup>I</sup>

2° Pour indiquer la composition stœchiométrique, on utilise des termes grecs (mono, di, tri, etc.), placés comme préfixes du nom du constituant correspondant, sans trait d'union. Ce mode d'indication de la proportion du constituant dans le composé, remplaçant la désignation de la valence, convient en premier lieu aux composés homéopolaires. Il est aussi utilisable dans les cas où la composition réelle s'écarte de celle qui résulte de la considération usuelle des valences, ainsi que lorsqu'on ne connaît pas la valence électrochimique. Le terme « mono » est toutefois, dans la plupart des cas, inutile. Le chiffre 8 est désigné par le préfixe octo-, le chiffre 9 par ennéa-. Les termes grecs désignant les nombres supérieurs à 12 doivent être remplacés par des chiffres arabes précédant le nom du constituant, sans trait d'union. Les fractions de molécules seront également désignées à l'aide de chiffres arabes; « 1/2 » peut aussi être exprimé par « hémi ».

On peut utiliser, particulièrement en langue française, la dénomination fonctionnelle courante, au lieu de la dénomination stœchiométrique.

Exemples :

	Dénomination stœchiométrique	Dénomination fonctionnelle courante
ON <sub>2</sub>	= (mon)oxyde diazotique	
ON	= oxyde d'azote	
O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	= trioxyde diazotique	anhydride azoteux
O <sub>2</sub> N	= dioxyde d'azote	
O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	= tétroxyde diazotique	
O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	= pentoxyde diazotique	anhydride azotique
FAg <sub>2</sub>	= fluorure diargentique	
Fe(CO) <sub>4</sub>	= fertétracarbonyle	
S <sub>2</sub> Fe	= disulfure de fer.	

La formule est préférable à des noms trop compliqués. Ainsi on évitera de dire : 13-mercure 12-sodique pour Hg<sub>13</sub>Na<sub>12</sub>, en utilisant dans des cas semblables la formule.

Certaines dénominations anciennes, comme « oxydule », pour des composés correspondant à des degrés d'oxydation inférieure, doivent disparaître. De plus, en langue allemande, il en est de même pour des expressions comme « Sulfür », « Cyanür »,

« Chlorür », qui pourraient prêter à confusion avec les mots français : sulfure, cyanure, chlorure.

### III. DÉSIGNATION DES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES (ALLIAGES).

Les conditions d'existence des composés intermétalliques ne correspondent pas aux lois présidant à la formation des composés stœchiométriques, les composés intermétalliques étant souvent considérés comme des phases à domaine d'homogénéité plus ou moins grand. Il n'existe jusqu'à présent aucun classement systématique clair se rapportant à cette catégorie de composés, en fonction des lois auxquelles ils obéissent. Il serait donc prématuré d'essayer de fixer la nomenclature des composés intermétalliques.

Il convient, pour cette raison, d'éviter, dans ce domaine, la formation de noms et de n'utiliser dans tous les cas que la formule, en indiquant, autant que possible, le nombre exact des atomes. Lorsque ce nombre ne peut pas être indiqué, ou s'il s'agit d'un composé intermétallique à domaine d'homogénéité relativement élevé, on peut utiliser une formule simplifiée caractérisant le composé d'une manière approchée. Pour ne pas confondre les composés intermétalliques en question avec des corps à composition stœchiométrique, il convient de caractériser les premiers par un trait tiré au-dessus de la formule, ce qui désignera des corps de composition variable.

Exemple : AuZn constitue, comme phase  $\beta$  du système Au-Zn, un composé intermétallique stable entre 41 et 58 atomes 0/0 Zn et dont les propriétés s'écartent de celles des constituants Au et Zn. On peut donc utiliser toutes les formules comprises entre  $\overline{\text{Au}_{59}\text{Zn}_{41}}$  et  $\overline{\text{Au}_{42}\text{Zn}_{58}}$  : il suffit d'écrire simplement  $\overline{\text{AuZn}}$ .

Les corps de composition non constante comme  $\overline{\text{AuZn}}$  sont appelés « composés non daltoniens », par opposition avec les « composés daltoniens », dont la composition est définie et constante.

Une étude systématique ultérieure des composés intermétalliques devra tenir compte également du domaine des cristaux mixtes et des structures internes.

### IV. CARACTÉRISATION DE LA MASSE, DE L'ISOTOPIE ET DE L'ÉTAT D'IONISATION, A L'AIDE DU SYMBOLE DE L'ÉLÉMENT.

Dans le cas des réactions nucléaires, la définition usuelle d'un élément par le symbole seul n'est plus suffisante ; il est nécessaire de la compléter par l'indication de la masse et du numéro atomique.

La place de l'indice droit inférieur, à côté du symbole, servant à la caractérisation du rapport stœchiométrique, et celle de l'indice droit supérieur étant destinée à indiquer l'état d'ionisation, on ne dispose, pour indiquer la masse et le numéro atomique, que des endroits correspondants placés à gauche du symbole.

On indiquera donc :

à droite, en bas,	à côté du symbole,	le nombre d'atomes ;
à droite, en haut,	— —	l'état d'ionisation ;
à gauche, en bas,	— —	le numéro atomique ;
à gauche, en haut	— —	la masse atomique.

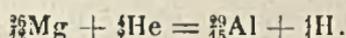
La définition complète du symbole d'un élément se présente donc comme suit :

masse atomique	état d'ionisation
<i>symbole de l'élément</i>	
numéro atomique	nombre des atomes.

Exemple :



Cette formule correspond à la molécule de chlore  $\text{Cl}_2$  ionisée normalement, formée d'atomes présentant le numéro d'ordre 17 et la masse 35. Une équation de réaction nucléaire s'écrirait donc comme suit :



#### V. DÉSIGNATION DES GROUPES.

Les composés halogénés doivent être désignés comme des « halogénures » (et non haloïdes ou halides) ; les éléments oxygène, soufre, sélénium et tellure sont des chalcogènes et leurs composés des chalcogénures.

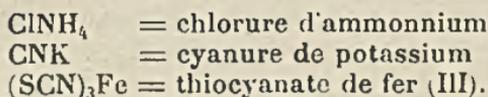
Les métaux alcalins ne doivent pas être nommés « alcalis », ni les métaux alcalino-terreux « terres alcalines », ces noms périmés se rapportant aux oxydes de ces métaux ; ils convient de les éviter dans le langage scientifique. On peut par contre utiliser les termes « alcalin » et « alcalino-terreux » dans les mots composés, à la place de : « métal alcalin » ou « métal alcalino-terreux ».

#### C. COMPOSÉS TERNAIRES, QUATERNAIRES, etc.

Les règles énumérées, élaborées pour des composés binaires, sont aussi valables pour des composés à plus de deux éléments.

Les radicaux désignés par des noms spéciaux doivent être considérés comme les constituants élémentaires du composé dans la composition duquel ils entrent.

Exemples :



Lorsque plusieurs constituants électropositifs sont liés à un constituant électronégatif, il convient (de même que dans le cas

des composés binaires) de nommer d'abord le constituant électro-négatif. D'autre part, lorsqu'un composé comporte plusieurs constituants électro-négatifs, il convient de les grouper, tant dans le nom que dans la formule, dans l'ordre des propriétés électro-négatives décroissantes.

Exemple :

SAsFe: sulfoarséniure de fer.

Lorsque le soufre occupe la place de l'oxygène dans un radical acide, on doit le désigner par thio-. Ainsi les combinaisons du radical SCN s'appelleront « thiocyanates » et non pas « sulfocyanates », « sulfocyanures » ou « thiocyanures ».

Pour des sels mixtes, on admettra des noms comme « fluochlorure de plomb », « chlorosulfure de plomb ».

On ne désignera pas les termes « silicoborates », etc., que les composés dans lesquels le silicium est remplacé par Al, Bo, etc.

Exemples :

L'orthose est un silicoaluminate  $(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8\text{K}$ .

Le triphane ou spodumène est un silicate d'aluminium et de lithium  $\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlLi}$ .

La muscovite est un silicoaluminate d'aluminium et de potassium  $(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{Al}_2\text{K} \cdot 2\text{OH}_2$ .

#### D. ACIDES OXYGENES.

Pour la plupart des acides oxgénés simples, il existe depuis fort longtemps des noms usuels qu'il ne serait ni rationnel, ni nécessaire de modifier. Il convient seulement de fixer la nomenclature pour une série de cas donnant lieu à des imprécisions, par suite de l'existence de désignations en partie inexacts.

Le tableau ci-dessous cite les principaux acide du soufre, de l'azote, du phosphore et du bore, et donne les noms à utiliser pour l'acide et pour ses sels.

Formule	Acide	Sels
<i>Acides et sels du soufre :</i>		
$\text{SO}_2\text{H}_2$	sulfoxylique	sulfoxylate
$\text{SO}_2\text{O}_2\text{H}_2$	dithioneux	dithionite
$\text{SO}_2\text{H}_2$	sulfureux	sulfite
$\text{S}_2\text{O}_2\text{H}_2$	thiosulfureux	thiosulfite
$\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$	pyrosulfureux	pyrosulfite
$\text{SO}_3\text{H}_2$	sulfurique	sulfate
$\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$	thiosulfurique	thiosulfate
$\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$	pyrosulfurique	pyrosulfate
$\text{SO}_3\text{H}_2$	peroxymonosulfurique	peroxymonosulfate
$\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$	dithionique	dithionate
$\text{S}_x\text{O}_6\text{H}_2$	polythionique	polythionate
( $x=3,4$ etc...)		
$\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$	peroxydisulfurique	peroxydisulfate

#### *Acides et sels de l'azote :*

$\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$	hyponitieux	hyponitrite
$\text{NO}_2\text{H}_2$	nitroxylique	nitroxylate
$\text{NO}_2\text{H}$	nitreux	nitrite
$\text{NO}_3\text{H}$	nitrique	nitrate
$\text{NO}_4\text{H}$	peroxynitrique	peroxynitrate

*Acides et sels du phosphore :*

$PO_2H_2$	hypophosphoreux	hypophosphite
$PO_3H_2$	phosphoreux	phosphite
$P_2O_5H_2$	pyrophosphoreux	pyrophosphite
$P_2O_6H_2$	hypophosphorique	hypophosphate
$PO_4H_2$	orthophosphorique	orthophosphate
$P_2O_5H_2$	pyrophosphorique	pyrophosphate
$PO_3H$	métaphosphorique	métaphosphate
$PO_3H_2$	peroxymonophosphorique	peroxymonophosphate
$P_2O_6H_2$	peroxydiphosphorique	peroxydiphosphate

*Acides et sels du bore :*

$BO_2H_2$	boreux	—
$B_2O_3H_2$	hypoborique	hypoborate
$BO_3H_2$	orthoborique	orthoborate
$BO_4H_2$	métaborique	métaborate
$B_4O_7H_2$	tétraborique	tétraborate

Pour les acides polyboriques et les polyborates, voir F. II.

Plusieurs points de ce tableau nécessitent une justification de la nomenclature fixée :

- 1°  $S_2O_4H_2$  = ac. dithioneux, et non hydrosulfureux ou hyposulfureux ; sels = dithionites.
- 2°  $S_2O_3H_2$  = ac. thiosulfurique et non hydrosulfureux ; sels = thiosulfates.
- 3°  $SO_5H_2$  = ac. peroxymonosulfurique et non persulfurique.
- 4°  $NO_2H_2$  = ac. nitroxylique et non hydronitreux ; sels = nitroxylates.
- 5°  $B_4O_7H_2$  = ac. tétraborique et non pyroborique ; sels = tétraborates.
- 6°  $PO_3H_2$  = ac. hypophosphorique ; sels = hypophosphates.

*Composés  $S_2O_4H_2$ ,  $S_2O_3H_2$ .* — Le nom d'acide hydrosulfureux avait été attribué autrefois au composé  $S_2O_4H_2$  parce que l'on croyait, avec SCHUTZENBERGER, que ses sels avaient pour formule :  $S_2O_4HR$ . A la suite des travaux de BERNTHSEN et BAZLEN, qui ont montré l'absence d'hydrogène, la formule aujourd'hui admise est  $S_2O_4R_2$ . Il en résulte que la dénomination classique de l'acide hydrosulfureux doit être modifiée. Il est en effet évident que le préfixe « hydro » qui, du reste, n'est pas recommandable dans ce sens comme abréviation de « hydrogène », ne peut être admis que pour des composés contenant de l'hydrogène.

D'autre part, BERNTHSEN et d'autres auteurs ont proposé, pour le même acide, le nom « hyposulfureux ». Cette abréviation serait cause de confusion tant que n'aura pas complètement disparu de la littérature le nom d'acide hyposulfureux pour celui d'acide thiosulfurique, et celui d'hyposulfite pour thiosulfate. Le qualificatif « hypo... eux » est en général réserve pour désigner un acide dans lequel l'élément principal est engagé dans une combinaison avec de l'oxygène, contenant moins d'oxygène que l'acide dont le nom se termine simplement par « eux ». Par exemple :

Acide hypochloreux $\text{ClOH}$	Acide chloreux $\text{Cl}_2\text{OH}$
Acide hyponitreux $\text{NOH}$	Acide nitreux $\text{NO}_2\text{H}$

Etant donné que dans l'acide de formule  $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$  le soufre est lié à une quantité d'oxygène plus faible que dans l'acide dithionique  $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$ , on a admis, conformément à la règle générale de dénomination des acides oxygénés, de désigner l'acide  $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$  sous le nom d'acide dithioneux. Ce terme ne comporte aucune indication sur la constitution du composé.

En ce qui concerne le corps de formule  $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ , habituellement appelé acide « hyposulfureux », il a été reconnu que sa constitution était la même que celle de l'acide sulfurique  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , dans lequel un atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre il doit donc être appelé « thiosulfurique », conformément à une règle générale, d'après laquelle le préfixe « thio » désigne un corps dans lequel le soufre remplace l'oxygène dans la formule d'un composé.

Enfin, les règles admises conduiraient à appelé acide « hyposulfureux » l'acide  $\text{SO}_3\text{H}_2$ . Mais, pour éviter toute ambiguïté, étant donné que ce terme a été employé jusqu'ici dans un sens précis, il a été décidé qu'il devait complètement disparaître. L'acide de formule  $\text{SO}_2\text{H}_2$  sera désigné sous le nom d'acide sulfoxylique.

*L'acide  $\text{SO}_5\text{H}_2$ .* — Il convient de distinguer entre les acides qui peuvent être regardés comme formés par substitution à partir du peroxyde lié :  $-\text{O}-\text{O}-$ , et d'autre part ceux qui dérivent d'un élément à un degré supérieur d'oxydation sans contenir d'oxygène peroxydique. La même distinction peut être faite entre les sels de ces deux catégories d'acides.

Pour les acides ne contenant pas d'oxygène peroxydique, ou pour leurs sels, tels que  $\text{ClO}_4\text{Na}$ ,  $\text{MnO}_4\text{K}$ , la désignation « peracides ou persels » est pleinement justifiée. Quant à ceux de la première catégorie, par exemple  $\text{S}_2\text{O}_8\text{R}_2$ ,  $\text{PO}_5\text{R}_3$ , ils ne doivent pas être confondus avec les persels proprement dits, et ils devront être désignés sous le nom de « peroxyels » ; les acides correspondants seront appelés « peroxyacides ».

Exemples :

$\text{SO}_5\text{H}_2$  = acide peroxymonosulfurique.

$\text{P}_2\text{O}_8\text{H}_4$  = acide peroxydiphosphorique.

$\text{BO}_3\text{NH}_4$  = peroxyborate d'ammonium.

De même, les oxydes analogues à  $\text{O}_2\text{H}_2$  doivent être désignés comme des peroxydes, et non des superoxydes ou des hyperoxydes.

*Acide  $\text{NO}_2\text{H}_2$ .* — L'acide  $\text{NO}_2\text{H}_2$ , qu'il est classique d'appeler hydronitreux, doit plutôt être nommé, par analogie avec l'acide sulfoxylique  $\text{SO}_2\text{H}_2$  : acide nitroxylique. En conséquence, le sel sodique  $\text{NO}_2\text{N}_2$ , obtenu par Zintl, est le nitroxylate de sodium.

*Acide  $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$ .* — Les termes : ortho, pyro et méta doivent en général être utilisés de manière que les acides ortho désignent les acides les plus hydroxylés, à l'état libre ou sous forme de sels ou de dérivés organiques.

Exemples :

$\text{BO}_3\text{H}_3$  = ac. orthoborique.  $\text{PO}_4\text{H}_3$  = ac. orthophosphorique.  
 $\text{CO}_3\text{H}_4$  = ac. orthocarbonique.  $\text{TeO}_6\text{H}_6$  = ac. orthotellurique.  
 $\text{SiO}_4\text{H}_4$  = ac. orthosilicique.  $\text{IO}_6\text{H}_5$  = ac. orthoperiodique.

Les acides pyro et méta dérivent des acides ortho par élimination graduelle d'eau. Les pyroacides sont ceux qui se forme à partir de 2 molécules de l'orthoacide par perte de 1 molécule d'eau. Exemples  $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5\text{H}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_4$ . Comme l'acide polyborique  $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$  : ( $= 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH}_2$ ) est moins riche en eau que l'acide métaborique  $\text{BO}_2\text{H}$  ( $= \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH}_2$ ), il conviendra, pour éviter une exception à la règle, de ne pas appeler l'acide  $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$  acide pyroborique. Il sera conforme à la règle de nomenclature des isopslyacides de l'appeler acide tétraborique (voir F. II).

*Acide  $\text{PO}_3\text{H}_2$ .* — Les sels des acides qui portent le préfixe « hypo » doivent être désignés comme des hypo composés. Les sels de l'acide hypophosphorique seront ainsi des hypophosphates.

*Remplacement d'un O par un S.* — Les acides dérivés d'acides oxygénés en remplaçant des atomes d'oxygène par des atomes de soufre, sont désignés sous le nom de thioacides, et leurs sels sous le nom de thiosels. Exemples :

$\text{CS}_3\text{H}_2$  = acide trithiocarbonique.

$\text{SbS}_4\text{Na}_3$  = tétrathioantimoniate trisodique (en abrégeant : thioantimoniate sodique).

*Groupe  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ .* — Lorsqu'on constate que l'ion hydrogène se trouve (en solution aqueuse ou dans un composé) sous forme de  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ , il convient de le désigner comme un ion hydronium (et non hydroxonium).

## E. SELS.

### I. GÉNÉRALITÉS.

Les sels doivent être nommés d'une manière générale de sorte que le nom du métal ou du radical électropositif suive le nom du métalloïde ou du radical acide auquel on a rattaché la terminaison « ite », « ate » ou « ure ». Le mot « de » sépare les termes.

Exemple :

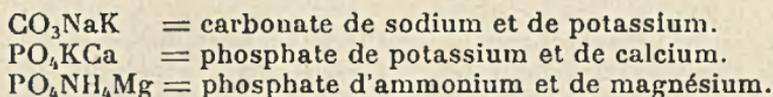
Nitrate d'argent — Sulfate de magnésium — Carbonate de calcium.  
 Nitrite de sodium — Sulfure de fer — Cyanure de potassium.

Il est inadmissible de dire :

Sulfate de magnésie au lieu de sulfate de magnésium ; carbonate de chaux au lieu de carbonate de calcium ; nitrate d'oxyde d'argent au lieu de nitrate d'argent ; sulfate de sesquioxyde de fer au lieu de sulfate de fer (III).

Les sels mixtes obéissent aux règles énoncées en C.

Exemples :



Les sels de composés azotés pouvant être considérés comme des composés « coordonnés », tels que le chlorure d'ammonium, doivent être désignés comme composés de -onium ou de -inium.

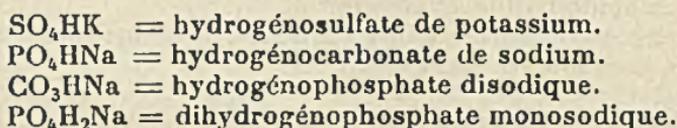
Exemples :

Chlorure de tétraméthylammonium — Dichlorure d'hydrazinium  
— Chlorure de pyridinium.

Si l'on considère, par contre, les composés azotés comme des produits d'addition, il convient de leur appliquer les règles conçues pour ceux-ci (voir plus loin F. V.).

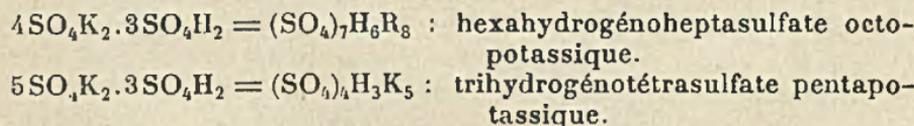
## II. SELS ACIDES (HYDROGÉNOSELS).

On forme les noms rationnels pour les sels acides en utilisant le terme « hydrogéné » qui désigne les atomes d'hydrogène présents dans la molécule. Ce terme vient en préfixe sur le nom qui désigne le radical de l'acide.



Dans les cas compliqués on se servira de la formule.

Exemples :



Lorsqu'il s'agit de souligner le type du composé plutôt que la composition, on peut utiliser également les termes : sels acides (simples, biacides, etc.), ainsi que sels primaires, secondaires, tertiaires, etc.

La désignation d'après le rapport acide-base par « bi » ne s'accorde pas avec les principes de la nomenclature rationnelle; il est donc faux d'écrire: bicarbonate, bisulfate, bisulfite.

## III. SELS BASIQUES.

Les sels basiques, à groupes hydroxyliques identifiables, pouvant être considérés comme produits d'addition des hydroxydes avec des sels neutres, doivent être désignés comme des hydroxy-sels ».

Exemple :

(OH)ClCd = hydroxychlorure de cadmium.

Pour les groupes hydroxyliques faisant partie de complexes, il convient de se servir de la nomenclature de WERNER qui désigne ces groupes en les appelant groupes hydroxo-ou -ol.

Les sels basiques dans lesquels le métal est lié à la fois à des restes acides et à des atomes d'oxygène doivent être classés comme des oxysels. S'ils comportent des radicaux à noms spéciaux, on peut utiliser également des expressions dérivées de ces derniers.

Exemples :

OClBi = oxychlorure de bismuth ou Cl(BiO), chlorure de bismuthyle.

O<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>U = dioxydinitrate d'uranium (VI) ou (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>), nitrate d'uranyle.

Les atomes d'oxygène faisant partie d'un complexe sont soumis à la nomenclature de WERNER; ils constituent des oxoatomes.

## F. COMPOSÉS SUPERIEURS.

### I. COMPOSÉS COMPLEXES (COORDONNÉS). GÉNÉRALITÉS.

La nomenclature créée par A. WERNER reste valable pour ces composés. Sa valeur réside dans le fait qu'elle englobe tout leur domaine. Seul le mode de désignation de la valence subit une modification. Pour que celui-ci soit uniforme, aussi bien pour les composés simples que pour les composés coordonnés, il convient d'étendre à ces derniers le principe de Stock adopté pour les premiers.

Dans le cas des cations complexes, de même que pour les composés non complexes, on ajoute le chiffre romain exprimant la valence et placé, entre parenthèses, après le nom de l'élément auquel il se rapporte.

Exemples :

Cl<sub>3</sub>[Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] = chlorure d'hexaquochrome (III).

X[Cr<sub>3</sub>Ac<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>] = sel d'hexacétatodihydroxotrichrome (III).

Dans le cas des anions complexes des acides, on procède de la même manière.

Exemples :

[PtCl<sub>6</sub>]H<sub>2</sub> = acide hexachloroplatinique (IV).

[Fe(CN)<sub>6</sub>]H<sub>4</sub> = acide hexacyanoferrique (II).

Pour des anions complexes des sels, on fait suivre le nom du complexe, comportant la terminaison « ate », du chiffre entre

parenthèses exprimant la valence de l'atome central dudit complexes.

Exemples :

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$  = hexacyanoferrate (II) de potassium.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$  = hexacyanoferrate (III) de potassium.

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$  = hexanitrocobaltate (III) de potassium.

$[\text{Au}(\text{OH})_4]\text{K}$  = tétrahydroxyaurate (III) de potassium.

Dans le cas des complexes non ionisables, il n'est pas nécessaire d'indiquer la valence de l'atome central. S'il s'agit de la souligner on procédera comme pour des cations complexes (voir plus haut).

L'indication de la valence n'est pas indispensable, lorsque le nombre des atomes ou des groupes ionigènes est donné par le nom du composé.

Exemples :

$\text{Cl}_3[\text{OH}_2]\text{Cr}$  = trichlorure d'exaquochrome.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$  = hexacyanoferrate tétrapotassique.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$  = hexacyanoferrate tripotassique.

Ce mode d'indication n'est toutefois recommandé que lorsque la valence électrochimique de l'atome central n'est pas connue ou est incertaine, comme par exemple dans les composés contenant ON dans le complexe.

*Classement des radicaux.* — Parmi les radicaux faisant partie du complexe en liaison coordonnée, il convient de désigner dans le nom en premier lieu les restes *acido*: chloro (Cl), cyano (CN), cyanato (NCO), thiocyanato (NCS), sulfato ( $\text{SO}_4$ ), nitro ( $\text{NO}_2$ ), nitrito (ONO), oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4$ ) et hydroxo (OH). Viennent ensuite les radicaux à valence nulle: aquo ( $\text{OH}_2$ ), les amines substituées:  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]$  et enfin les amines:  $[\text{NH}_3]$ .

## II. ISOPOLYACIDES ET LEURS SELS.

On désigne par isopolyacides, dans le sens le plus large, les acides formés par la réunion de deux ou plusieurs molécules d'un même acide, avec élimination d'eau. Considérés sous cet angle, les pyro- et métaacides, formés à partir de l'orthoacide avec élimination d'eau, font également partie de ce groupe.

Bien que, concernant les polyacides, la règle consistant à remplacer, dans les cas compliqués, le nom du composé par la formule, soit particulièrement indiquée, il est d'autre part nécessaire de disposer d'une nomenclature rationnelle, au moins pour désigner les groupes de composés.

Parmi les principaux représentant du groupe des isopolyacides, il convient de citer les acides boriques, siliciques, molybdiques, tungstiques et vanadiques, qui serviront d'exemples de l'application des règles.

Sans nous préoccuper de la question de la constitution de ces composés (question incomplètement résolue à ce jour), nous proposons de traduire la formule brute par le rapport acide-base, ce qui permettrait de définir les composés de cette catégorie d'une manière claire, nette et systématique. La définition par le rapport base-acide a d'ailleurs été utilisée dans la description des polyacides et de leurs sels, dans le « Handbuch des anorganischen Chemie », de GMELIN; elle a permis dans tous les cas un classement juste et indiscutable, même des composés les plus compliqués.

Pour la formation des noms, on peut procéder de deux manières :

1° La composition est donnée en ajoutant dans l'expression qui permet de dénommer le corps, un préfixe grec (mono, di, etc.), indiquant le nombre des atomes du métalloïde principal de l'anhydride d'une part, du métal d'autre part. (Voir B. II. 2° p. 816.)

2° On traduit la formule la plus simple, exprimant la composition analytique du composé, par le rapport : molécules d'anhydride d'acide/molécules de base anhydre. On désigne le nombre des constituants anhydrides d'acide et basiques dans le nom par des termes grecs. Le rapport « anhydride d'acide/base » est exprimé après le nom par une fraction en chiffres arabes placée entre parenthèses.

Dans les deux cas, le constituant acide doit être nommé avant le constituant basique (en langue française). Les atomes d'hydrogène de l'acide doivent être traduits par « hydrogéné »; ils seront toujours mentionnés dans le nom (même lorsqu'il s'agit de l'acide libre).

#### NOTATION D'APRÈS LE RAPPORT ACIDE-BASE.

Formules brutes. Notation unitaire.	Noms avec préfixes grecs	Formules brutes. Notation dualistique.	Noms d'après le rapport	Noms courants actuels
$\text{BO}_3\text{Na}_3$	(Mono)borate trisodique (1)	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ONa}_2$	Borate de sodium (1 : 3)	Orthoborate
$\text{B}_2\text{O}_5\text{Na}_2$	Diborate tétrasodique	$\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{ONa}_2$	Borate de sodium (1 : 2)	Pyroborate
$\text{BO}_2\text{Na}$	(Mono)borate de (mono)sodium (2)	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Borate de sodium (1 : 1)	Métaborate Monoborate
$\text{B}_2\text{O}_4\text{Na}_2$	Tétraborate disodique	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Borate de sodium (2 : 1)	Tétraborate Pyroborate
$\text{B}_3\text{O}_6\text{Na}$	Triborate de sodium (3)	$3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Borate de sodium (3 : 1)	Hexaborate Triborate
$\text{B}_4\text{O}_9\text{Na}_2$	Octoborate disodique	$4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Borate de sodium (4 : 1)	Octoborate Tétraborate
$\text{B}_5\text{O}_{12}\text{Na}$	Pentaborate de sodium (4)	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Borate de sodium (5 : 1)	Décaborate Pentaborate
$\text{B}_{11}\text{O}_{30}\text{Na}_2$	Dodécaborate disodique	$6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Borate de sodium (6 : 1)	Dodécaborate Hexaborate

#### Silicates :

$\text{SiO}_2\text{Na}_2$	(Mono)silicate tétrasodique	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ONa}_2$	Silicate de sodium (1 : 2)	Orthosilicate
$\text{Si}_2\text{O}_7\text{Na}_6$	Disilicate hexasodique	$2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{ONa}_2$	Silicate de sodium (2 : 3)	Pyrosilicate
$\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{Na}_4$	Trisilicate Octasodique	$3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{ONa}_2$	Silicate de sodium (3 : 4)	Pyrosilicate

*Silicates (suite)*

$\text{SiO}_2\text{Na}_2$	Monosilicate disodique	$\text{SiO}_2 \cdot \text{ONa}_2$	Silicate de sodium (1 : 1)	Métasilicate
$\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{Na}_6$	Tétrasilicate hexasodique	$4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{ONa}_2$	Silicate de sodium (4 : 3)	Métasilicate
$\text{Si}_3\text{O}_8\text{Na}_4$	Trisilicate tétrasodique	$3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ONa}_2$	Silicate de sodium (3 : 2)	Métasilicate
$\text{Si}_2\text{O}_7\text{Na}_4$	Trisilicate disodique	$3\text{SiO}_2 \cdot \text{ONa}_2$	Silicate de sodium (3 : 1)	Métasilicate

*Molybdates :*

$\text{MoO}_3\text{Na}_2$	Monomolybdate disodique	$\text{MoO}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Molybdate de sodium (1 : 1)	Molybdate normal
$\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_4$	Dimolybdate disodique	$2\text{MoO}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Molybdate de sodium (2 : 1)	Dimolybdate
$\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}\text{Na}_{18}$	Dodécamolybdate décadosique	$12\text{MoO}_3 \cdot 5\text{ONa}_2$	Molybdate de sodium (12:5)	Paramolybdate
$\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{Na}_2$	Trimolybdate disodique	$3\text{MoO}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Molybdate de sodium (3 : 1)	Trimolybdate
$\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{Na}_2$	Tétramolybdate disodique	$4\text{MoO}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Molybdate de sodium (4 : 1)	Tétramolybdate

et ainsi de suite jusqu'à  $16\text{MoO}_3 \cdot \text{ONa}_2$ .

*Tungstates :*

$\text{WO}_3\text{Na}_2$	Monotungstate disodique	$\text{WO}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Tungstate de sodium (1 : 1)	Tungstate normal
$\text{W}_3\text{O}_{11}\text{Na}_4$	Tritungstate tétrasodique	$3\text{WO}_3 \cdot 2\text{ONa}_2$	Tungstate de sodium (3 : 2)	Tungstate
$\text{W}_2\text{O}_7\text{Na}_2$	Ditungstate disodique	$2\text{WO}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Tungstate de sodium (2 : 1)	Ditungstate
$\text{W}_{12}\text{O}_{41}\text{Na}_{10}$	Dodécitungstate décadosique	$12\text{WO}_3 \cdot 5\text{ONa}_2$	Tungstate de sodium (12:5)	Paratungstate
$\text{W}_3\text{O}_{10}\text{Na}_2$	Tritungstate disodique	$3\text{WO}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Tungstate de sodium (3 : 1)	Tritungstate
$\text{W}_4\text{O}_{13}\text{Na}_2$	Tétritungstate disodique	$4\text{WO}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Tungstate de sodium (4 : 1)	Tétritungstate Métatungstate hydraté

etc...

$\text{W}_8\text{O}_{23}\text{Na}_2$	Octotungstate	$8\text{WO}_3 \cdot \text{ONa}_2$	Tungstate de sodium (8 : 1)	Octotungstate
--------------------------------------	---------------	-----------------------------------	-----------------------------	---------------

*Vanadates :*

$\text{VO}_2\text{Na}_3$	Monovanadate trisodique	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{ONa}_2$	Vanadate de sodium (1 : 3)	Orthovanadate normal
$\text{V}_2\text{O}_7\text{Na}_4$	Divanadate tétrasodique	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{ONa}_2$	Vanadate de sodium (1 : 2)	Pyrovanadate
$\text{VO}_2\text{Na}$	Monovanadate sodique	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{ONa}_2$	Vanadate de sodium (1 : 1)	Métavanadate
$\text{V}_4\text{O}_{11}\text{Na}_2$	Tétravanadate disodique	$2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{ONa}_2$	Vanadate de sodium (2 : 1)	Tétravanadate
$\text{V}_3\text{O}_8\text{Na}$	Trivanadate sodique	$3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{ONa}_2$	Vanadate de sodium (3 : 1)	Hexavanadate

(1) On peut écrire aussi  $\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  Diborate hexasodique.

(2) — — —  $\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  Diborate disodique.

(3) — — —  $\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Na}_2$  Hexaborate disodique.

(4) — — —  $\text{B}_{10}\text{O}_{15}\text{Na}_2$  Décaborate disodique.

Dans les cas compliqués ne permettant pas une telle interprétation de la formule, il est le plus rationnel de se servir exclusivement de celle-ci.

Exemple :

$\text{V}_5\text{O}_{16}\text{H}_2\text{Ba}_2(\text{VO}_2) =$  Dihydrogénépentavanadate dibarytique et de vanadyle.

On groupera en conséquence les composés des tungstates avec bases organiques dans la catégorie des « tungstates + bases organiques ». Celle-ci comporte des sous-groupes tels que les tungstates d'ammonium et de méthyle, les tungstates d'ammonium et de propyle, etc., suivis de composés désignés simplement par leur formule, la formation d'un nom étant souvent difficile et ne conduisant qu'à une confusion.

### III. HÉTÉROPOLYACIDES ET LEURS SELS.

Les formules des hétéropolyacides ou de leurs sels seront formées de la même manière que celles des isopolyacides, par le rapport acide-base, en utilisant à cet effet la formule la plus simple exprimant la composition analytique.

On décompose en conséquence la formule :

pour l'acide : oxyde du métalloïde — oxyde du métal — eau ;

pour le sel : oxyde du métalloïde — oxyde du métal — oxyde basique.

Le nombre des atomes des deux éléments formant l'acide, résultant de cette formule la plus simple, est traduit dans le nom par des chiffres arabes. Le nom ainsi obtenu n'aura de valeur que pour faciliter le classement en groupes ; pour plus de précision on se servira, autant que possible de la formule.

#### Exemples :

$PO_4 \cdot 12 MoO_3 \cdot K_3$	$P_2O_5 \cdot 24 MoO_3 \cdot 30 K_3$	= phospho-12-molybdate tripotassique ou : 12 molybdato-phosphate tripotassique.
$PO_4 \cdot 12 WO_3 \cdot K_3$	$P_2O_5 \cdot 24 WO_3 \cdot 30 K_3$	= phospho-12-tungstate tripotassique ou : 24 tungstatophosphate tripotassique.
$2PO_4 \cdot 17 WO_3 \cdot K_{10}$	$P_2O_5 \cdot 17 WO_3 \cdot 50 K_3$	= diphospho-17-tungstate décapotassique ou : 17 tungstodiphosphate décapotassique.
$SiO_2 \cdot 12 WO_3 \cdot K_8$	$SiO_2 \cdot 12 WO_3 \cdot 10 K_3$	= silico-12-tungstate octopotassique ou : 12 tungstosilicate octopotassique.
$BO_3 \cdot 12 WO_3 \cdot K^5$	$B_2O_3 \cdot 24 WO_3 \cdot 50 K_3$	= bore-12-tungstate pentapotassique ou : 12 tungstoborate pentapotassique.

### IV. SELS DOUBLES.

Les noms des sels doubles se forment à partir des noms des sels simples qu'ils comprennent. L'ordre des cations y est donné suivant leur nature électropositive décroissante. Les constituants communs des sels ne doivent être nommés qu'une seule fois.

#### Exemples :

$ClK \cdot SO_4Mg$	= chlorure de potassium et de magnésium.
$SO_4Na_2 \cdot SO_4Ca$	= sulfate de sodium et de calcium.
$Cl_2Ca \cdot Al_2O_3 \cdot 3OCa \cdot 10OH_2$	= chloroaluminate de calcium.
$ClK \cdot Cl_2Mg$	= chlorosulfate de potassium et de magnésium.

Dans les troisième et quatrième exemples, on a formé un mot composé.

## V. HYDRATES, AMMONIACATES ET AUTRES COMPOSÉS D'ADDITION.

Pour les composés qui contiennent des molécules  $\text{OH}_2$ ,  $\text{O}_2\text{H}_2$  ou  $\text{NH}_3$ , on les désignera respectivement par les termes suivants : hydrates, peroxydrates (et non perhydrates), et ammoniacates. Pour indiquer le nombre des molécules qui interviennent, on utilisera soit le chiffre grec, soit le chiffre arabe. Sur la façon de de l'écrire, voir (A. II.).

Dans les noms particuliers de ces composés d'addition,  $\text{OH}_2$  pourra aussi être désigné sous celui de peroxyde d'hydrogène.

Exemples :

$\text{O}_2\text{Ba} \cdot \text{O}_2\text{H}_2$  = peroxyhydrate de peroxyde de baryum.

$\text{Cl}_3\text{Ca} \cdot 6\text{OH}_2$  = hexahydrate de chlorure de calcium.

$\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 4\text{OH}_2$  = tétrahydrate de chlorure de calcium.

$\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 2\text{OH}_2$  = dihydrate de chlorure de calcium.

$\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot \text{OH}_2$  = monohydrate de chlorure de calcium.

Le nom commun à tout le groupe est : hydrates de chlorure de calcium.

$\text{O}_2\text{HNa} \cdot \text{O}_2\text{H}_2$  = peroxyhydrate d'hydrogénoperoxyde de sodium.

$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot x\text{NH}_3$  = ammoniacate de chlorure d'aluminium.

Lorsque les molécules en question seront engagées dans des complexes, on les désignera par les termes aquo-, peroxydrato-, amino-, (Voir F. I.)

Exemples :

$\text{Cl}_3[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$  = chlorure d'hexamminochrome (III).

$\text{Cl}_3[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$  = chlorure d'hexaquochrome (III).

$\text{Cl}[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{OH}_2$  = dihydrate de chlorure de dichlorotétraquo-chrome (III).

*Autres composés d'addition.* — Les composés formés par addition de  $\text{Cl}_3\text{P}$ ,  $\text{ClNO}$ ,  $\text{SH}_2$ , etc., ne seront pas désignés par des noms, mais plutôt par leurs formules. Dans certains cas, on peut faire usage de locutions :

Exemples :

$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{ClNO}$  = composé de chlorure d'aluminium et de chlorure de nitrosyle.

$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{SH}_2$  = composé de chlorure d'aluminium et de sulfure d'hydrogène.

$\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  = composé de chlorure d'aluminium et d'alcool.

On peut utiliser des locutions de ce type (composés de chlorure d'aluminium, avec des composés oxygénés de l'azote, avec des composés sulfurés, avec des composés organiques, etc.) dans une nomenclature systématique pour désigner les familles de composés.

# CINQUIÈME RAPPORT DE LA COMMISSION DES ATOMES DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

*Président* : F. W. ASTON.

*Membres* : N. BOHR, O. HAHN, W. D. HARKINS, F. JOLIOT,  
R. S. MULLIKEN, M. L. OLIPHANT.

---

Les modifications suivantes de la table sont recommandées :

Le symbole (M) pour le nombre de masse est remplacé par le symbole (A), conformément à l'usage général.

**Lithium.** — Le chiffre 7.9 pour l'abondance relative de  ${}^6\text{Li}$  est probablement trop élevé, en raison de l'incertitude de la correction pour l'effet isotopique dans l'évaporation libre. Une valeur inférieure 7.5 est préconisée, en accord avec les mesures de HOFF LU (1).

**Carbone.** — Les recherches très complètes effectuées par NIER et GULBRANSEN (2) montrent que l'abondance relative de  ${}^{13}\text{C}$  varie de façon appréciable dans la nature. La valeur moyenne 1.1 est maintenant recommandée, ce qui est tout à fait conforme au travail antérieur de BROSI et HARKINS (3).

**Chrome et Fer.** — On recommande les chiffres d'abondance relative des isotopes, calculés d'après les travaux de NIER (4).

**Molybdène.** — On dispose à présent, grâce au travail de MATTAUCH et LICHTBLAU, de résultats photométriques plus précis (5).

**Europlum.** — Le travail de LICHTBLAU avec des plaques améliorées indique que le plus lourd des deux isotopes de cet élément est légèrement plus abondant (6).

**Celtium.** — Un nouvel isotope rare a été découvert par DEMPSTER et son abondance est estimée à 0.3 pour cent (7).

**Uranium.** — Les mesures de NIER indiquent la présence du troisième isotope 234 (U II) et fournissent des chiffres précis pour l'abondance des deux autres (8).

(1) HOFF LU, *Phys. Rev.*, 1938, 53, 845.

(2) A. O. NIER et E. A. GULBRANSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 697.

(3) H. R. BROSI et W. D. HARKINS, *Phys. Rev.*, 1937, 52, 472.

(4) A. O. NIER, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 1143.

(5) J. MATTAUCH et H. LICHTBLAU, *Z. Phys. Chem.*, 1939, B 42, 288.

(6) H. LICHTBLAU, *Naturwiss.*, 1939, 27, 260.

(7) A. J. DEMPSTER, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 794.

(8) A. O. NIER, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 150.

TABLE INTERNATIONALE DES ISOTOPES STABLES  
POUR 1940.

(Les chiffres en italique proviennent de mesures grossières ou indirectes, entre parenthèses ils sont douteux. w = isotope de faible abondance et indéterminée).

Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)	Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)
H	1	1	99,98	Ca	20	40	96,97
D		2	0,02			42	0,64
He	2	4	100			43	0,145
Li	3	6	7,5			44	2,06
		7	92,5			46	0,0033
Cl	4	9	100			48	0,185
B	5	10	20	Sc	21	45	100
		11	80	Ti	22	46	7,94
C	6	12	98,9			47	7,75
		13	1,1			48	73,45
N	7	14	99,62			49	5,52
		15	0,38			50	5,34
O	8	16	99,76	V	23	51	100
		17	0,04	Cr	24	50	4,49
		18	0,020			52	83,78
F	9	19	100			53	9,43
Ne	10	20	90,00			54	2,30
		21	0,27	Mn	25	55	100
		22	9,73	Fe	26	54	6,0
Na	11	23	100			56	91,6
Mg	12	24	77,4			57	2,1
		25	11,5			58	0,28
		26	11,1	Co	27	57	0,2
Al	13	27	100			59	99,8
Si	14	28	89,6	Ni	28	58	66,4
		29	6,2			60	26,7
		30	4,2			61	1,6
P	15	31	100			62	3,7
S	16	32	95,1			64	1,6
		33	0,74	Cu	29	63	68
		34	4,2			65	32
		(36)	(0,016)	Zn	30	64	50,9
Cl	16	35	75,4			66	27,3
		37	24,6			67	3,9
A	18	36	0,31			68	17,4
		38	0,06			70	0,3
		40	99,63	Ga	31	69	61,2
K	19	39	93,4			71	35,8
		40	0,04	Ge	32	70	21,2
		41	6,6			72	27,3
						73	7,9
						74	37,1
						76	6,5
				As	33	75	100

Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)	Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)
Se	34	74	0,9	In	49	113	4,5
		76	9,5			115	95,5
		77	8,3	Sn	50	112	1,1
		78	24,0			114	0,8
		80	48,0			115	0,4
82	9,3	116	15,5				
			117			9,1	
Br	35	79	50,6	118	22,5		
		81	49,4	119	9,8		
Kr	36	78	0,35	120	28,5		
		80	2,01	122	5,5		
		82	11,53	124	6,8		
		83	11,53	Sb	51	121	56
		84	57,11			123	44
86	17,47	Te	52	120	w		
				122	2,9		
Rb	37	85	72,8	123	1,6		
		87	27,2	124	4,5		
Sr	38	84	0,56	125	6,0		
		86	9,86	126	19,0		
		87	7,02	128	32,8		
		88	82,56	130	33,1		
Y	39	89	100	I	53	127	100
Zr	40	90	48			Xe	54
		91	11,5	126	0,088		
		92	22	128	1,90		
		94	17	129	26,23		
		96	1,5	130	4,07		
Nb	41	93	100	131	21,17		
				132	26,96		
Mo	42	92	15,5	134	10,54		
		94	8,7	136	8,95		
		95	16,3	Cs	55	133	100
		96	16,8			Ba	56
		97	8,7	132	0,097		
		98	25,4	134	2,42		
100	8,6	135	6,6				
		136	7,8				
Ru	44	96	5	137	11,3		
		(98)		138	71,7		
		99	12	La	57	139	100
		100	14			Ce	58
		101	22	138	w		
		102	30	140	89		
104	17	142	11				
Rh	45	101	0,1	Pr	59	141	100
		103	99,9			Nd	60
Pd	46	102	0,8	143	13,0		
		104	9,3	144	22,6		
		105	22,6	145	9,2		
		106	27,2	146	16,5		
		109	26,8	148	6,8		
		110	13,5	150	5,95		
Ag	47	107	82,5	Sm	62	144	3
		109	47,5			147	17
Cd	48	106	1,4			148	14
		108	1,0			149	15
		110	12,8			150	5
		111	13,0	152	26		
		112	24,2	154	20		
		113	12,3				
		114	28,0				
116	7,3						

Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)	Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)				
Eu	63	151	49,1	W	74	180	0,2				
		153	50,9			182	22,6				
Gd	64	152	0,2			183	17,3				
		154	1,5			184	30,1				
		155	21			186	29,8				
		158	22	Re	75	185	38,2				
		157	17			187	61,8				
Tb	65	158	22	Os	76	184	0,018				
		160	18			186	1,58				
		Dy	66			158	100	187	1,64		
						160	0,01	188	13,3		
161	1,5	189	18,2								
162	24	190	26,4								
163	24	192	40,9								
164	28	Ir	77	191	38,5						
Ho	67			165	100	193	61,5				
		Er	68	162	0,25	Pt	78	192	0,8		
				164	2			194	30,2		
				166	35			195	35,3		
				167	24			196	26,6		
168	29			198	7,2						
170	10	Au	79	197	100						
Tu	69			169	100	Hg	80	196	0,15		
				170	2			198	10,11		
				171	9			199	17,03		
				172	23			200	23,26		
		173	17	201	13,17						
Yb	70	174	37	202	29,58						
		176	12	204	6,72						
		Lu	71	175	97,5	Tl	81	203	29,1		
				176	2,5			205	70,9		
				Cl	72			174	0,3	Pb	82
176	5							206	23,5		
177	19							207	22,7		
178	28	208	52,3								
179	18	Bi	83			209	100				
180	30			Th	90	232	(100)				
Ta	73					181	100	U	92	234	0,006
						235	0,71				
						238	99,28				

# DIXIÈME RAPPORT

## DE LA COMMISSION DES POIDS ATOMIQUES DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

par G. P. BAXTER (Président), M. GUICHARD, O. HÖNIGSCHMID  
et R. WHITLAW-GRAY.

Le présent rapport du Comité comprend la période de douze mois allant du 30 septembre 1938 au 30 septembre 1939 (1).

Trois changements ont été adoptés dans la table des poids atomiques.

L'hydrogène passe de	1,0081 à	1,0080.
Le fer passe de	55,84 à	55,85.
Le lutécium passe de	175,00 à	174,99.

**Hydrogène.** — Un certain nombre de recherches sur le rapport  $^1\text{H}/^2\text{H}$  dans certaines eaux naturelles, effectuées au cours des quatre dernières années, ont donné des valeurs plus élevées que 5000, chiffre qui avait été utilisé lors de l'évaluation du poids atomique de l'hydrogène pour la table (voir le huitième rapport de ce comité).

JOHNSTON, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1935, <b>57</b> , 484	5900
TRONSTAD, NORDHAGEN et BRUN, <i>Nature</i> , 1935, <b>136</b> , 515	5840
HALL et JONES, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1936, <b>58</b> , 1915	6550
GABBARD et DOLE, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1937, <b>59</b> , 181	7020
MORITA et TITANI, <i>Bull. Chem. Soc. Japan</i> , 1938, <b>13</b> , 419	6320
TRONSTAD et BRUN, <i>Trans. Faraday Soc.</i> , 1938, <b>34</b> , 766	5400
VOSKUYL, Thèse, <i>Harvard University</i> , 1938	6700
SWARTOUT et DOLE, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1939, <b>61</b> , 2025	6700
SWARTOUT et DOLE, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1939, <b>61</b> , 2025	6880

Comme avec  $^1\text{H} = 1,00785$  (à l'échelle chimique) et  $^1\text{H}/^2\text{H} = 6000$ , le poids atomique de l'hydrogène des eaux naturelles devient 1,0080, cette valeur a été adoptée pour la table, bien que la nature de l'hydrogène puisse être, dans tout composé, sujette à une légère incertitude.

(1) Les auteurs de mémoires concernant les poids atomiques sont priés d'envoyer aussitôt que possible des tirages à part à chacun des quatre membres du Comité: le Professeur G. P. BAXTER, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.; le Professeur M. GUICHARD, Faculté des Sciences, 1. rue Victor-Cousin, Paris (5<sup>e</sup>), France; le Professeur O. HÖNIGSCHMID, Sophienstrasse 9/2, Munich, Allemagne; le Professeur R. WHITLAW-GRAY, University of Leeds, Leeds, Angleterre.

**Chlore.** — HÖNIGSCHMID et HIRSCHBOLD-WITTNER (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 222) ont déterminé le poids atomique du chlore sur des échantillons de gaz chlorhydrique soumis à une séparation isotopique par CLAUSIUS et DICKEL au moyen de la méthode de diffusion thermique. Des quantités pesées d'argent étaient précipitées par un excès d'acide, et le chlorure d'argent était recueilli et pesé; les poids sont rapportés au vide.

Poids de Ag	Poids de ClAg	ClAg : Ag	Poids atomique de Cl
-------------	---------------	-----------	----------------------

*Fractions lourdes.*

0,59164	0,78666	1,32963	35,560
0,48005	0,64450	1,34257	36,956

*Fractions légères.*

0,73019	0,96925	1,32739	35,310
0,61237	0,81188	1,32580	35,147
0,58001	0,76830	1,32463	35,021
0,57969	0,76765	1,32428	34,979

Si les poids isotopiques des deux principaux isotopes du chlore sont respectivement 36,968 et 34,971, à l'échelle chimique, il semble que la séparation ait été pratiquement complète.

**Fer.** — HÖNIGSCHMID et LIANG (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 361) ont comparé le bromure ferreux à l'argent et au bromure d'argent. Une solution de sel de Mohr était séparée des métaux lourds par l'hydrogène sulfuré. Après oxydation, l'hydroxyde ferrique était précipité trois fois à partir d'une solution acide; le troisième précipité était dissous dans l'acide sulfurique; la solution était réduite électrolytiquement, et le sulfate ferreux ainsi obtenu recueilli par cristallisation. On procédait ensuite à la précipitation du fer métallique à partir d'une solution dans l'oxalate d'ammonium, puis le dépôt métallique était dissous dans l'acide nitrique. Le carbone était alors séparé par filtration, et la solution de nitrate ferrique évaporée jusqu'à cristallisation. L'oxyde obtenu par décomposition thermique était réduit par l'hydrogène (échantillon I). L'examen spectroscopique dû à GERLACH ne révéla pas la présence d'impuretés. Le reste du nitrate ferrique fut recristallisé deux fois de plus en solution nitrique, puis converti en métal (échantillon II).

La synthèse du bromure était effectuée par chauffage du métal pur dans un mélange d'hydrogène et de brome secs. Le produit sublimé ainsi l'était une seconde fois, puis fondu dans l'azote pur; la dernière opération avait lieu dans le tube de quartz destiné à la pesée; ce tube pouvait être enfermé dans un flacon au sein d'une atmosphère d'air sec. Après avoir été pesé, le sel était dissous dans de l'acide sulfurique très dilué. La solution était limpide et exempte de sel ferrique. Après oxydation ménagée au moyen d'une quantité de bichromate légèrement inférieure à la théorie, la solution était comparée à l'argent suivant la méthode conventionnelle, avec l'aide d'un néphélomètre. Dans la plupart

des expériences le bromure d'argent était recueilli et pesé. Les poids dans le vide sont donnés ci-dessous.

*Poids atomique du fer.*

Echan- tillon	Poids de Br <sub>2</sub> Fe	Poids de Ag	Br <sub>2</sub> Fe : 2 Ag	Poids atomique de Fe	Poids de BrAg	Br <sub>2</sub> Fe ; 2 BrAg	Poids atomique de Fe
I	1,85170	1,85236	0,999644	55,851			
I	3,30576	3,30690	0,999655	55,854			
II	2,07499	2,07574	0,999639	55,850			
II	3,28783	3,28900	0,999644	55,851	5,72554	0,574239	55,848
I	2,92032	2,92137	0,999641	55,850	5,08551	0,574243	55,849
I	3,30851	3,30966	0,999653	55,853	5,76158	0,574237	55,847
I	2,32787	2,32870	0,999644	55,851	4,05371	0,574257	55,854
I	2,83665	2,83763	0,999648	55,852	4,93977	0,574247	55,851
II	2,80087	2,80188	0,999640	55,850	4,87744	0,574250	55,852
II	2,61260	2,61354	0,999640	55,850	4,54968	0,574258	55,847
II	2,85977	2,86078	0,999647	55,852	4,98006	0,574244	55,849
		Moyenne.....	0,999643	55,851		0,574244	55,850

La moyenne de toutes les expériences, 55,850, est légèrement plus élevée que celle obtenue lors de l'analyse du bromure ferreux par BAXTER, THORVALDSON et COBB (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1911, **33**, 319), soit 55,838, probablement parce que la substance employée par ces derniers contenait des traces de carbone, de silice, et peut-être de sel ferrique. BAXTER et HOOVER (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, **34**, 1657) ont trouvé par réduction de l'oxyde ferrique 55,847, tandis que HÖNIGSCHMID, BIRCKENBACH et ZEISS (*Ber.*, 1923, **56**, 1473) ont obtenu 55,853, par analyse du chlorure ferrique.

Des déterminations récentes, par le spectrographe de masse, du rapport d'abondance isotopique, ramenées à l'échelle chimique, en prenant comme coefficient de condensation  $-7 \times 10^{-4}$  (DEMPSTER, *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 869), et comme facteur de conversion 1,000275, donnent les valeurs suivantes :

Isotope	54	56	57	58	Nombre de masse moyen	Poids atomique
De Gier et Zeeman (1)....	6,5	90,2	2,8	0,5	55,908	55,853
Nier (2).....	6,04	91,37	2,11	0,28	55,906	55,851

Etant donné l'ensemble des résultats expérimentaux, la valeur 55,85 semble plus probable pour le fer que la valeur plus ancienne 55,84 : elle a donc été adoptée pour la table, quoique la valeur 55,847, obtenue par la méthode la plus directe, la réduction de l'oxyde, pourrait bien être considérée comme un maximum, étant donné la possibilité d'une réduction incomplète.

**Molybdène.** — MATTAUCH et LICHTBLAU (*Z. Phys. Chem.*, 1939, **B 42**, 288) ont déterminé à nouveau les abondances relatives des isotopes du molybdène. Dans le tableau suivant leurs pourcentages sont comparés avec ceux trouvés antérieurement par ASTON. Le poids atomique est calculé en prenant comme coefficient de

(1) DE GIER et ZEEMAN, *Proc. Roy. Soc. Amsterdam*, 1935, **38**, 959.

(2) A. O. NIER, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1148.

condensation —  $6,0 \times 10^{-4}$  (DEMPSTER), et comme facteur de conversion 1,000275.

Isotope	92	94	95	96	97	98	100	Nombre de masse moyen	Poids atomique
Aston.....	14,2	10,0	15,5	17,8	9,6	23,0	9,8	95,94 (3)	95,96
Mattauch et Lichtblau..	15,5	8,7	16,3	16,8	8,7	25,4	8,6	95,98	95,90

Ces deux valeurs sont notablement plus faibles que celle obtenue par HÖNIGSCHMID et WITTNER par analyse du pentachlorure de molybdène, 95,949, valeur qui a été adoptée pour la table il y a deux ans (voir le huitième rapport de ce comité).

**Europium.** — LICHTBLAU (*Naturwiss.*, 1939, **27**, 260) a déterminé le rapport d'abondance des isotopes de l'Europium  $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ , et l'a trouvé égal à  $0,963 \pm 0,012$ . Avec le coefficient de condensation  $-2 \times 10^{-4}$  (DEMPSTER) et le facteur de conversion 1,000275, le poids atomique de l'europium est  $151,95 \pm 0,01$ . Cette valeur est en bien meilleur accord avec celle qui a été récemment obtenue par BAXTER et TUEMLER en analysant le chlorure européen, 151,96, qu'avec la récente détermination de KAPFENBERGER, 151,90 (voir le neuvième rapport de ce comité).

**Lutécium.** — HÖNIGSCHMID et WITTNER (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **240**, 284) ont publié les détails de leurs analyses du trichlorure de lutécium, déjà relatées par eux (*Naturwiss.*, 1937, **25**, 748; voir le huitième rapport de ce comité). Le produit de départ avait été purifié par von WELSBACH et était identique à celui qu'il avait utilisé pour sa détermination du poids atomique. A la suite de l'examen du spectre de rayons X, NODDACK estime que ce produit contient 1,18 0/0 d'ytterbium, mais pas plus de 0,04 0/0 de toute autre terre rare. La purification consistait en la double précipitation de l'hydroxyde avec dissolution dans l'acide chlorhydrique, double précipitation de l'oxalate suivie chaque fois de calcination, et double cristallisation du chlorure à partir de la solution chlorhydrique concentrée. Ce chlorure était déshydraté dans un courant de gaz chlorhydrique sec, à des températures montant graduellement jusqu'à  $450^\circ$ ; après pesée, le sel était comparé à l'argent selon le procédé conventionnel. Dans quelques cas le chlorure d'argent était déterminé. Les poids dans le vide sont donnés ci-dessous.

#### Poids atomique du Lutécium.

Poids de $\text{Cl}_3\text{Lu}$	Poids de Ag	$\text{Cl}_3\text{Lu} : 3\text{Ag}$	Poids atomique de Lu	Poids de $\text{ClAg}$	$\text{Cl}_3\text{Lu} : 3\text{ClAg}$	Poids atomique de Lu
2,10076	2,41662	0,86930	174,968	3,21098	0,65424	174,961
2,94416	3,38688	0,86928	174,964	4,50009	0,65424	174,962
2,20514	2,53662	0,86932	174,977			
2,63280	3,02874	0,86927	174,960	4,02420	0,65424	174,960
2,70083	3,10697	0,86928	174,963			
Moyenne....		0,86929	174,966		0,65424	174,961

(3) Incorrectement calculé par Aston qui donne 96,03 (*Proc. Roy. Soc.*, 1931, A 130, 809).

Les auteurs préfèrent le résultat de la première méthode d'analyse, 174,966. Corrigée pour l'ytterbium, cette valeur devient 174,986.

MATTAUCH et LICHTBLAU (*Z. Physik.*, 1939, **111**, 514) ont trouvé au moyen du spectrographe de masse un nouvel isotope du lutécium, du nombre de masse 176, dans la proportion de 2,52 0/0. Avec le coefficient de condensation  $+1 \times 10^{-4}$  (DEMPSTER) et le facteur de conversion 1,000275, le poids atomique du lutécium est 174,994, en accord serré avec celui trouvé par HÖNIGSCHMID et WITTNER.

La valeur 174,99 est adoptée pour la table à la place de la valeur plus ancienne 175,0, qui repose sur l'analyse du sulfate par von WELSBACH.

**Plomb.** — NIER (*Phys. Rev.*, 1939, **55**, 153) a déterminé l'abondance relative des isotopes du plomb dans vingt et un échantillons de plomb d'origine radioactive, et a évalué les poids atomiques de ces échantillons en utilisant le coefficient de condensation  $+1,55 \times 10^{-4}$  et le facteur de conversion 1,000275. Alors que, dans la plupart des cas, l'accord entre les poids atomiques ainsi trouvés et ceux déterminés chimiquement est bon, des divergences notables apparaissent dans quelques cas. Si on utilise le coefficient donné par DEMPSTER pour le plomb,  $+2 \times 10^{-4}$ , l'accord est beaucoup moins satisfaisant. Ceci est vrai aussi pour les résultats obtenus par NIER avec le plomb commun (voir le neuvième rapport de ce comité).

---

# ONZIÈME RAPPORT

## DE LA COMMISSION DES POIDS ATOMIQUES DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

par G. P. BAXTER (Président), M. GUICHARD, O. HÖNIGSCHMID  
et R. WHYTLAW-GRAY.

Le rapport ci-dessous de la Commission concerne la période de douze mois allant du 30 septembre 1939 au 30 septembre 1940 (1). Un seul changement a été adopté pour la table des poids atomiques ; il s'agit de l'holmium, qui passe de 163,5 à 164,94.

**Carbone et soufre.** — MOLES, TORAL et ESCRIBANO (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1439) ont déterminé à nouveau les densités limites de l'oxygène, de l'éthylène, de l'anhydride carbonique, du gaz sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, en se servant d'un volumètre perfectionné, dans lequel les ballons contenaient chacun plus de deux litres. Les gaz étaient purifiés chimiquement et séchés, et enfin fractionnés par distillation ou sublimation (CO<sub>2</sub>). Dans les tables suivantes sont données les valeurs corrigées du rapport Densité/Pression. Les corrections d'adsorption ont été effectuées suivant les déterminations de CRESPI.

Ballons en verre de Thuringe.

### Oxygène.

P = 1 atm.	P = 0,75 atm.	P = 0,67 atm.	P = 0,50 atm.	P = 0,33 atm.	P = 0,25 atm.
1,42895	1,42856	1,42856	1,42829	1,42810	1,42802
1,42898	1,42860	1,42855	1,42829	1,42802	1,42789
1,42895	1,42864	1,42840	1,42828	1,42800	1,42802
1,42894	1,42859	1,42854	1,42830	1,42806	1,42792
1,42892			1,42826		1,42801
					1,42792
Moyenne...	1,42895	1,42860	1,42851	1,42828	1,42803
				1,42803	1,42796

(1) Les auteurs de mémoires concernant les poids atomiques sont priés d'envoyer aussitôt que possible des tirages à part à chacun des quatre membres du Comité : le Professeur G. P. BAXTER, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A. ; le Professeur M. GUICHARD, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5<sup>e</sup>), France ; le Professeur O. HÖNIGSCHMID, Sophienstrasse 9/2, Munich, Allemagne ; le Professeur R. WHYTLAW-GRAY, University of Leeds, Leeds, Angleterre.

*Ethylène.*

1,26037	1,25807	1,25732	1,25582	1,25431	1,25344	
1,26035	1,25800	1,25730	1,25572	1,25420	1,25350	
1,26041	1,25810	1,25730	1,25577	1,25425	1,25358	
1,26033	1,25809	1,25732	1,25579	1,25433	1,25346	
1,26033	1,25805	1,25730	1,25571	1,25429	1,25351	
1,26036	1,25804	1,25733	1,25583	1,25430	1,25349	
			1,25578		1,25344	
			1,25586		1,25363	
			1,25574			
Moyenne...	1,26036	1,25807	1,25731	1,25578	1,25428	1,25350

*Gaz sulfureux.*

P = 1 atm.	P = 0,75 atm.	P = 0,67 atm.	P = 0,50 atm.	P = 0,33 atm.	P = 0,25 atm.
2,92658		2,90377	2,89233	2,88090	2,87515
2,92654		2,90362	2,89226	2,88085	2,87518
2,92652		2,90357	2,89230	2,88069	2,87513
2,92654		2,90370	2,89220	2,88070	2,87497
2,92653		2,90367	2,89223	2,88083	2,87468
2,92659		2,90374	2,89231	2,88083	2,87522
2,92653		2,90367	2,89227	2,88084	
				2,88080	
Moyenne...	2,92655	2,90360	2,89227	2,88081	2,87511

*Ballons en verre d'Iéna.**Oxygène.*

P = 1 atm.	P = 0,5 atm.	
1,429000	1,42832	
1,428937	1,42829	
1,428963	1,42828	
1,428921	1,42830	
1,428952	1,42828	
1,428910	1,42828	
1,428916	1,42831	
1,428943		
1,428954		
Moyenne...	1,428944	1,42829

*Anhydride carbonique.*

1,976896	1,97016	
1,97695	1,97011	
1,976935	1,97015	
1,97694	1,97013	
1,97695	1,97011	
1,97695	1,97016	
1,97693	1,97014	
1,97694		
Moyenne...	1,97693	1,97014

*Gaz sulfureux.*

2,92658	2,89239	
2,92657	2,89233	
2,92654	2,89227	
2,92652	2,89234	
2,92656	2,89237	
2,92654	2,89236	
2,92654	2,89230	
Moyenne...	2,92655	2,89231

L'hydrogène sulfuré a été étudié par la méthode du ballon de REGNAULT.

*Hydrogène sulfuré.*

P = 1 atm.		P = 0,5 atm.	
Ballon I	Ballon II	Ballon I	Ballon II
1,53854			1,52948
1,53836	1,53843	1,52935	1,52941
1,53833	1,53832	1,52949	1,52936
1,53834	1,53851	1,52942	1,52924
1,53837	1,53849	1,52942	1,52944
1,53843	1,53841		
1,53846	1,53834		
1,53843	1,53840		
	1,53848		
1,53843	1,53850		
1,53849	1,53848		
Moyenne...	1,53842	1,52942	1,52941
	1,53843		1,52941

On en a tiré les équations suivantes pour les valeurs du rapport Densité/Pression :

Oxygène	$D/P = 1,427619 + 0,0001326 P$
Ethylène	$D/P = 1,251223 + 0,009134 P$
Gaz sulfureux	$D/P = 2,857957 + 0,068593 P$

Ces données et celles relatives au gaz carbonique et à l'hydrogène sulfuré donnent les poids moléculaires et atomiques suivants :

	Poids moléculaire	Poids at. de C	Poids at. de S
Ethylène.....	28,046	12,007	
Gaz sulfureux.....	64,062		32,062
Anhydride carbonique...	44,0074	12,0074	
Hydrogène sulfuré.....	34,079		32,063

**Phosphore.** — HÖNIGSCHMID et HIRSCHBOLD-WITTNER (*Z. anorg. Chem.*, 1940, 243, 355) ont comparé l'oxybromure de phosphore à l'argent. L'oxybromure était préparé en faisant agir à reflux le pentabromure sur l'anhydride phosphorique. Après distillation, le produit était de nouveau traité à reflux par le brome et l'anhydride phosphorique afin d'éliminer le tribromure. Il était alors soumis à de nombreuses distillations fractionnées dans un appareil tout en verre où l'on avait fait le vide, et les fractions destinées à l'analyse étaient recueillies dans des ampoules de verre que l'on scellait. Après six distillations, avec élimination d'importantes fractions légères, la partie principale était divisée en fractions légères (H), moyennes (M et M<sub>1</sub>), et lourdes (E). Les fractions légères rejetées au début étaient mélangées et fractionnées, et la partie lourde (V) de ce fractionnement était analysée.

Les ampoules étaient pesées dans l'air et sous l'eau, brisées sous l'ammoniaque, et les débris de verre recueillis et pesés. Après

acidification de la solution, on la comparait par le procédé néphélométrique usuel avec des quantités pesées d'argent pur. Finalement, le bromure d'argent était recueilli et pesé. Les poids sont ramenés au vide.

*Poids atomique du Phosphore.*

Fraction	POBr <sub>3</sub>	Ag	POBr <sub>3</sub> : 3Ag	Poids at. de P	AgBr	POBr <sub>3</sub> : 3AgBr	Poids at. de P
V	5,54550	6,25067	0,885900	30,968	10,89645	0,508927	30,976
	5,16219	5,82671	0,885028	30,974			
	5,30583	5,98897	0,885934	30,976			
	Moyenne...		0,885924	30,973			
H	4,70003	5,30521	0,885927	30,974	9,23529	0,508921	30,972
	4,46732	5,04259	0,885918	30,971			
	4,58384	5,17404	0,885931	30,975			
	Moyenne...		0,885925	30,973			
M	4,64994	5,24380	0,885905	30,967	0,13691	0,508918	30,970
	5,20381						
	5,43761	6,16028	0,885935	30,976			
	5,07420	5,72777	0,885905	30,966			
M	6,31287	7,12578	0,885920	30,971	12,40400	0,508914	30,968
	Moyenne...		0,885916	30,970			
M	5,83139	6,58233	0,885916	30,970	11,45824	0,508925	30,974
	6,43986	7,26901	0,885934	30,976			
	5,70376	6,44029	0,885948	30,980			
	5,70714	6,44202	0,885924	30,972			
M	5,31468	5,90898	0,885931	30,975	10,44279	0,508933	30,979
	Moyenne...		0,885931	30,975			
E	5,07335	5,72633	0,885969	30,987	9,96817	0,508955	30,991
	5,05071	5,70099	0,885936	30,976			
	5,95421	6,72069	0,885932	30,982			
	Moyenne...		0,885932	30,982			
E					11,69909	0,508946	30,986
						0,508944	30,985
						0,508930	30,976
						0,508925	30,975

Etant donné que la composition de l'échantillon E paraît être légèrement aberrante, les auteurs préfèrent la moyenne 30,974, obtenue avec les quatre autres échantillons. Cette valeur est légèrement plus faible que celle récemment obtenue par HÖNIGSCHMID et MENN (30,978) en faisant l'analyse de l'oxychlorure, mais les auteurs ont le sentiment que cette dernière est plus digne de confiance.

**Potassium.** — BAXTER et HARRINGTON (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1836) ont comparé le chlorure de potassium à l'argent. La purification du sel de potassium consistait en cristallisations du chlorate, du perchlorate et du chlorure. La fusion dans une atmosphère d'hydrogène contenant du gaz chlorhydrique précédait la pesée du sel. La comparaison avec l'argent avait lieu selon la méthode néphélométrique conventionnelle. Les poids dans le vide sont donnés ci-dessous.

## Poids atomique du Potassium.

KCl	Ag	Rapport KCl : Ag	Poids atomique de K
4,88482	7,06819	0,691099	39,099
4,08265	5,90751	0,691094	39,098
8,52040	12,32907	0,691082	39,097
8,62997	12,48749	0,691089	39,098
8,77749	12,70096	0,691089	39,098
	Moyenne...	0,691085	39,098

**Iode.** — BAXTER et KELLEY (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1824) ont trouvé par déplacement de liquides les valeurs suivantes pour la masse spécifique de l'anhydride iodique :

	Densité $d_{4,0}$ $25^{\circ}/4^{\circ}$
Xylène .....	4,907
Mesitylène.....	4,905
Pétrole .....	4,952
Chlorobenzène.....	4,980

Toutes ces valeurs sont plus faibles que celles qu'ont récemment obtenues MOLES et VILLAN mais plus élevées que les valeurs plus anciennes de BAXTER et TILLEY. Parmi les nombres précédents, on a préféré celui que donne le chlorobenzène. Par déplacement de l'air, on obtient 4,98.

Étant donné qu'en utilisant cette valeur, il n'est pas nécessaire de faire une correction pour l'adsorption de l'air (0,001 0/0) mais que la correction de vide est plus faible de 0,001, les poids d'anhydride iodique donnés par BAXTER et autres dans divers travaux récents n'ont pas besoin d'être corrigés, contrairement aux dires de MOLES (voir rapport de ce comité pour 1938).

BAXTER et TITUS (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1826) ont déterminé à nouveau le rapport de l'iodure d'argent au chlorure d'argent, en chauffant la première de ces substances dans le chlore à l'intérieur d'un tube à pesée spécial en quartz. L'argent était purifié (A) par cristallisation du nitrate, réduction et fusion sur de la chaux : (B) par précipitation du chlorure et du métal, transport électrolytique, et fusion. L'iode était purifié (I et II) par distillation à partir de l'iodure de potassium, et sublimation dans l'air sur du platine chauffé ; (III) par cristallisation d'acide iodique, décomposition de ce dernier et sublimation. Pour préparer l'iodure d'argent, on ajoutait une solution de l'argent dans l'acide nitrique à une solution d'acide iodhydrique obtenue en dissolvant l'iode dans l'hydrazine distillée. Avant d'être pesé, le sel était chauffé jusqu'à fusion dans un tube à réaction en quartz, d'abord au sein d'un courant d'air chargé d'iode, puis dans de l'air pur. Après pesée, le sel était chauffé, d'abord doucement, puis plus fortement, jusqu'à fusion, dans un courant de chlore, puis dans l'air afin de déplacer le chlore. On trouva que le chauffage prolongé de l'iodure d'argent en présence d'air donnait lieu à une légère décomposition. Au cours de deux des expériences, l'iodure d'argent fut transformé en bromure, que l'on pesa avant de passer au chlorure.

Les poids dans le vide sont donnés dans le tableau suivant :

*Poids atomique de l'Iode.*

Echantillon de Ag	Echantillon de I <sub>2</sub>	AgI	AgCl	Rapport AgI : AgCl	Poids at. de l'Iode	AgBr	Rapport AgI : AgBr	Poids at. de l'Iode
B	I	19,29812	11,78127	1,638033	126,911			
B	I	18,56636	11,33416	1,639089	126,919			
B	I	17,61333	10,75259	1,638955	126,914			
B	I	17,28888	10,55452	1,638055	126,914			
A	II	24,77025	15,12167	1,638963	126,915	19,81186	1,250274	126,916
A	II	26,53177	16,19680	1,638987	126,918	21,22030	1,250301	126,922
A	III	27,13226	16,56361	1,638964	126,915			
A	III	26,72367	16,31365	1,638017	126,923			
A	III	23,20211	14,29115	1,638044	126,912			
A	III	24,35177	14,86829	1,638034	126,911			
A	III	23,82804	14,54053	1,638057	126,914			
A	III	23,54677	14,37480	1,638059	126,914			
			Moyenne...	1,638082	126,915		1,250288	126,919

*Poids atomique du brome.*

AgBr	AgCl	Rapp. AgBr : AgCl	Poids at. du brome
19,81186	15,12167	1,310163	79,915
21,22030	16,19680	1,310154	79,914

BAXTER et LUNDSTEDT (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1829) ont déterminé le rapport de l'argent à l'iodure d'argent et celui de l'iodure au chlorure d'argent. L'argent était purifié : A) par trois électrolyses avec une anode soluble ; B) par une électrolyse additionnelle de A ; C) par une électrolyse additionnelle de B. Spectroscopiquement, ces trois échantillons paraissaient identiques ; on put montrer cependant que les électrolytes résiduels contenaient de faibles proportions d'impuretés, qui diminuaient après chaque opération. L'échantillon D fut purifié par cristallisation du nitrate d'argent, réduction par le formiate, et un transport électrolytique ; l'échantillon E par précipitation à l'état de chlorure, réduction par le formiate, et un transport électrolytique. Enfin, les cinq échantillons furent fondus dans l'hydrogène sur un support de chaux pure.

La synthèse quantitative du chlore, effectuée à peu près comme celle de l'iodure, a donné les résultats suivants (poids dans le vide) :

*Poids atomique du Chlore.*

Ech. de Ag	Ag	AgCl	Ag : AgCl	Poids at. de Cl
A	9,00350	11,06264	0,752035	35,457
B	10,40823	13,82954	0,752609	35,461
D	8,99809	11,93519	0,752632	35,457

L'iode était purifié comme suit : Echantillon I, trois distillations à partir d'une solution aqueuse d'iodure de potassium préparée dans chaque cas avec une portion de la matière première partiellement purifiée, puis distillation dans un courant d'oxygène sur du platine chauffé au rouge ; échantillon II, décomposition de l'iodate de sodium provenant d'acide iodique recristallisé, puis entraîné par la vapeur.

Des quantités pesées d'argent, dissoutes dans l'acide nitrique, furent précipitées par un excès d'iodure, obtenu par réduction de l'iode au moyen d'hydrazine. Le précipité était lavé à l'acide nitrique dilué, puis recueilli dans un creuset en platine poreux préalablement taré. Après pesée, le produit était transféré dans un récipient spécial en quartz, destiné à être pesé, et on déterminait le changement de poids lors de la fusion au sein de la vapeur d'iode. Le filtrat et les eaux de lavage étaient évaporés, et l'on récupérait l'iodure d'argent dissous. Les poids sont ramenés au vide.

*Poids atomique de l'Iode.*

Ech. de Ag	Ech. de I <sub>2</sub>	Ag	AgI	Rapport I : A	Poids at. de I	
A	I	9,11927	19,81738	1,176122	126,9124	
A	I	10,48742	22,82308	1,176125	126,9127	
A	II	10,14331	22,07580	1,176409	126,9099	
A	II	9,00775	19,69183	1,176140	126,9143	
D	II	9,53995	20,76333	1,176161	126,9166	
D	I	9,78621	21,29919	1,176119	126,9153	
B	II	9,04011	19,67510	1,176123	126,9125	
B	I	9,99801	21,76008	1,176141	126,9144	
A	II	9,14163	19,89601	1,176118	126,9120	
B	II	10,00740	21,78024	1,176413	126,9114	
D	I	10,47710	22,80288	1,176450	126,9154	
B	I	9,52800	20,73713	1,176141	126,9144	
C	I	9,89577	21,53744	1,176129	126,9132	
C	I	10,47811	22,80512	1,176120	126,9122	
C	I	10,44012	22,72226	1,176437	126,9140	
E	I	8,47813	18,45227	1,176455	126,9160	
				Moyenne...	1,176133	126,9135

L'iodure d'argent obtenu dans un certain nombre de ces essais fut transformé en chlorure, de la même façon que dans les expériences précédemment citées de BAXTER et FITUS.

*Poids atomique de l'Iode.*

AgI	AgI : AgCl	Rapport AgI : AgCl	Poids atomique de I	
21,24430	12,96904	1,638078	126,917	
21,70430	13,24993	1,638069	126,916	
19,80231	12,08877	1,638075	126,917	
21,61515	13,19357	1,638061	126,915	
22,69804	13,85180	1,638063	126,915	
20,61686	12,58599	1,638080	126,917	
21,28090	12,90508	1,638073	126,916	
22,65326	13,82927	1,638066	126,915	
22,47202	13,71853	1,638078	126,917	
18,19991	11,11035	1,638075	126,917	
Moyenne...			1,638041	126,916

Si on combine le poids atomique moyen donné par l'ensemble de toutes les synthèses de l'iodure d'argent, 126,913 (5), avec celui que donne l'ensemble ci-dessus des transformations d'iodure d'argent en chlorure, 126,915 (6), on obtient la valeur moyenne 126,914. Si on prend comme facteur de conversion 1,000275, ce poids atomique donne un coefficient de condensation égal à  $-3,9 \times 10^{-4}$ , alors que les données du spectrographe de masse semblent indiquer une valeur légèrement supérieure à  $-4 \times 10^{-4}$ .

La combinaison de rapports expérimentaux récents impliquant

l'anhydride iodique fournit des valeurs tendant à corroborer la moyenne ci-dessus.

En prenant		Poids at. de l
O = 16,0000	2 Ag/I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,846236 et Ag/I = 0,849904.....	126,920
O = 16,0000	6 AsCl <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 3,25818 et AsCl <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> = 0,714191.....	126,905
Ag = 107,880	6 AsCl <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 3,25818 et AsCl <sub>3</sub> /3 Ag = 0,560128 ...	126,915
Ag = 107,880	AsCl <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> = 0,714191 et AsCl <sub>3</sub> /3 Ag = 0,560128.....	126,913
Ag = 107,880	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 3,14950 et 2 Ag/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 2,03536.	126,916
	Moyenne...	126,914

**Césium.** — BAXTER et HARRINGTON (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1834) ont comparé le chlorure de césium à l'argent. Du nitrate de césium presque pur provenant de recherches antérieures (BAXTER et THOMAS) fut fractionné par cristallisation à travers vingt séries, en rejetant de temps en temps la fraction la plus soluble, jusqu'à ce que le rubidium et le potassium ne puisse plus être décelés spectroscopiquement dans cette dernière. Les trois fractions les moins solubles de la vingtième série furent réunies et précipitées à l'état de perchlorate, et ce sel soumis à trois cristallisations dans des récipients de platine. Le produit fut ensuite transformé en chlorure par décomposition thermique dans du platine, et ce chlorure cristallisé quatre fois dans le platine en présence d'une petite quantité d'hydrazine, destinée à empêcher l'attaque du métal. Le sel purifié fut préparé, en vue de la pesée, par séchage et fusion dans une nacelle de platine, au sein d'une atmosphère d'hydrogène et de gaz chlorhydrique secs. Après pesée, le sel était dissous et comparé avec des quantités pesées d'argent, selon le procédé habituel, avec l'aide d'un néphélomètre. Des essais montrèrent que le sel fondu était neutre et exempt d'hydrazine et d'ammoniaque.

Les poids sont rapportés au vide.

#### *Poids atomique du Césium.*

CsCl	Ag	Rapport CsCl:Ag	Poids at. du césium
15,73190	10,08001	1,560703	132,912
17,98374	11,52285	1,560702	132,912
11,62378	7,45177	1,560674	132,909
18,23097	11,68119	1,560712	132,913
16,45322	10,54340	1,560713	132,913
14,74725	9,44889	1,560739	132,916
17,06711	10,93545	1,560714	132,913
15,19052	9,73300	1,560723	132,914
17,58470	11,26723	1,560694	132,911
18,32957	11,74473	1,560693	132,907
16,59433	10,63256	1,560709	132,912
17,53781	11,23671	1,560760	132,918
	Moyenne...	1,560709	132,912 (5)

Avec le facteur de conversion 1,000275, on calcule, pour le césium, un coefficient de condensation de  $-3,79 \times 10^{-4}$ , qui peut être favorablement comparé avec les valeurs physiques  $-3,8 \times 10^{-4}$  (DEMPSTER)  $-4,0 \times 10^{-4}$  (HAHN, FLÜGGE et MATTAUCH) et  $-3,8 \times 10^{-4}$  (ASTON).

**Holmium.** — HÖNIGSCHMID et HIRSCHBOLD-WITTNER (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 63) ont analysé le chlorure de holmium par comparaison avec l'argent. L'holmium avait été purifié par FEIT (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **243**, 276) par fractionnement à l'état de bromate et de nitrate basique. L'analyse aux rayons X faite par J. NODDACK montra la présence des pourcentages atomiques suivants de terres rares autres que le holmium : yttrium, 0,013; erbium, 0,04; dysprosium, 0,03; autres terres rares, pas plus que 0,02. Après des précipitations répétées de l'hydroxyde et de l'oxalate, le chlorure fut préparé par dissolution de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique, puis précipité deux fois par saturation de sa solution aqueuse au moyen de gaz chlorhydrique. Le séchage était effectué en chauffant graduellement le sel, jusqu'à fusion, dans un courant de gaz chlorhydrique. La comparaison avec l'argent avait lieu ensuite selon la manière habituelle, en se servant du néphélomètre, et le chlorure d'argent était recueilli. Les poids sont rapportés au vide.

*Poids atomique du Holmium.*

HoCl <sub>3</sub>	Ag	HoCl <sub>3</sub> : 3 Ag	Poid at. de Ho	AgCl	HoCl <sub>3</sub> : 3 AgCl	Poids de Ho
2,20620				3,49683	0,63092	164,929
2,16354	2,55091	0,83829	164,932	3,42918	0,63092	164,932
2,22670	2,65622	0,83833	164,946	3,52933	0,63094	164,940
1,44966	1,72930	0,83829	164,934	2,29770	0,63092	164,931
3,18194	3,79581	0,83828	164,929	5,04342	0,63091	164,927
4,74923	5,68553	0,83827	164,926	7,52767	0,63090	164,924
	Moyenne...	0,83829	164,933		0,63092	164,930

La correction pour le contenu en yttrium relève la moyenne expérimentale à 164,94. Comme le holmium semble être un élément simple, le poids atomique peut être calculé à partir du nombre de masse, en utilisant le facteur de conversion et le coefficient de condensation —  $0,8 \times 10^{-4}$ . La valeur physique 164,94 coïncide exactement avec la moyenne ci-dessus, et a été adoptée pour la table.

HARTLEY, HENRY et WHYTLAW-GRAY (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1452) ont mesuré expérimentalement l'adsorption de certains gaz sur la silice fondue et ont trouvé que cette adsorption n'est qu'une petite partie de celle qui se manifeste sur les surfaces de verre. Dans la table suivante sont données les valeurs en ml  $\times 10^{-6}$  par cm<sup>2</sup> à 760 mm et 21°.

	ml $\times 10^{-6}$ /cm <sup>2</sup>	Pour cent de couche monomoléculaire
SO <sub>2</sub> .....	11,0	50
N <sub>2</sub> O .....	1,61	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	1,51	
CO <sub>2</sub> .....	1,44	6
N <sub>2</sub> .....	0,74	
CO .....	0,44	
A .....	0,42	
O <sub>2</sub> .....	0,20	0,7

Même avec l'anhydride sulfureux, l'effet sur les mesures effectuées avec une microbalance à déplacement n'est, avec un ballon non compensé de 1,7 ml que de  $1 \times 10^{-6}$ , et bien entendu cet effet disparaît si les deux bras de la balance mettent en jeu des surfaces égales.

On a trouvé que le voile dû à la condensation de la vapeur de silice lors de la construction des appareils augmente la quantité de gaz adsorbé à un grand nombre de fois sa valeur sur les surfaces propres,

Il y a lieu d'attirer l'attention sur les divergences marquées qui existent entre plusieurs valeurs chimiques de la table des poids atomiques et les valeurs correspondantes basées sur les données de la spectrographie des masses. Dans la plupart de ces cas l'élément est simple pour autant que nous le sachions, de sorte que le poids atomique ne peut pas être loin du nombre de masse. Bien qu'il semble peu probable que de nouvelles données physiques viennent modifier d'une façon appréciable les valeurs provenant de la spectrographie des masses, le comité hésite à changer pour l'instant les valeurs de la table. Les coefficients de condensation utilisés ci-dessous sont tirés de la table de HAHN, FLÜGGE et MATTAUCH (*Ber.*, 1940, **73 A**, 1), tandis que la valeur 1,000275 est prise pour le facteur de conversion.

**Scandium.** — Élément simple, coefficient de condensation,  $-6,9 \times 10^{-4}$ , poids atomique physique 44,96.

**Terbium.** — Élément simple, coefficient de condensation  $-1,4 \times 10^{-4}$ , poids atomique physique 158,93.

**Thulium.** — Élément simple, coefficient de condensation  $-0,4 \times 10^{-4}$ , poids atomique physique 168,95.

**Iridium.** — Rapport d'abondance isotopique  $^{191}\text{Ir}/^{163}\text{Ir} = 38,5/61,5$ , coefficient de condensation  $+2,1 \times 10^{-4}$ , poids atomique physique 192,22. Dans ce cas le poids atomique chimique 193,1 semble impossible.

**Or.** — Élément simple, coefficient de condensation  $+2,0 \times 10^{-4}$ , poids atomique physique 196,99.

HONIGSCHMID (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 177) passe en revue les déterminations de poids atomiques exécutées durant les trente dernières années dans son laboratoire de Munich.

POIDS ATOMIQUES 1944

	Symboles	Numéros atomiques	Poids atomiques		Symboles	Numéros atomiques	Poids atomiques
Aluminium....	Al	13	26,97	Molybdène....	Mo	42	95,95
Antimoine....	Sb	51	121,76	Néodyme....	Nd	60	144,27
Argent.....	Ag	47	107,880	Néon.....	Ne	10	20,183
Argon.....	A	18	39,944	Nickel.....	Ni	28	58,69
Arsenic.....	As	33	74,91	Niobium.....	Nb	41	92,91
Azote.....	N	7	14,008	Or.....	Au	79	197,2
Baryum.....	Ba	56	137,36	Osmium.....	Os	76	190,2
Bismuth.....	Bi	83	209,00	Oxygène.....	O	8	16,0000
Bore.....	B	5	10,82	Palladium....	Pd	46	106,7
Brome.....	Br	35	79,916	Phosphore....	P	15	30,98
Cadmium.....	Cd	48	112,41	Platine.....	Pt	78	195,23
Calcium.....	Ca	20	40,08	Plomb.....	Pb	82	207,21
Carbone.....	C	6	12,010	Potassium....	K	19	39,096
Celtium.....	Ct	72	178,6	Praséodyme..	Pr	59	140,92
Cérium.....	Ce	58	140,13	Protactinium..	Pa	91	231
Césium.....	Cs	55	132,91	Radium.....	Ra	88	226,05
Chlore.....	Cl	17	35,457	Radon.....	Rn	86	222
Chrome.....	Cr	24	52,01	Rhénium.....	Re	75	186,31
Cobalt.....	Co	27	58,91	Rhodium.....	Rh	45	102,91
Cuivre.....	Cu	29	63,57	Rubidium....	Rb	37	85,48
Dysprosium...	Dy	66	162,46	Ruthénium...	Ru	44	101,7
Erbium.....	Er	68	167,2	Samarium....	Sm	62	150,43
Etain.....	Sn	50	118,70	Scandium....	Sc	21	45,10
Europium....	Eu	63	152,0	Sélénium....	Se	34	78,96
Fer.....	Fe	26	55,85	Silicium....	Si	14	28,06
Fluor.....	F	9	19,000	Sodium.....	Na	11	22,997
Gadolinium...	Gd	64	156,9	Soufre.....	S	16	32,06
Gallium.....	Ga	31	69,72	Strontium...	Sr	38	87,63
Germanium...	Ge	32	72,60	Tantale.....	Ta	73	180,88
Glucinium....	Gl	4	9,02	Tellure.....	Te	52	127,61
Hélium.....	He	2	4,003	Terbium.....	Tb	65	159,2
Holmium.....	Ho	67	164,94	Thallium....	Tl	81	204,39
Hydrogène....	H	1	1,0080	Thorium.....	Th	90	232,12
Indium.....	In	49	114,76	Thulium.....	Tm	69	169,4
Iode.....	I	53	126,92	Titane.....	Ti	22	47,90
Iridium.....	Ir	77	193,1	Tungstène....	W	74	183,92
Krypton.....	Kr	36	83,7	Uranium.....	U	92	238,07
Lanthane.....	La	57	138,92	Vanadium....	V	23	50,95
Lithium.....	Li	3	6,940	Xénon.....	Xe	54	131,3
Lutécium.....	Lu	71	174,99	Ytterbium....	Yb	70	173,04
Magnésium...	Mg	12	24,32	Yttrium.....	Y	39	88,92
Manganèse....	Mn	25	54,93	Zinc.....	Zn	30	65,38
Mercure.....	Hg	80	200,61	Zirconium....	Zr	40	91,22

---



---

 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
 

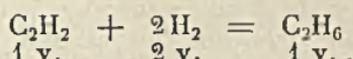
---

 N° 72. — L'hydrogénation de l'acétylène ;  
 par G. DUPONT et R. LOMBARD.

(21.5.1941.)

L'hydrogénation catalytique de l'acétylène en éthane présente des difficultés dont la principale résulte du très gros dégagement de chaleur produit par la réaction. Très rapidement la température du catalyseur devient telle qu'elle entraîne la décomposition complète de l'acétylène en carbone et hydrogène. Les auteurs ont éliminé cette difficulté en diluant le mélange d'acétylène et d'hydrogène à l'aide de gaz ayant déjà réagi. Dans ces conditions, il est possible de fixer la température de catalyse à la valeur désirée, et d'obtenir, sans perte d'acétylène, un mélange d'éthane et de carbures supérieurs, d'autant plus riche en éthane que la température est plus basse.

Nous avons étudié la possibilité de réaliser la combinaison de l'hydrogène et de l'acétylène en vue de préparer l'éthane, suivant la réaction :



Cette réaction a fait l'objet de nombreux travaux ; signalons en particulier les études de Sabatier et Senderens (1) qui sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° Si on fait passer sur du nickel réduit, à la température ordinaire, de l'acétylène seul, ce dernier réagit violemment : le nickel est porté à l'incandescence et l'acétylène est décomposé en carbone, et hydrogène ou polymérisé en produits condensables riches en benzène.

2° Si on fait passer sur du nickel réduit, à la température ordinaire, un mélange d'hydrogène et d'acétylène, avec excès d'hydrogène (3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'acétylène dans l'expérience décrite) l'acétylène se combine à l'hydrogène ; la contraction est égale à deux fois le volume de l'acétylène mis en jeu. Il se forme des carbures saturés gazeux constitués en grande partie par de l'éthane, et des vapeurs condensables ; on ne trouve à la sortie pratiquement ni acétylène ni éthylène. La température atteint 100 et même 150°. Plus la température s'élève, plus la fraction condensable prend d'importance.

3° En utilisant un mélange de 2 volumes d'hydrogène et 1 vol. d'acétylène, la contraction est égale à 2,2 fois le volume de l'acéty-

(1) SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, 1899, 128, 1178,

lène utilisé; la proportion de matières condensables est plus grande que dans le premier cas.

4° Si l'on augmente la proportion d'acétylène, le métal s'échauffe de plus en plus; il se produit des vapeurs épaisses contenant des carbures aromatiques; la proportion d'acétylène ne réagissant pas devient importante; la proportion d'éthylène formé augmente, et finalement on arrive au foisonnement et à l'incandescence observés avec l'acétylène seul.

Paal et Schwartz (2) en 1915 montrèrent que l'acétylène se combine à l'hydrogène à froid, en quelques heures en présence de platine colloïdal ou de palladium colloïdal. Cette hydrogénation ne peut conduire sélectivement à l'éthylène, car, en mettant en présence des volumes égaux d'acétylène et d'hydrogène, ils obtiennent un gaz contenant 37 0/0 d'éthane, de l'éthylène, de l'acétylène et un peu d'hydrogène.

Un exemple de semi-réduction sélective de l'acétylène nous est donné par Traube et Passarge (3) qui montrèrent en 1916 que les sels chromeux en solution chlorhydrique réduisent l'acétylène en éthylène, et ne dépassent pas ce stade: ils s'inspiraient du reste, de travaux de Berthelot sur l'absorption de l'acétylène par le chlorure chromeux en solution ammoniacale.

Cette opération est une réduction par voie chimique et non une hydrogénation catalytique, et jusqu'à présent, nous n'avons aucun exemple de semi-hydrogénation catalytique.

Récemment, l'un de nous (4) a montré qu'en laissant séjourner le mélange  $C_2H_2 + 2H_2$  à la température ordinaire en présence de nickel Raney, la transformation en éthane était pratiquement complète. Par contre, en augmentant la proportion d'acétylène, on n'obtient qu'un éthylène souillé d'acétylène, d'éthane et de carbures supérieurs.

Les dispositifs décrits dans les travaux qui viennent d'être mentionnés ne permettent d'opérer que sur des débits gazeux très faibles ou un volume de gaz très limité: nous nous sommes proposés de chercher les conditions à remplir pour pouvoir traiter éventuellement de grands volumes gazeux.

La préparation de l'éthane à une échelle industrielle a déjà fait l'objet d'un brevet allemand de Caro et Franck (5) en 1919: on fait passer un mélange  $C_2H_2 + 2H_2$  à 100° sur un mélange de nickel et de palladium finement divisés (dans la proportion de 10 g de nickel pour 1 g de palladium) déposés sur un corps poreux comme le charbon, l'argile, la porcelaine, l'amiante. On obtient un gaz constitué par 90 0/0 d'éthane.

L'opération marche mieux que la réduction de l'acétylène en éthylène par le même procédé. Une surchauffe et la formation de produits liquides semblent évités par l'emploi de catalyseurs mixtes.

Quant à nous, nous avons cherché à effectuer l'hydrogénation

(2) PAAL et SCHWARTZ, *Ber.*, 1915, 48, 1195.

(3) TRAUBE et PASSARGE, *Ber.*, 1916, 49, 1696.

(4) DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, v. 3, 1032.

(5) CARO et FRANCK, D. R. P. 339-493, voir *Z.*, 1921, 4, 1221.

de l'acétylène à l'aide de nickel seul; nous avons systématiquement employé un mélange de 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'acétylène. Les catalyseurs utilisés ont été les suivants: nickel Sabatier supporté par de l'amiante, nickel Sabatier granulé avec des agents d'agglomération divers; nickel Raney obtenu en attaquant superficiellement des grains assez gros d'alliage Raney (6).

Après divers essais le choix s'est fixé sur un tube de 40 cm de longueur et 3 cm de diamètre, rempli de catalyseur et parcouru par le mélange gazeux. Ce tube pouvait être, soit chauffé par un four électrique, soit refroidi par un courant d'air. Il suffit de chauffer le catalyseur aux environs de 80° pour déclencher la réaction dans le cas où l'on emploie le nickel Sabatier; dans le cas de nickel Raney le chauffage n'est pas nécessaire. Une fois la réaction commencée, la chaleur qu'elle dégage suffit à élever la température dans le tube jusqu'à des valeurs pouvant dépasser 500° et il importe de refroidir énergiquement le catalyseur.

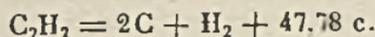
L'échauffement important du catalyseur au cours de la réaction avait déjà été signalé dans les articles précités; cet échauffement devient vite gênant lorsqu'on se propose de traiter de grands volumes gazeux, car il augmente très rapidement avec le débit; le catalyseur, nickel Sabatier ou nickel Raney, est alors rapidement porté au rouge, entraînant la décomposition d'une notable proportion de l'acétylène mis en jeu.

La réaction  $C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6 + 76,34$  calories, est très exothermique. Si nous supposons le régime permanent établi, le catalyseur porté à la température de régime et les échanges de chaleur avec l'extérieur nuls, les gaz, entrant à 0° dans le tube à catalyse atteindraient une température que nous pouvons calculer.

La formule de Mallard et Le Chatelier qui donne la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer une molécule d'un gaz de  $T_0$  à  $T$  à pression constante devient, dans le cas de l'éthane :

$$Q_{T,T} = \frac{6,5}{10^3} (T - T_0) + \frac{10,2}{10^6} (T^2 - T_0^2)$$

Pour l'intervalle de température 0° — 2210°, cette formule donne  $Q = 76,3$  c, quantité de chaleur égale à la chaleur de réaction. La température atteinte par le gaz serait donc théoriquement de 2210°. Evidemment, la décomposition de l'acétylène interviendra avant, mais, dans nos expériences, la température s'élevait rapidement à 500°, et, dans ces conditions, l'acétylène était décomposé quantitativement en hydrogène et carbone. D'ailleurs la décomposition de l'acétylène en hydrogène et carbone est elle-même exothermique :



En supposant que l'acétylène mélangé à 2 volumes d'hydrogène soit intégralement décomposé, la chaleur libérée par un molécule

(6) Ce dernier a été préparé et étudié par M. TABUTEAU.

d'acétylène échaufferait 3 molécules d'hydrogène et deux atomes de carbone et le catalyseur atteindrait une température voisine de 850°. On conçoit que, dans ces conditions, la décomposition une fois amorcée se poursuive.

Il convient, pour éviter absolument cette décomposition, de ne pas dépasser 200° à 250°, d'ailleurs à 250°, on obtient une assez forte proportion de polymères liquides de l'acétylène, ce que nous désirons éviter ; en restant au-dessous de 200°, on n'obtient pratiquement que des produits gazeux, éthane et butane, comme on le montrera plus loin.

Il faut d'ailleurs remarquer que, si le nickel est un excellent catalyseur d'hydrogénation, c'est aussi un excellent catalyseur de décomposition des hydrocarbures, et, en particulier, de l'acétylène. Moissan et Moureux (7) montrèrent, dès 1896 que l'acétylène, mis en contact avec les métaux réduits, notamment le nickel, s'échauffe et se décompose.

Sabatier lui-même a constaté que, vers 300°, le nickel décompose l'acétylène en carbone, éthane, méthane, etc... ; vers 325°, l'éthane se décompose au contact du nickel en carbone et méthane.

L'étude qui précède montre que le dégagement de chaleur produit dans la réaction d'hydrogénation de l'acétylène est très grand et tout à fait comparable à une chaleur de combustion, et on peut difficilement espérer dissiper cette chaleur à l'extérieur. En effet, si on veut refroidir le tube à catalyse extérieurement, il faut refroidir les parois si énergiquement qu'une partie importante du gaz se trouve trop refroidie et échappe à la réaction.

Une solution consiste à diluer le mélange  $C_2H_2 + 2H_2$  dans un gaz inerte ; on peut songer à l'hydrogène, mais son élimination ultérieure risque d'être assez pénible : en fait, il vaut mieux utiliser le gaz ayant déjà réagi.

Une molécule d'acétylène et deux molécules d'hydrogène ( $C_2H_2 + 2H_2$ ) doivent être diluées dans  $n$  molécules de  $C_2H_6$  de façon que les produits de la réaction restent aux environs de 200°, c'est-à-dire que l'on doit vérifier la relation :

$$(n + 1) 2,8 = 76,34 c.$$

2,8 étant le nombre de calories nécessaires pour élever une molécule d'éthane de 0° à 200°.

L'équation précédente donne  $n = 26$ .

Si nous tenons compte de la contraction qui accompagne la réaction nous voyons que 1 volume de gaz entrant dans l'appareil devrait être dilué dans  $\frac{26}{3} = 8$  volumes de gaz ayant déjà réagi.

Pratiquement, du reste, il y a d'autres causes de refroidissement et il suffit de diluer le mélange initial à l'aide d'un volume 4 fois plus grand de gaz ayant déjà réagi.

Nous avons réalisé cette dilution de la façon suivante : une pompe reprend une partie du gaz à la sortie du tube à catalyse et le renvoie à l'entrée où il dilue le mélange initial.

(7) MOISSAN et MOUREUX, *C. R.*, 1000, 122, 1240.

Des barboteurs ou des compteurs permettent de vérifier que le débit dans la canalisation de retour est 4 fois plus grand que dans la canalisation d'arrivée.

Nous avons ainsi opéré avec un tube à catalyse contenant 30 g de nickel réduit supporté par de l'amiante, et préparé en imprégnant l'amiante d'un lait d'hydroxyde de nickel et en effectuant la réduction par l'hydrogène à 300°. Le débit est réglé de façon à ne pas dépasser 230°. Dans le cas où on ne fait pas fonctionner la pompe une zone chaude occupant une longueur de 7 cm se localise vers l'entrée du tube. Dans le cas où la pompe fonctionne, cette zone chaude disparaît et la température s'uniformise d'un bout à l'autre du tube.

Voici les résultats obtenus :

	sans faire repasser les gaz	en faisant repasser les gaz
Durée .....	1 heure	une demie-heure
Vol. du mélange initial .....	23 litres	21 litres
Vol. du mélange final .....	7,8 litres	7,3 litres
Contraction .....	64 0/0	65 0/0
Densité du mélange initial ..	0,34	0,34
Densité du mélange obtenu ..	0,74	0,89
Bilan $\left\{ \begin{array}{l} V_1 D_1 \\ V_2 D_2 \end{array} \right.$ .....	7,6	7,2
	5,8	6,5
Pertes en 0/0 .....	23 0/0	9 0/0

Analyse du gaz obtenu :

Non saturés .....	1,5	1
Carbures lourds .....	17	29,5
H <sub>2</sub> .....	39	28,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	34	35
N <sub>2</sub> .....	7	7
O <sub>2</sub> .....	1,5	1

Ces chiffres sont particulièrement concluants ; la mise en circuit des gaz ayant déjà réagi permet d'aller beaucoup plus vite, donne un gaz contenant moins d'hydrogène, et la destruction de l'acétylène est nettement moins importante. Le catalyseur travaille dans de meilleures conditions car la zone chaude occupe tout le tube.

Pour l'analyse des gaz, nous avons absorbé les hydrocarbures lourds par de l'huile minérale, qui absorbe intégralement le butane et les carbures supérieurs, et une partie de l'éthane. Dans les deux cas la masse moléculaire moyenne de la fraction absorbée par l'huile est  $M = 45$ . Ce gaz est donc constitué vraisemblablement par du butane (dont la masse moléculaire est 58) et de l'éthane, dans la proportion de 46 0/0 d'éthane et 54 0/0 de butane.

Tenant compte de cette hypothèse, la composition du gaz obtenu (cas de la remise en circuit des gaz) devient :

Non saturés .....	1
Butane .....	16
Hydrogène .....	26,5
Ethane .....	48,5
Azote .....	7
Oxygène .....	1

et nous pouvons dresser le bilan de l'opération :

21 litres de gaz contenant 7 litres d'acétylène et 14 litres d'hydrogène donnent 7,3 litres de gaz contenant :

48,5 0/0 de $C_2H_2$	soit 3,6 l.	correspondant à	3,6 l. de $C_2H_2$	7,2 l. de $H_2$
16 0/0 de $C_2H_{10}$	soit 1,2 l.	—	2,4 l. —	3,6 l. —
26,5 0/0 de $H_2$	soit 1,9 l.	—	—	1,9 l. —
Total.....			6,0 l. de $C_2H_2$	12,7 l. de $H_2$

La quantité d'acétylène qui passe dans les produits gazeux représente les 86 0/0 de l'acétylène utilisé.

La quantité d'hydrogène qui passe dans les produits gazeux représente les 90 0/0 de l'hydrogène utilisé.

Le rendement de la réaction est donc voisin de 90 0/0 en produits gazeux.

Des opérations effectuées à une échelle semi-industrielle nous ont montré l'excellence de ce procédé.

Voici le bilan d'une opération semi-industrielle :

460 litres d'hydrogène et 230 litres d'acétylène donnent 230 litres de gaz de composition :

Ethane.....	60 0/0
Carbures lourds..	22 0/0 (butane 5 0/0 et autres 17 0/0)
Hydrogène.....	18 0/0

L'analyse a été faite par condensation et distillation.

*Conclusion.* — Le dispositif décrit permet d'obtenir avec un rendement excellent, à partir de l'acétylène et de l'hydrogène, un mélange de carbures saturés où domine nettement l'éthane.

**N° 73. — Recherche de l'anhydride sulfureux en présence des vapeurs d'iode, de chlorure ou de bromure de soufre; par F. TARADOIRE.**

(11.7.41.)

Le cuivre ou l'argent chauffés à 100° permettent, en milieu anhydre, la séparation de l'anhydride sulfureux d'avec les vapeurs d'iode, de chlorure de soufre ou de bromure de soufre.

$SO_2$  peut ensuite être caractérisé par la réaction de Büdcker et grâce à quelques modifications apportées à la méthode indiquée par Egrive, il est possible de déceler  $6 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>3</sup> de gaz.

Des précisions sont données sur le mode opératoire, le choix et le traitement des métaux.

Au cours de l'étude de l'action du soufre sur les chlorates, bromates et iodates, il a été nécessaire de séparer qualitativement  $SO_2$  des divers composés volatils formés. La réduction par le soufre des ions du type  $XO_3^-$  donnant  $SO_2 + SO_3$  et de l'halogène pouvant, soit se combiner au soufre en excès, en donnant du chlorure ou du bromure, soit rester à l'état libre, comme dans le cas de l'iode.

Ces composés se formant en milieu anhydre, leur séparation devait se faire dans les mêmes conditions, pour éviter toute réaction mutuelle, entraînant leur destruction ou leur transformation. Pour les séparer, nous avons recherché des corps solides, capables d'absorber  $S_2Cl_2$ ,  $S_2Br_2$  ou  $I_2$  tout en retenant le moins possible de gaz sulfureux. Ce dernier, entraîné par l'air ou par un gaz inerte, pouvait ensuite être décelé par un réactif spécifique.

A la température ordinaire, les composés volatils à absorber possédaient les tensions suivantes, en mm de mercure :

$S_2Cl_2$	10,7 à 20°
	18,6 à 31° (1)
$I_2$	2,9 à 20° (2)
$S_2Br_2$	0,25 à 20°
	0,47 à 30° (3)

Mais les halogénures de soufre se formant à la surface des particules de ce corps, celles-ci se trouvaient partiellement dissoutes en donnant des masses pâteuses et de ce fait, ces composés présentaient dans le cas étudié, des tensions de vapeur inférieures à celles indiquées ci-dessus et relatives aux corps purs.

#### *Recherche de l'anhydride sulfureux par le réactif de Bödeker-Egriwe.*

La présence de l'anhydride sulfureux dans les mélanges gazeux a été décelée par le réactif de Bödeker, en utilisant la dissolution ammoniacale de nitroprussiate de zinc, suivant la méthode mise au point par Egriwe (4). D'après cet auteur, elle permettrait d'observer une coloration rouge encore visible avec 0,0037 mg d' $SO_2$  ( $127 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>3</sup> dans 5 cm<sup>3</sup> de solution) en modifiant légèrement cette méthode, nous avons reconnu que sa sensibilité pouvait être accrue.

Pour la préparation et la conservation du réactif, nous avons suivi les indications données par Egriwe, mais au lieu de l'utiliser sous la forme d'une pâte épaisse, nous avons employé une suspension de 1,5 g de nitroprussiate de zinc dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau. De plus, au lieu de conserver le réactif sur la baguette de verre ayant servi à sa préparation, les gouttes obtenues après dissolution du précipité par les vapeurs d'ammoniaque, ont servi à imbiber un empilage de trois bandelettes de papier filtre de 25 × 6 mm que l'on a placé sur le trajet du gaz à analyser, la coloration rouge, due à l'anhydride sulfureux, étant plus visible sur le papier que sur une baguette de verre. Enfin, pour assurer un meilleur contact entre le gaz et le réactif et concentrer l'action de l' $SO_2$  sur une surface réduite, le mélange gazeux à examiner, traversait le dispositif que nous avons décrit antérieurement (5) et résultant d'une modification de celui indiqué par Copaux, Perpérot et Hocart (6); après avoir suivi le tube effilé le jet de gaz venait frapper le papier, maintenu à une faible distance de l'orifice du tube (3 à 4 mm) et perpendiculairement à son axe. En présence de quantités minimales d' $SO_2$ , il se formait une tache rouge circu-

laire, caractéristique de ce gaz et disparaissant par action de  $\text{ClH}$  concentré.

En diluant une quantité connue d'anhydride sulfureux, dans de l'air sec, contenu dans une burette à gaz, puis en débitant des volumes mesurés de ce mélange et en les faisant passer à travers le dispositif muni de papiers imbibés du réactif, préparé comme il vient d'être indiqué, nous avons obtenu, avec un ajutage de 1,1 mm de diamètre, des taches rouges nettement visibles, avec des volumes en  $\text{SO}_2$  pur, de  $6.10^{-5}$   $\text{cm}^3$  contenus dans 600  $\text{cm}^3$  d'air sec (circulant à raison de 2,7 litres par heure).

Pour pouvoir déceler des quantités aussi faibles, quelques précautions sont nécessaires et, comme l'avait indiqué Egrive, le réactif ne doit pas être trop dilué. Dans ce but, le papier réactif était d'abord soumis pendant dix minutes à l'action d'un courant d'air pur et sec (2,7 l/heure) dans le dispositif lui-même, puis par une manœuvre de robinets, on faisait agir ensuite le mélange gazeux renfermant les traces d' $\text{SO}_2$  et la coloration rouge était obtenue en quinze minutes environ, avec  $6.10^{-5}$   $\text{cm}^3$  de ce gaz.

Lorsque le mélange renfermait beaucoup d'anhydride sulfureux, la coloration du papier était immédiate, mais elle disparaissait rapidement en laissant une tache jaunâtre, par suite de l'excès de gaz.

L'action sur le réactif de Bodeker-Egrive, des vapeurs des divers composés pouvant se trouver mélangés avec l'anhydride sulfureux a été examinée :

*Chlorure de soufre.* — Coloration rouge identique à celle donnée par  $\text{SO}_2$  et disparaissant par action prolongée des vapeurs de monochlorure. Cette coloration paraît due à la formation d'acide sulfureux, résultant de l'hydrolyse des vapeurs au contact du papier humide.

*Bromure de soufre.* — Coloration jaune citron du papier réactif. Bien que l'hydrolyse de ce composé donne aussi de l'acide sulfureux, du fait que  $\text{S}_2\text{Br}_2$  se trouve partiellement dissocié, dès la température ordinaire, ses vapeurs contiennent du brome libre, et ce dernier détruisant les ions  $\text{SO}_3^-$  il ne peut y avoir de coloration rouge.

*Iode.* — Coloration bleue du papier humide, mais réactif inaltéré, car par action ultérieure de l' $\text{SO}_2$ , la coloration bleue disparaît et passe au rouge.

En résumé, tous ces corps agissant sur le réactif ou sur le papier lui servant de support, il était nécessaire de les éliminer avant de rechercher l'anhydride sulfureux.

#### *Élimination du chlorure de soufre.*

Divers corps susceptibles de retenir les vapeurs de monochlorure, ont été examinés. Dès la température ordinaire le soufre solide fixe ces vapeurs, mais il ne constitue pas un absorbant assez énergique. Parmi les métaux divisés, l'étain se combine facilement au  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , mais il se forme du soufre et un chlorure d'étain volatil,

qui prend la place de l'halogénure de soufre dans le mélange gazeux.

La limaille d'argent retient totalement ces vapeurs, mais même à chaud, la saturation est assez rapidement atteinte, si on prolonge leur action. Par contre le cuivre a permis un arrêt total, même en prolongeant leur passage, surtout lorsque le métal était maintenu à 100°.

#### *Elimination du bromure de soufre et de l'iode.*

Par suite de l'instabilité du  $S_2Br_2$ , ses vapeurs renferment du brome libre. Comme dans le cas du chlorure de soufre, nous avons essayé d'arrêter les vapeurs d'iode ou de bromure, à l'aide de métaux divisés, en opérant à diverses températures. Parmi les solides essayés, seuls le cuivre et l'argent se sont montrés des absorbants efficaces, le cuivre étant encore le plus actif, surtout à 100°.

#### *Séparation des corps en présence.*

En résumé, dans tous les cas étudiés, il a été nécessaire de choisir entre le cuivre et l'argent.

Le cuivre divisé employé, provenait du travail du métal à la fraiseuse et présentait une grande surface; il était constitué par des lamelles plates ayant comme dimensions moyennes: longueur 2,7 mm, largeur 0,8 mm, épaisseur 0,2 mm. Après dégraissage à la benzine, ces lamelles étaient décapées par ébullition avec une solution de cyanure de potassium, essorées, lavées à l'eau, puis à l'alcool et après un nouvel essorage, séchées rapidement à l'étuve à 100° pour chasser l'alcool en évitant toute oxydation. Nous avons vérifié que le décapage du cuivre à l'acide nitrique, laissant la surface légèrement oxydée et peu active, ne convenait pas dans ces conditions.

L'argent a été utilisé sous la forme de limaille fine, tamisée en conservant la partie passant à travers un tamis à mailles de 0,96 mm et retenue par un tamis à mailles de 0,56 mm. Avant usage, le métal était décapé au CNK bouillant, lavé, puis séché comme le cuivre.

Dans les séparations effectuées, les colonnes de métaux divisés, préalablement desséchées par un courant d'air sec, étaient maintenues à 100°; elles avaient un diamètre de 10 à 15 mm et une longueur de 50 à 200 mm suivant la quantité de vapeur à retenir et de manière à réduire au minimum l'absorption de  $SO_2$  par le solide. Par suite de la grande surface présentée par ces métaux, du gaz sulfureux se trouvait en effet retenu et il était nécessaire de tenir compte de ce fait lorsque la concentration de ce gaz était faible. Nous avons trouvé que les quantités fixées par des colonnes fraîchement décapées, de 200 mm de longueur et de 11,2 mm de diamètre, atteignaient au maximum et à 100°:

Cuivre: 0,094 cm<sup>3</sup>      Argent: 0,001 cm<sup>3</sup>

Le volume gazeux retenu par le cuivre (par adsorption et oxydation), n'est pas négligeable, mais comme ce métal s'est montré plus actif que l'argent, vis-à-vis des corps à retenir, nous avons adopté la règle suivante : les quantités d'anhydride sulfureux et d'halogène libérées par action du soufre sur les sels oxyhalogénés, se trouvant liées, l'aspect des mélanges solides, après réaction, permettait d'avoir une idée de la quantité de  $S_2Cl_2$ ,  $S_2Br_2$  ou  $I_2$  mis en liberté et par suite sur celle de  $SO_2$ ; les halogénures de soufre rendant les mélanges pâteux et l'iode les colorant en brun ou en noir. En présence de minimes quantités de  $SO_2$ , l'argent était utilisé, car à  $100^\circ$  il ne retenait que des traces de ce gaz et toutes les vapeurs émises. Par contre, si ces dernières étaient abondantes, on utilisait une colonne de cuivre de 150 à 200 mm qui les retenait entièrement, ainsi qu'une faible quantité de gaz sulfureux. En suivant cette règle, nous avons pu effectuer les séparations dans les meilleures conditions.

Les produits fixés sur les métaux les noircissent, mais on peut les régénérer par décapage avec une solution du cyanure concentré et bouillante.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. HARVEY et H. SCHUETTE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, 48, 2066.
- (2) RUFF et WINTERFELD, *Ber.*, 1903, 36, 2437.
- (3) BAXTER, HICKEY et HOLMES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, 29, 127.
- (4) E. EGRIWE, *Zeit. Anal. Ch.*, 1925, 65, 182.
- (5) F. TARADOIRE, *Documentation scientifique*, t. 97, p. 1938.
- (6) H. COPAUX, H. PERPÉROT et H. HOCART, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 37 (4), 1925.

#### N° 74. — Action du bioxyde de chlore sur le soufre ; par F. TARADOIRE.

(11.7.41.)

Le soufre mis en contact avec le bioxyde de chlore, même dilué, le décompose avec explosion, puis se combine au chlore et à l'oxygène mis en liberté, en donnant du chlorure de soufre et de l'anhydride sulfureux.

Quelles que soient les conditions dans lesquelles les corps réagissent, il n'y a jamais inflammation du soufre.

En présence d'un excès d'eau, la décomposition du  $ClO_2$  est lente et donne de l'acide sulfurique.

L'étude de l'inflammation des mélanges de soufre et de chlorates par l'acide sulfurique, nous a conduit à examiner l'action exercée par le bioxyde de chlore sur le soufre;  $ClO_2$  figurant parmi les produits de décomposition de l'acide chlorique.

Il n'existe sur ce sujet, que peu de renseignements, les auteurs

ayant traité cette question, s'étant bornés à signaler la décomposition explosive du bioxyde en présence de quelques métalloïdes, du soufre en particulier, et l'on ne trouve aucune indication sur les produits formés (1). Divers essais effectués à basse température ( $t < 30^\circ$ ) ont été entrepris en vue de déterminer la nature des produits de la réaction et de voir si le  $\text{ClO}_2$  était susceptible d'enflammer le soufre.

Utilisé les produits suivants :

— Soufre ordinaire en canons ou soufre purifié par distillation dans un courant d'azote, broyés, puis tamisés.

— Chlorates de potassium et de baryum, purifiés suivant les indications données antérieurement (2) et ne renfermant pas de bromate.

— Acide oxalique cristallisé et acide sulfurique concentré; produits purs.

— Sable blanc siliceux, lavé à l'acide chlorhydrique puis calciné.

#### *Action du $\text{ClO}_2$ dilué sur le soufre sec.*

En utilisant le dispositif suivant, nous avons pu réaliser un dégagement lent de bioxyde mélangé d'air et le mettre en contact avec du soufre divisé. Dans le fond d'un gros tube à essais, on plaçait quelques gouttes d'acide sulfurique et au-dessus un excès de chlorate solide (de potassium ou mieux de baryum) puis, on introduisait dans le gaz dégagé un autre tube, de diamètre inférieur au premier, contenant le soufre et présentant au-dessus de ce corps, des ouvertures permettant la circulation du mélange  $\text{ClO}_2 + \text{air}$ . Ce mode opératoire ayant pour but de se rapprocher des conditions réalisées en traitant par l'acide sulfurique les mélanges de soufre et de chlorates.

En opérant avec du soufre sec, il y a eu explosion dès le contact avec le bioxyde, puis ce dernier continuant à se dégager, il s'est produit une série d'explosions successives et dans l'obscurité on a pu observer que chacune était accompagnée d'une légère émission de lumière. Bien que la température du soufre dans le tube central, se soit élevée jusqu'à  $80^\circ$  environ, il ne s'est jamais enflammé, mais il s'est liquéfié peu à peu en formant une masse pâteuse, qui reprise par le tétrachlorure de carbone, a donné avec l'ammoniaque, la coloration violette caractéristique du monochlorure de soufre.

En résumé, par action du bioxyde de chlore dilué sur le soufre, il se produit même à basse température une explosion comme l'ont signalé divers auteurs, mais sans inflammation du métalloïde, placé cependant dans un mélange gazeux contenant de l'oxygène libre provenant de l'air ou de la décomposition du  $\text{ClO}_2$ .

#### *Action du $\text{ClO}_2$ concentré sur le soufre sec.*

Un dégagement lent de bioxyde n'ayant pas provoqué d'inflammation, nous avons essayé de mettre le soufre en présence d'un

volume important de gaz concentré. Le bioxyde nécessaire, obtenu en décomposant le chlorate de potassium par l'acide sulfurique, a été recueilli par déplacement dans des flacons en verre pyrex, à large goulot de 300 cm<sup>3</sup> environ de capacité. Bien que le gaz ainsi préparé soit concentré, il renfermait de l'air, mais ce procédé nous a paru le seul réalisable par suite du danger qu'aurait présenté l'explosion en vase clos d'un tel volume gazeux.

En introduisant dans chaque flacon, du soufre divisé, il s'est produit dans tous les essais une vive explosion, mais sans rupture des récipients. Au début, le soufre disposé dans une coupelle de verre était descendu rapidement dans le gaz, mais dans ces conditions, seule la surface de la masse pulvérulente, entrant en contact avec le ClO<sub>2</sub> en assurait la décomposition explosive et aucune inflammation n'a pu être observée. Pour rendre le contact plus intime, le soufre a été placé par la suite, dans des ampoules en verre très mince, de 15 mm de diamètre, soufflées à l'extrémité de tubes à essais de 9 × 10 mm. A l'aide d'un tube de verre incliné à 60° environ et servant de guide on faisait glisser ces ampoules de manière à ce qu'elles viennent se briser contre les parois internes des flacons, pleins de bioxyde, réalisant le contact brusque du gaz avec tout le soufre mis en suspension lors de la rupture de l'ampoule. Cependant, en utilisant jusqu'à 0,75 g de soufre, il y a eu explosion mais sans inflammation.

Pour vérifier si les produits gazeux provenant de la décomposition du bioxyde étaient susceptibles d'assurer la combustion du métalloïde, après chaque explosion nous avons introduit dans les flacons, des coupelles de verre contenant du soufre allumé, lequel a continué à brûler, mais plus difficilement que dans l'air. Enfin, en introduisant dans ClO<sub>2</sub> une coupelle contenant du soufre allumé, celui-ci s'est éteint au moment de l'explosion.

En résumé, le soufre mis en présence d'une masse importante de bioxyde de chlore, bien supérieure à celle pouvant résulter de la décomposition d'un chlorate par quelques gouttes d'acide sulfurique, provoque toujours l'explosion du gaz, mais ne s'enflamme pas. Ceci peut s'expliquer par le fait que le soufre ne prend feu spontanément en présence d'oxygène que lorsqu'il se trouve porté à une température d'environ 250°. La chaleur dégagée par la décomposition brusque du bioxyde de chlore et dont l'effet principal réside dans la dilatation de ses produits de décomposition, est insuffisante pour porter le métalloïde à 250°, d'où l'absence d'inflammation constatée dans ces conditions.

#### *Action du ClO<sub>2</sub> concentré sur le soufre humide.*

Au cours des essais précédents, nous avons remplacé le soufre sec, par une pâte formée d'eau et de soufre divisé; la masse humide obtenue par malaxage, placée dans des ampoules en verre mince, a été introduite dans les flacons renfermant le ClO<sub>2</sub> concentré, suivant le procédé venant d'être décrit. Avec une pâte contenant 28,5 0/0 d'eau, il y a eu détonation du gaz comme en milieu sec,

mais avec 37,3 et 48,1 0/0 d'eau, le soufre s'est oxydé lentement et sans explosion, en donnant  $\text{ClH} + \text{SO}_4\text{H}_2$ .

L'eau enrobant les particules solides, empêche l'explosion et pour que celle-ci cesse de se produire, il faut une quantité de liquide suffisante pour pouvoir enrober tous les grains, par suite de leur mouillage difficile. Ceci laisserait supposer que la décomposition explosive du gaz au contact de la matière sèche, ne serait pas due à une action de surface, mais plutôt à la chaleur résultant de l'attaque de la surface des particules, le  $\text{ClO}_2$  se décomposant avec explosion dès qu'en un point de sa masse il se trouve porté à une température supérieure à  $65^\circ$ . En présence d'un excès d'eau recouvrant tous les grains de soufre, le gaz ne pouvant agir qu'à l'état de dissolution, son action oxydante devient lente, sans jamais être explosive, comme on a pu l'observer.

### *Produits formés par action du $\text{ClO}_2$ sur le soufre.*

Comme nous l'avons indiqué, par action des produits de décomposition du bioxyde sur le soufre, il se forme du chlorure de soufre,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Pour rechercher la nature des autres composés formés, il était nécessaire de pouvoir mettre en contact le métalloïde avec un volume suffisant de bioxyde de chlore, sans provoquer la destruction brutale de ce gaz. Après quelques essais préliminaires, nous avons reconnu qu'en interposant entre le générateur à  $\text{ClO}_2$  et le soufre, une colonne de sable, on réalisait les conditions requises pour permettre l'étude de cette réaction.

Pour faciliter les opérations, il a été utilisé non du bioxyde pur, mais le mélange  $\text{ClO}_2 + \text{CO}_2$ , obtenu en chauffant au bain-marie du chlorate de potassium en présence d'acide oxalique et d'acide sulfurique; l'anhydride carbonique, gaz inerte, servant à entraîner les produits formés. Le mélange gazeux, traversait un tube en U présentant des branches de diamètres différents et dans l'une desquelles était placé le soufre. La première recevant le mélange gazeux et ayant 5 mm de diamètre était remplie de sable siliceux, ainsi que la partie inférieure et recourbée du tube. La deuxième branche de 15 mm de diamètre, présentait au fond une couche de sable de 10 mm sur laquelle était disposée le soufre. La hauteur totale de la colonne de sable que les gaz devaient traverser, était de 14 à 15 cm, et grâce à cette disposition, il n'y a jamais eu d'explosion.

En mettant en présence le  $\text{ClO}_2 + \text{CO}_2$  et le soufre l'attaque a toujours été vive. Cependant, si elle a été immédiate en milieu sec (produits desséchés sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) elle a été précédée, avec les produits non desséchés, par une sorte de période d'induction, pendant laquelle, on a pu observer une accumulation du gaz verdâtre au-dessus du soufre; puis, après une légère déflagration avec destruction du  $\text{ClO}_2$  accumulé, l'attaque s'est amorcée immédiatement. Dans tous les cas, elle s'est poursuivie avec énergie et a eu, pour conséquence, une disparition du soufre sous forme de produits gazeux ou volatils et une forte élévation de tempé-

rature; de plus, une partie du soufre s'étant liquéfiée a coulé en imbibant le sable.

Après condensation des produits formés, on a pu caractériser le monochlore de soufre et l'anhydride sulfureux, constituant les principaux composés ayant pris naissance, ainsi qu'une faible quantité d'un dérivé oxyhalogéné du soufre ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ ) donnant au contact de l'eau  $\text{ClH} + \text{SO}_4\text{H}_2$ , mais dont la nature exacte n'a pu être déterminée avec précision, par suite de la faible quantité recueillie.

De plus, les produits dégagés contenaient de l'oxygène libre; en opérant dans un appareil préalablement purgé d'air par passage d'un courant de  $\text{CO}_2$  sec, en éliminant  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  par une colonne de limaille de cuivre, maintenue à  $100^\circ$ , dans les conditions indiquées antérieurement, puis  $\text{SO}_2 + \text{CO}_2$ , par un lavage à la soude, il est resté un résidu d'oxygène, absorbable en totalité par le pyrogallate de potassium et ayant atteint  $57$  à  $62 \text{ cm}^3$ , pour une attaque de  $3,6 \text{ g}$  de  $\text{ClO}_3\text{K}$  par le mélange des acides oxalique et sulfurique. En recueillant séparément, au cours des opérations, les diverses fractions absorbables par le pyrogallate et en déterminant leur volume, on a pu observer que la quantité d'oxygène libre entraînée était fonction de la vitesse de passage du courant gazeux à travers la couche de soufre. Le  $\text{ClO}_2$  donnant par décomposition  $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  et le chlore se combinant à chaud avec le soufre, beaucoup plus facilement que l'oxygène, une partie de ce dernier s'est trouvée entraînée par le courant de  $\text{CO}_2$ , sans avoir pu entrer en combinaison.

### Conclusions.

Dès la mise en présence du soufre avec le bioxyde de chlore, même dilué par de l'air ou de l'anhydride carbonique, il y a explosion comme l'avaient signalé divers auteurs, puis combinaison du soufre avec les produits de décomposition, chlore et oxygène. Il se forme surtout du monochlorure de soufre et de l'anhydride sulfureux et de petites quantités d'un dérivé oxyhalogéné du soufre, qui n'a pu être identifié. Si la durée de contact entre le soufre et les produits de décomposition est insuffisante, on retrouve de l'oxygène libre parmi les produits de la réaction.

En aucun cas, le soufre ne prend feu en présence du  $\text{ClO}_2$  gazeux, même si ce dernier est concentré et en grand volume, bien que ses produits de décomposition soient susceptibles d'assurer la combustion du métalloïde préalablement allumé. Malgré le dégagement de chaleur résultant de la décomposition du gaz et de l'oxydation du soufre, ce corps ne se trouve pas porté à une température suffisante pour qu'il puisse prendre feu dans ces conditions.

### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) F. STADION, *Ann. Chim. Phys.* (2), 1818, 8, 406; MILLION, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1843, 7, 308; MOISSAN, *Chimie Minérale*, t. 1, p. 294.  
(2) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1152.

N<sup>o</sup> 75. — Structure des colorants hydroxylés  
du triphénylméthane d'après leurs spectres d'absorption.  
I. Généralités; par M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS.

(10.5.1941.)

De nombreuses hypothèses ont été émises afin d'expliquer, par des formules de structure, la couleur et les métamorphoses des colorants hydroxylés du triphénylméthane (benzaurines, phtaléines, sulfonephtaléines). Toutefois cette structure est loin d'être établie et aucun argument décisif n'avait jusqu'ici permis soit de confirmer soit d'écarter la plupart des hypothèses émises.

Une étude générale des spectres d'absorption (ultra-violet et visible) a permis, pour la première fois, de montrer que les colorants de ces trois séries peuvent, en solution neutre, prendre trois formes colorées dans le visible, transformables les unes dans les autres réversiblement. Le spectre d'une forme donnée est, compte tenu des radicaux présents sur ces molécules, sensiblement le même quelle que soit la série à laquelle appartient la substance qui se trouve sous cette forme.

Les résultats de ces recherches permettent également de montrer qu'aucune des hypothèses proposées, en ce qui concerne la structure de ces substances, ne peut être regardée comme générale et que pour la plupart elles doivent être définitivement écartées.

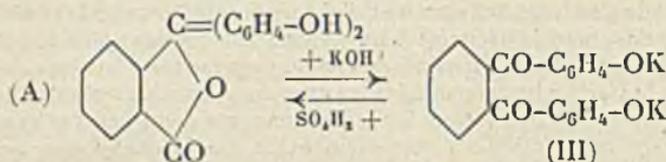
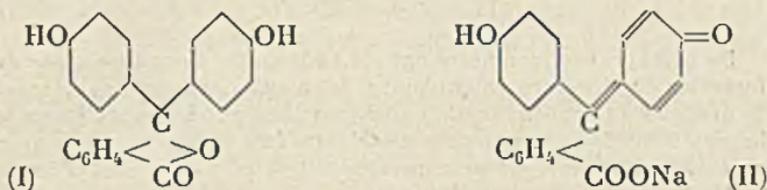
Bien que du point de vue de leurs applications, en tant que colorants, les dérivés hydroxylés du triphénylméthane (benzaurines, phénolphtaléines, phénolsulfonephtaléines) ne se classent pas parmi les plus importants, l'étude de leurs caractères chimiques et celle de leurs métamorphoses ont donné lieu à un nombre considérable de recherches. Cependant les travaux poursuivis en vue d'établir leur structure, d'après leurs propriétés spectrales, sont peu nombreux et n'ont pas eu un caractère général. De plus, les mesures faites en ce qui concerne leurs spectres ont été pour la plupart qualitatives.

Si l'on attribue le plus souvent la structure paraquinoïde à ces composés, toutefois aucun argument d'ordre expérimental n'a encore permis soit de confirmer définitivement cette structure, soit encore d'écarter certaines des hypothèses émises par divers savants afin d'expliquer leur couleur dans le visible et leurs transformations intramoléculaires. Je citerai, parmi ces hypothèses, celles dont on a fait le plus état (en particulier celles qui sont encore parfois admises) en indiquant très brièvement les arguments qui ont été invoqués pour les soutenir, puis je les discuterai d'après les spectres d'absorption, déterminés au cours des présentes recherches.

I. — Les premières formules par lesquelles Baeyer (1) représenta les phtaléines (qu'il avait découvertes en traitant l'anhydride phtalique par les phénols) ne furent pas retenues. Plus tard (2), ayant réalisé

la synthèse de la phtaléine du phénol à partir du diphénylphtalide, il lui attribua la formule (I).

Bernthsen (3), par analogie avec ce qui était admis pour d'autres séries de colorants, proposa de représenter les sels colorés de la phtaléine par la structure quinoïde (II).

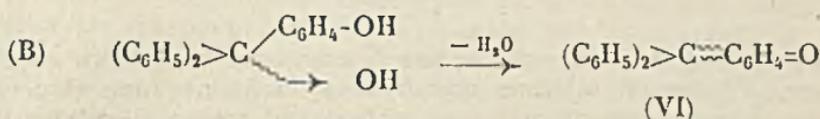
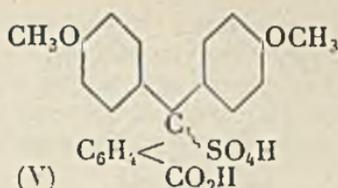
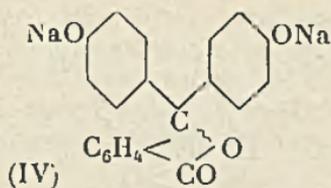


Les critiques, assez vives, que souleva alors cette conception étaient inspirées à la fois par le fait que les chimistes n'étaient pas encore familiarisés avec l'idée qu'un corps liquide ou dissous peut exister sous plusieurs formes transformables les unes dans les autres réversiblement, et que, d'autre part, ils n'étaient pas suffisamment avertis que les propriétés caractéristiques des groupes fonctionnels sont parfois fortement modifiées suivant la nature des atomes ou des groupes d'atomes auxquels ils sont liés. C'est ainsi que la formation d'éthers lactoniques, par action des halogénures d'alcoyles sur les phtaléines en milieu alcalin, semblait incompatible avec la formule quinoïde (II). De même, le fait que les cycles lactoniques sont ordinairement très stables dans la série aromatique alors que, si l'on admet l'hypothèse de Bernthsen, un tel cycle doit s'ouvrir en présence de traces d'alcalis dans le cas des phtaléines, conduisit plusieurs chimistes à rejeter cette hypothèse.

S'appuyant sur la facilité avec laquelle les transpositions s'effectuent dans la série des alcoylidène-phtalides, Hans Meyer (4) admit que la forme lactonique des phtaléines, stable en milieu acide ou neutre, s'isomérisait dans les alcalis en orthodicétones (III) selon le schéma (A).

Baeyer (5) tenta d'étendre aux formes colorées des para-hydroxy-triphénylcarbinols sa théorie de la « valence carbonium », tout d'abord imaginée pour expliquer la couleur des corps halochromes. Il attribua la couleur des phtaléines à la présence, dans leurs molécules, d'une valence de nature particulière, aisément ionisable, qu'il représente par une ligne brisée. D'après ce savant, les phtaléines incolores auraient la formule (I), alors que leurs sels alcalins et les di-éther-oxydes colorés dans  $\text{SO}_3\text{H}_2$  auraient respectivement les structures (IV) et (V).

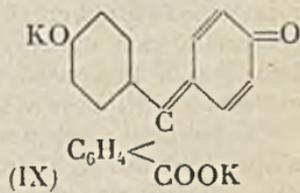
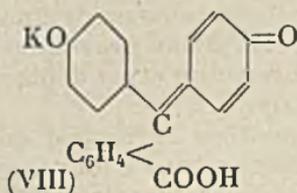
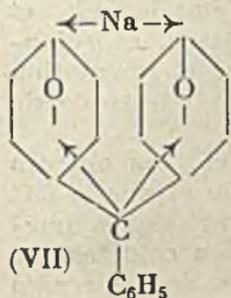
En ce qui regarde la fuchsone (VI) qui ne peut avoir une telle structure, Baeyer admet que ce composé, ainsi que ses dérivés hydroxylés, possèdent une « valence carbonium double » dont il explique la

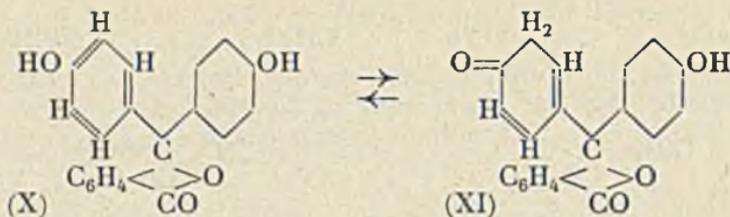


formation de la façon suivante : la liaison carbinolique du para-hydroxytriphenylcarbinol se transforme en valence « carbonium » et le OH quitte le carbone central ; la valence « carbonium » s'unit alors à une valence ordinaire pour former une « valence carbonium double » selon le schéma (B). Observons tout de suite que cela revient à représenter la double liaison d'une façon particulière sans que cela constitue un progrès.

Un peu plus tard, Baeyer (6) ayant observé que les colorants dérivés du triphénylméthane possèdent, en dehors du groupe quinonique, au moins un groupe OH ou NH<sub>2</sub> en para vis-à-vis du carbone central, émet une autre hypothèse. Il attribue la coloration de ces composés à un mouvement rythmique dû à l'oscillation d'un atome d'hydrogène, de métal ou d'halogène, entre les deux atomes d'oxygène ou d'azote, en sorte que chacun des noyaux prend alternativement la forme quinonique. Il représente le sel de Na coloré de la benzaurine selon (VII).

Le fait que les quinones donnent avec les sels alcalins des phénols des combinaisons aisément décomposables par les acides et plus colorés que les quinones elles-mêmes, conduisit Acree (7) à penser que la coloration des indicateurs ne tient pas, comme on le croit généralement, à la présence pure et simple d'un noyau quinonique, mais à l'existence du sel phénolique d'un tel composé, auquel il donne le nom de *quinophénolate*. Le groupe quinophénolate peut, d'après cet auteur, exister en équilibre sous au moins deux formes ; les changements de couleur seraient liés aux transformations de ces formes l'une en l'autre (ou aux mouvements correspondants des électrons). Les sels colorés des phénolphtaléines auraient les formules (VIII) et (IX).





Sans appuyer son hypothèse par des arguments d'ordre expérimental, Pfeiffer (8) attribue aux hydroxyfuchsones une structure quinhydronique résultant d'une saturation intramoléculaire des valences partielles des groupes OH et C=O.

Tasmann (9) ayant étudié l'influence de la substitution sur la stabilité des chaînes lactoniques, et ayant constaté, comme Hjelt (10), que, dans la série aromatique, l'ouverture du cycle se fait difficilement, en déduisit que l'opinion généralement admise concernant l'ouverture de la chaîne lactonique de la phénolphtaléine est inexacte. Il attribue le passage de la forme incolore des phtaléines en leur forme colorée à un phénomène de tautomérie céto-énolique selon (X)  $\rightleftharpoons$  (XI).

Pour d'autres savants, la propriété que possèdent certaines substances organiques d'absorber la lumière visible est due à la présence, dans leurs molécules, d'atomes ionisés.

C'est ainsi qu'Ostwald (11) suppose que les indicateurs colorés sont des bases ou des acides faibles, dont un des ions a une couleur différente de celle des composés non dissociés. Waddell (12) adopte cette conception et admet que la fluorescéine qui, incolore dans le benzène, vire dans l'eau en vert fluorescent par les alcalis et en jaune verdâtre par les acides, possède un ion acide vert et un ion basique jaune.

Dilthey et Wizinger (13) s'inspirant à la fois de la conception de Pfeiffer qui attribue la couleur des corps à la présence dans leurs molécules d'atomes non saturés et de celle d'Ostwald sur la coloration des ions, adoptant enfin la représentation de Werner pour les complexes, proposèrent les énoncés suivants :

1° Les chromophores sont des atomes coordinativement non saturés ;

2° Le passage d'un atome coordinativement non saturé, c'est-à-dire d'un chromophore, à l'état ionoïde provoque une très grande augmentation de l'intensité d'absorption.

Ces auteurs insistent sur l'importance de l'état ionoïde et admettent en conclusion : « que le passage d'un atome, coordinativement non saturé, à l'état d'ion provoque une augmentation brusque de l'intensité d'absorption et un déplacement brusque de cette absorption vers le rouge ».

Observons que, pour justifier le second énoncé, ces auteurs s'appuient sur certains phénomènes d'halochromie et sur le fait que, d'après eux, les bases des colorants aminés du triphénylméthane étant faiblement ionisées sont incolores ou peu colorées. Or j'ai constaté que la plupart des bases hydratées des colorants

aminés (fuchsines, rhodamines, acridines...) sont susceptibles d'exister sous une forme qui possède exactement la même absorption que le sel. En réalité ces savants ont fait une erreur en admettant, après un examen superficiel, que les bases aminées, étant faiblement ionisées par rapport aux sels, sont peu colorées.

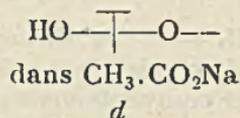
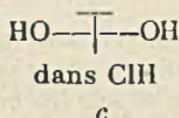
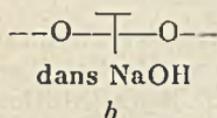
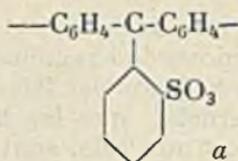
II. — Si les discussions concernant la structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après des considérations sur leur comportement chimique et sur les couleurs de leurs solutions sont nombreuses, celles qui ont eu pour base de leurs arguments des mesures d'absorption sont rares. Parmi les recherches effectuées sur l'absorption de ces substances je citerai celles de R. Meyer et O. Fischer (14), (15), de Orndorff, Gibbs, Mc Nulty et Shapiro (16), de Thiel et Diehl (17), de Mohler, Forster et Schwarzenbach (18).

A la suite d'un premier travail concernant l'absorption de quelques phtaléines et oxyphénylphtalides, (mesures qualitatives) R. Meyer et O. Fischer (14) émirent des conclusions qui étaient en faveur de la théorie des oscillations de Baeyer (15). Plus tard, ayant étudié l'absorption de la fuchsone et de la benzaurine, ils constatent, ce qui est en contradiction avec cette théorie, que ces deux corps ont des spectres semblables. Il s'ensuit, ajoutent ces auteurs, que contrairement à Baeyer, l'introduction de OH sur la fuchsone ne provoque aucun phénomène particulier et a seulement pour effet de déplacer l'absorption vers le rouge.

Orndorff, Gibbs et Mc Nulty (16) étudient l'absorption de la benzaurine, de la phtaléine, de l'isophtaléine, et du diphenylphtalide dans divers milieux. Ils décrivent les phénomènes observés mais ne tirent aucune conclusion d'ordre général concernant la structure de ces substances.

En ce qui regarde les recherches de Thiel et Diehl (17) je n'ai pu consulter le mémoire dans lequel elles se trouvent exposées et j'ai dû me contenter de prendre connaissance du résumé paru dans le *Central Blatt*. L'étude spectrale de la phtaléine et de quelques-uns de ses dérivés conduisit ces auteurs à admettre que la théorie de Acree, complétée par la conception de Pfeiffer concernant les combinaisons halochromes, rend très bien compte des phénomènes qu'ils ont observés.

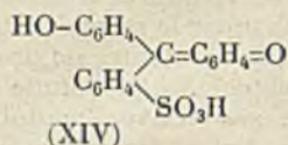
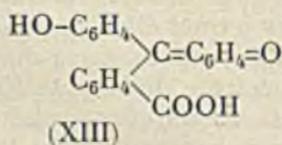
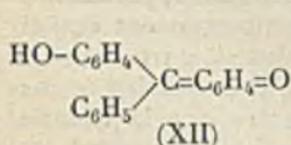
Enfin je citerai les recherches faites par Mohler, Forster et Schwarzenbach (18) qui ont étudié l'absorption de la phénolsulfonephtaléine en milieu aqueux en présence de ClH, de NaOH et de CH<sub>3</sub>.COONa. Ayant observé que l'absorption de chacune de ces trois solutions correspond à l'existence de trois formes différentes pour ce composé, ils admettent que chaque changement de forme est accompagné de l'entrée ou de la sortie d'un proton. D'après ces savants, les trois variétés de phénolsulfonephtaléine seraient des électro-isomères. En désignant par  $\top$  le groupe *a*, ils représentent chacun des isomères par les formules *b*, *c*, *d*. D'après les spectres, *b* correspond à la forme B, *c* à la forme B' et *d* à la variété A (formes qui seront définies par la suite).



III. — Ce rapide aperçu des efforts faits depuis trois quarts de siècle par d'éminents chimistes en vue d'établir les formules par lesquelles on doit représenter les colorants hydroxylés dérivés du triphénylméthane, montre à la fois le grand intérêt que les chercheurs ont attaché à la connaissance de la structure de ces composés et les difficultés qu'ils ont rencontrées au cours de telles recherches puisque, actuellement encore, cette structure est loin d'être établie.

J'ai pensé qu'une étude générale des spectres d'absorption de ces corps devait permettre à la fois de discuter les hypothèses émises sur leur structure et de préciser cette structure.

La fuchsone dont la structure ne semble avoir été discutée que par Baeyer est, dans cette série du triphénylméthane, le corps le plus simple possédant un noyau quinonique. Les dérivés hydroxylés de la fuchsone (benzaurine), de son acide ortho-carboxylique (phénolphtaléine) et de son acide ortho-sulfonique (phénolsulfonephtaléine), constituent les premiers termes de chacune des séries des benzaurines, des phtaléines et des sulfonephtaléines. Si l'on adopte, pour ces substances, la structure quinoïde, on peut les représenter respectivement par les schémas (XII), (XIII) et (XIV) qui mettent en évidence l'identité de leurs structures :



Etant donnée cette identité de structure, étant donné également que la présence des groupes  $\text{---COOH}$  et  $\text{---SO}_3\text{H}$  en ortho n'exerce, comme je l'ai constaté dans d'autres séries, qu'une faible influence sur l'absorption des corps colorés dans le visible, j'ai émis l'hypothèse que toutes ces substances doivent avoir des spectres très voisins. En sorte que, toute détermination de structure concernant les composés de l'une de ces séries devait permettre de préciser la structure des corps des autres séries. C'est bien ce que l'expérience a vérifié.

Ayant ainsi établi l'identité des spectres d'absorption de ces trois séries de composés (compte tenu des substituants introduits sur les corps (XII), (XIII) et (XIV)), j'ai été conduite à penser qu'à cette parenté dans l'absorption doit correspondre une analogie dans leurs possibilités de métamorphoses, sauf naturellement en ce qui regarde

les réactions intramoléculaires dues à la présence des groupes  $-COOH$  et  $-SO_3H$  (lactonisations). C'est encore ce que l'expérience a vérifié.

L'ensemble des recherches, effectuées sur un certain nombre de substances de chacune de ces séries, m'a permis d'établir pour la première fois que :

1° *En milieu neutre, tous les dérivés para-hydroxylés issus soit de la fuchsonne, soit de son acide ortho-carboxylique, soit encore de son acide ortho-sulfonique sont susceptibles d'exister sous trois formes colorées dans le visible, (soient A, B, B' ces formes), transformables les unes dans les autres réversiblement.*

2° *Compte tenu des substituants présents sur la molécule, le spectre d'une forme donnée (colorée ou incolore) est sensiblement le même quelle que soit la série à laquelle appartient la substance qui se trouve sous cette forme.*

3° *Aucune des hypothèses émises jusqu'ici, concernant la structure que l'on doit attribuer aux formes colorées de ces corps, ne permet d'expliquer tous les faits observés et la plupart d'entre elles doivent être écartées.*

Afin de pouvoir discuter brièvement les structures de ces formes tautomères dont l'existence a été révélée pour la première fois par l'analyse spectrale, j'indiquerai quelques-uns des résultats obtenus au cours de ces recherches.

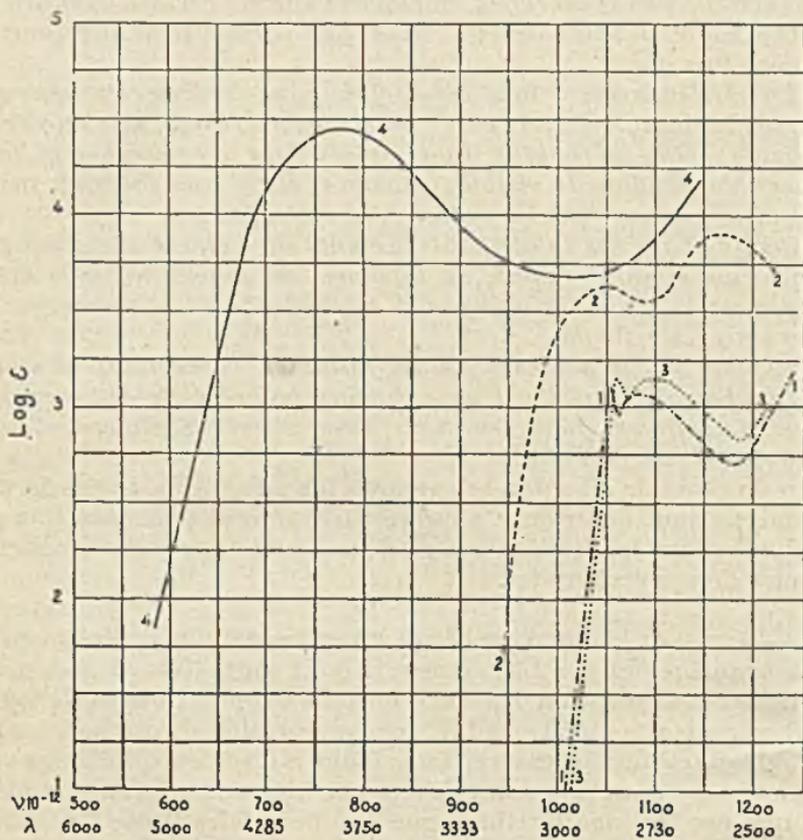
IV. — Avant de commencer l'étude proprement dite de l'absorption des benzaurines et des phtaléines, il était tout d'abord nécessaire de connaître l'absorption des corps les plus simples dont ils dérivent, d'analyser ensuite l'effet produit sur l'absorption de ces substances par l'introduction successive dans leurs molécules de chacun des chromophores dont on admet l'existence dans les colorants étudiés, ainsi que par les modifications que l'on peut faire subir à ces chromophores (éthérification des groupes OH, par exemple...).

Le triphénylméthane est le corps possédant le squelette carboné le plus complet dont dérivent les aurines et les phtaléines. Son spectre, dans l'ultra-violet moyen, ressemble à celui du toluène en concentration triple. Si l'on passe de ce corps au carbinol correspondant, l'absorption change peu (léger effet hypsochrome), la substitution ayant lieu sur le carbone méthanique.

L'introduction d'un hydroxyle, en para vis-à-vis du carbone central, sur l'un des noyaux, provoque une variation d'absorption semblable à celle que l'on observe quand on passe du toluène au paracrésol. De même, le changement d'absorption qui se produit quand on passe de la solution neutre du parahydroxytriphénylcarbinol à sa solution alcaline (NaOH) est tout à fait analogue à celui qui existe entre la solution neutre et la solution alcaline du paracrésol (compte tenu de la présence des deux groupes  $C_6H_5$ ). Sur la figure 1 se trouvent tracées les courbes d'absorption du parahydroxytriphénylcarbinol (variété incolore) dans l'alcool (courbe 1) et dans KOH alcoolique (courbe 2), ainsi que celle du paraméthoxytriphénylcarbinol dans l'alcool (courbe 3).

Le parahydroxytriphénylcarbinol se transforme réversiblement

selon (C) en la fuchsonne (fig. 1, courbe 4), corps coloré dans le visible.



1. p-hydroxytriphenylcarbinol dans l'alcool.
2. p-hydroxytriphenylcarbinol dans KOH alcoolique.
3. p-méthoxytriphenylcarbinol dans l'alcool.
4. Fuchsonne dans l'alcool.

Fig. 1

L'introduction sur la fuchsonne d'un ou de deux groupes OH en position para, produit l'effet normal d'une telle substitution. Quand on effectue les mesures d'absorption dans l'alcool, l'éther, le benzène, le passage de la fuchsonne à la benzaurine est seulement accompagné d'un glissement des bandes vers les grandes longueurs d'onde sans que la forme de ces bandes se trouve modifiée de façon sensible.

Le spectre de la solution chloroformique de benzaurine N/2000 correspond à celui d'un mélange de deux corps. L'un d'eux (soit A) possède un spectre tout à fait semblable à la fois à celui de la benzaurine dans le benzène et à celui de son éther méthylique. L'absorption du second corps (soit B') est très différente de celle de A (forme et position des bandes). Si l'on acidule légèrement cette solution chloroformique, le spectre de A disparaît et l'on ne perçoit

plus que celui de B'. Enfin, en solution alcaline, la benzaurine prend une troisième forme B.

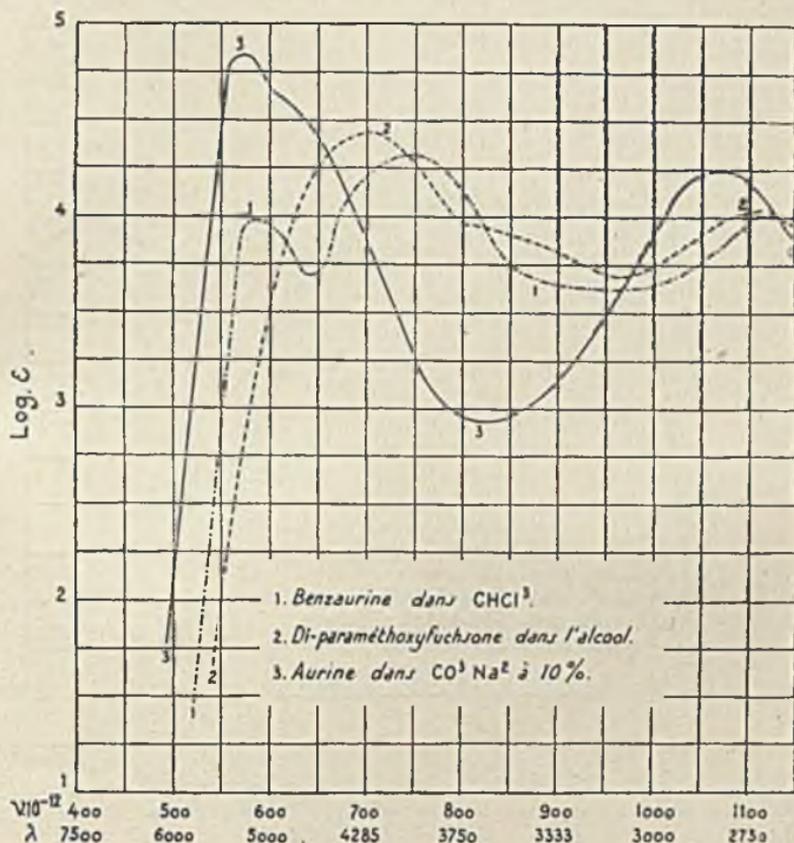
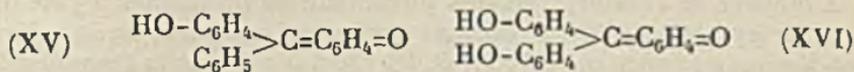
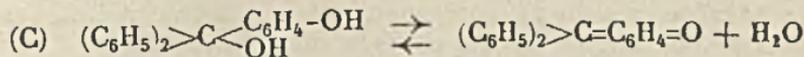


Fig. 2

La tétrabromobenzaurine est sous la forme A dans le benzène l'éther, le dioxane... et prend la forme B dans l'alcool et dans les alcalis.

De même les éthers méthyliques de ces substances ont (compte tenu de l'influence exercée par les groupes méthoxy) la même absorption et, par suite, la même structure que la fuchsonne. (Voir sur la figure 1 la courbe de la fuchsonne (courbe 4) et sur la figure 2 la courbe du diéther méthylique de l'aurine en solution alcoolique (courbe 2)).



En ce qui regarde les phénolphtaléines, il ne pouvait être question d'étudier directement leurs formes colorées en milieu neutre, puisque ces substances ne s'y trouvent que sous forme lactonique

incolore. Je me suis adressée à l'ester quinoïde de la tétrabromophénolphtaléine, dont le spectre doit être très voisin de celui de la

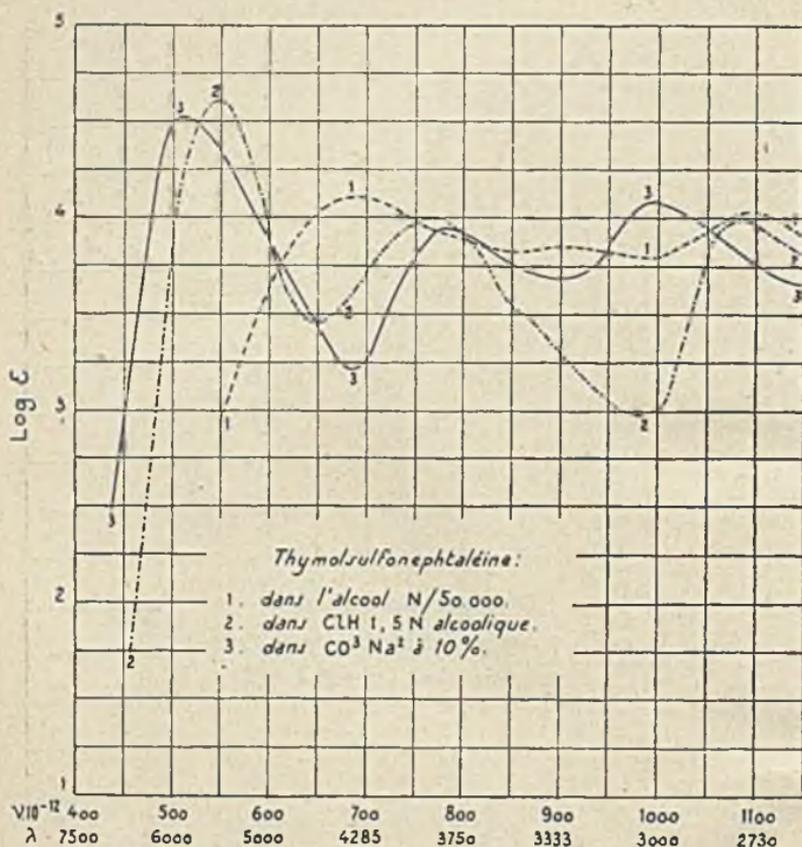


Fig. 3

forme quinonique libre de la phtaléine. On sait en effet que l'éthérisation d'une fonction acide ne modifie pas sensiblement l'absorption des corps organiques. L'analyse spectrale de ce composé, préparé à l'état très pur par M. Cagniant, a donné des résultats très intéressants. Elle a permis de vérifier l'hypothèse émise précédemment concernant l'identité des spectres, et par suite des structures, des benzaurines et des phtaléines et de confirmer les faits observés dans la série de la benzaurine. La figure 4 contient les courbes d'absorption de l'ester quinoïde de la tétrabromophénolphtaléine dans le benzène (courbe 1) (correspondant à la forme A), et dans l'alcool N/50.000 (courbe 2) (qui est celle de la forme B).

La mesure de l'absorption des phénolsulfonephtaléines a permis d'établir que ces substances peuvent également se trouver en équilibre sous les trois formes colorées A, B, B'. C'est ainsi que la thymolsulfonephtaléine se trouve sous la forme A dans l'alcool N/50.000 (figure 3, courbe 1), sous la forme B' dans ClH 1,5 N alcoolique (courbe 2) et sous la variété B dans  $\text{CO}_3 \text{Na}_2$  (courbe 3).

Ces substances peuvent également exister sous deux formes



spectre est formé par la juxtaposition des spectres de chacune de ces formes. Dans d'autres cas, l'équilibre étant fortement déplacé en faveur de l'une des formes, seul le spectre de cette forme apparaît dans celui de la solution. Ajoutons toutefois que les spectres des trois variétés A, B, B' d'une même substance se trouvent situées sensiblement dans la même région en sorte que, si la solution ne contient qu'une petite quantité de l'une des formes, celle-ci n'est pas aisément décelable.

La figure 4 contient, en dehors de la courbe 2 qui est celle de la forme B de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine, des courbes d'absorption de solutions dans lesquelles se trouve surtout la forme A : celles de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine dans le benzène (courbe 1), de la phénolsulfonephtaléine dans  $H_2O$  (courbe 3), de la tétrabromophénolsulfonephtaléine dans une solution alcoolique 1,5 N de  $CH_3, COOH$  (courbe 4) et de la dibromothymolsulfonephtaléine dans  $ClH$  alcoolique 1,5 N (courbe 5).

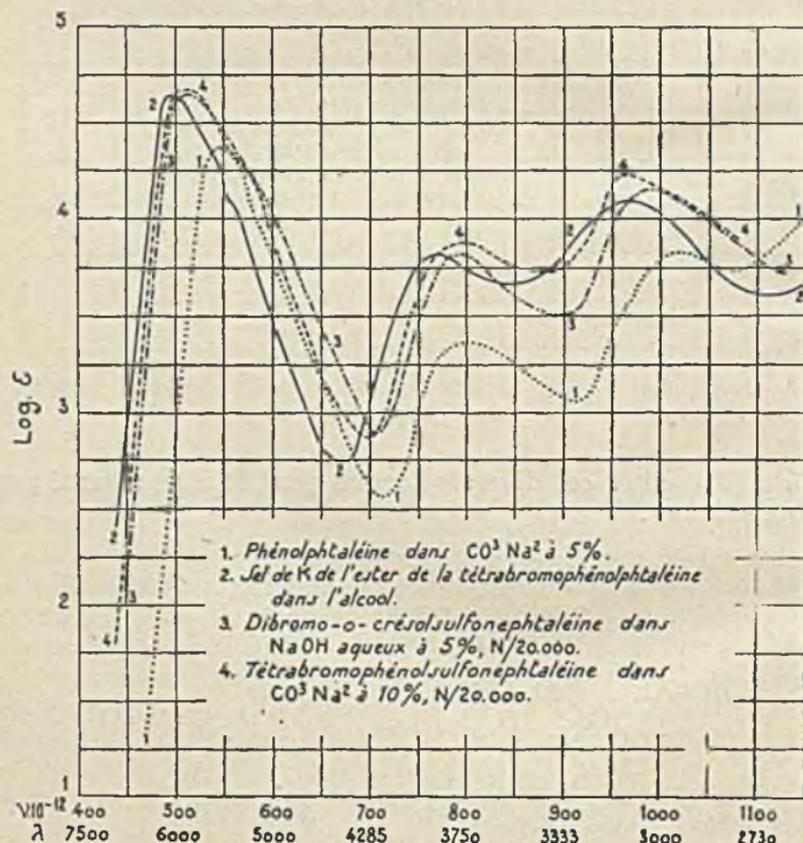


Fig. 5

Sur la figure 5 se trouvent tracées les courbes de solutions contenant surtout la variété B : celles de la phénolphtaléine en solution alcaline (courbe 1), du sel de potassium de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine (courbe 2), de la dibromo-o-crésolsulfonephtaléine

dans NaOH (courbe 3) et de la tétrabromophénolsulfonephtaléine dans  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (courbe 4). Enfin sur la figure 6 on trouvera les courbes des solutions dans l'acide chlorydrique 1,5 N alcoolique de la phénolsulfonephtaléine (courbe 1), de l'orthocrésolsulfonephtaléine (courbe 2). Ces deux corps prennent dans ces conditions le forme B'.

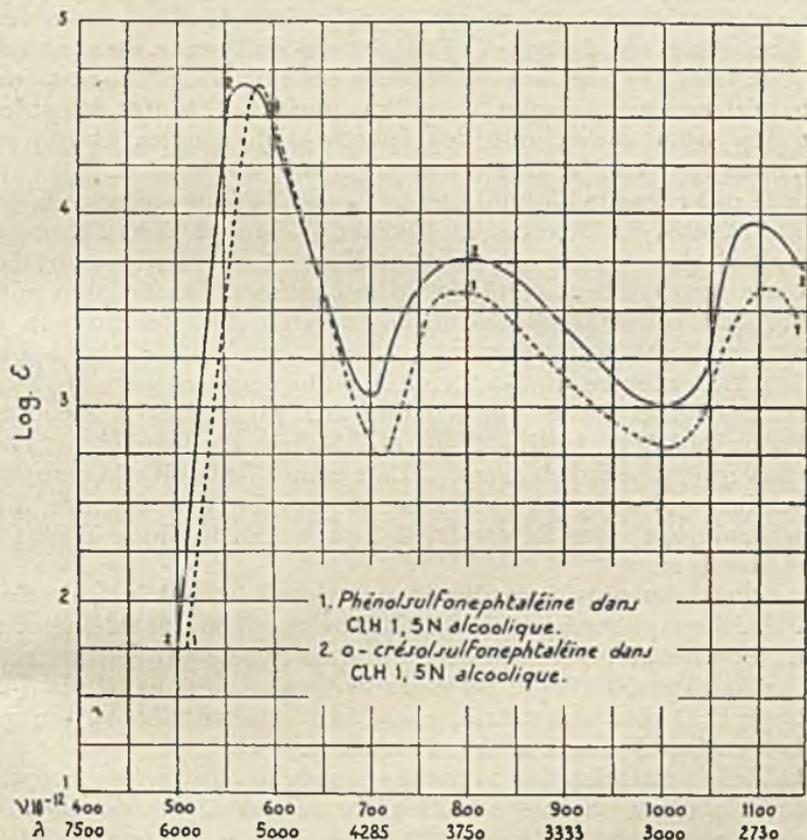


Fig 6

V. — L'ensemble des résultats obtenus par l'analyse spectrale de toutes ces substances va permettre à la fois de discuter les hypothèses émises concernant leurs structures et d'examiner quelles sont les formules qu'il convient d'attribuer aux formes A, B et B' sous lesquelles elles sont susceptibles d'exister.

D'après Hans Meyer (4), la phtaléine aurait, en milieu alcalin, la structure d'une orthodicétone (III). Or le fait seul que des corps tels que la benzaurine, l'ester coloré de la tétrabromophénolphtaléine, qui pourtant ne peuvent avoir une telle formule, ont, soit en milieu neutre soit en présence d'alcalis, le même spectre que le sel de Na de la phtaléine, permet d'écarter cette hypothèse. Ajoutons que M. Lin Che Kin (19) qui, dans mon laboratoire, a étudié l'absorption de l'éther méthylique de (III) a constaté que cette absorption est tout à fait différente (forme et position des bandes) de celle de la phtaléine en milieu alcalin.

De même la théorie de Baeyer, (5) d'après laquelle la couleur visible des dérivés du triphénylméthane est due à la présence, dans les molécules de ces corps, d'une « valence carbonium », ne peut être retenue. En effet, d'après cette conception, les phtaléines ont une valence « carbonium » simple et doivent être représentées par la formule (IV), alors que la benzaurine et les éthers quinoïdes des phtaléines contiennent une valence « carbonium double » et doivent avoir une structure du type (VI). Une telle différence de structure devrait se traduire par une différence notable dans l'absorption. Or l'expérience montre que, sous leur variété A, toutes les substances des trois séries ont des spectres identiques, et que de même, sous leur variété B, elles ont la même absorption.

Pour ce qui regarde l'hypothèse des « oscillations » proposée par ce même savant, R. Meyer et O. Fischer (15) ont déjà souligné que la fuchsonne, qui ne peut être le siège d'un tel phénomène, possède un spectre semblable à celui de la benzaurine. J'ai de mon côté, constaté que l'éther-oxyde de la benzaurine dont les noyaux ne peuvent prendre alternativement la forme quinonique, a sensiblement le même spectre que la forme A de la benzaurine.

La conception d'Acree, qui attribue aux phtaléines la structure de quinophénolates alcalins (VIII) et (IX), est également à écarter par le fait que, *en milieu neutre*, l'éther coloré de la tétrabromophénolphtaléine, qui ne peut évidemment prendre la structure d'un quinophénolate, a, sous la variété B, un spectre identique à celui de son sel alcalin.

On ne peut non plus regarder comme possible la théorie de Tammann. L'éther quinonique de la tétrabromophénolphtaléine ainsi que la tétrabromophénolsulfonephtaléine qui ne peuvent prendre la forme énolique, puisque les deux hydrogènes en ortho vis-à-vis du groupe C=O sont substitués, possèdent la même absorption que les sels alcalins de la phtaléine du phénol.

Enfin si l'on examine les hypothèses suivant lesquelles l'apparition de la couleur visible dans les corps organiques est liée à la présence dans leurs molécules d'atomes ionisés (Ostwald, Waddell, Hantzsch, Dilthey et Wizinger, Schwarzenbach...), il me semble bien difficile de les admettre, quand on constate que les solutions alcalines et les solutions neutres, aqueuses, de la tétrabromophénolsulfonephtaléine peuvent avoir les mêmes spectres; que la tétrabromobenzaurine et l'ester de la tétrabromophénolphtaléine ont la même absorption dans l'alcool et dans NaOH alcoolique, et enfin, que les diverses variétés des substances étudiées peuvent aussi bien exister en milieu neutre qu'en présence d'acide.

De même, la conception de Mohler, Forster et Schwarzenbach (18) ne peut être admise. Ces auteurs n'ont étudié l'absorption que d'un seul corps de la série et sans faire varier la dilution. Il s'est trouvé que dans les conditions décrites (voir p. 869) chacune des solutions semble ne contenir qu'une seule forme (A dans  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , B dans NaOH, B' dans ClH). Or comme l'équilibre entre les diverses formes dépend de la concentration ainsi que du nombre et de la nature des radicaux présents sur les noyaux aromatiques, les conclusions de ces savants ne se vérifient pas, même pour l'exemple qu'ils ont

choisi, quand on fait varier la concentration, comme on peut le voir sur le tableau. La phénolsulfonephtaléine qui dans l'alcool se trouve sous la forme A pour de grandes dilutions, existe en solutions plus concentrées sous les deux formes A et B'. Il en est de même pour les autres termes de la série. Enfin le même phénomène est observé dans la série de la benzaurine et de la phtaléine : la tétrabromobenzaurine et l'ester de la tétrabromophénolphtaléine existent en milieu neutre, en présence d'acide et en milieu alcalin sous la forme B.

VI. — Les faits qui viennent d'être exposés permettent de penser que la présence d'atomes ionisés (ions libres, ions mixtes...) à l'intérieur des molécules ne modifie pas, par elle-même, la couleur de ces molécules de façon appréciable.

Ce que l'on peut, me semble-t-il, admettre c'est que la présence de charges électriques est susceptible de provoquer, par attraction ou répulsion de certains atomes ou groupes d'atomes, une modification soit dans la valeur des angles valentiels de certains atomes, soit dans la configuration spatiale des molécules. On peut aussi admettre que, par influence électrostatique, due à la présence de ces atomes ionisés, il puisse se former des associations entre des atomes ou des groupes d'atomes fixés sur deux noyaux différents faisant partie d'une même molécule, comme il s'en forme entre molécules voisines dans les corps halochromes.

VII. — Il reste maintenant à examiner quelles sont les formules que l'on peut attribuer aux trois variétés A, B, B' sous lesquelles les corps de chacune des séries (XII), (XIII) et (XIV) sont susceptibles d'exister.

Afin d'avoir une vue d'ensemble des principaux résultats obtenus au cours des présentes recherches, j'ai indiqué sur le *tableau* ci-dessous, pour certaines des substances étudiées, les formes dont la présence a pu être nettement décelée par l'analyse spectrale, dans les conditions de solvant et de concentration données. Les formes colorées sont désignées comme dans le texte par : A, forme dont le spectre est semblable à celui de la fuchsone ; B, seconde forme ; B', troisième forme et C forme carbinolique incolore. Les flèches indiquent le sens dans lequel l'équilibre se déplace entre les formes présentes lorsque la dilution change.

On peut observer : 1° que les formes A et B' sont susceptibles d'apparaître l'une et l'autre en solution neutre et en milieu acide ; 2° que la variété B peut exister soit dans des solvant neutres, soit en présence d'acide ou d'alcali ; 3° que la forme B n'apparaît guère en milieu neutre que dans le cas des dérivés bromés, alors que B' existe surtout dans les solutions de dérivés non-bromés. Ceci montre l'importance que présente, pour l'existence des différentes formes, le nombre et la nature des atomes ou des radicaux fixés sur les noyaux aromatiques.

Pour ce qui est de la structure des formes A aucune difficulté ne se présente. Ces substances ayant en effet des absorptions tout à

	Norma- lité	Solutions aqueuses			Solutions alcooliques		
		Neutre	CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	Neutre	CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H	ClH
Phénolsulfone- phtaléine	N/2.10 <sup>3</sup>	A	A	B	↑A + B' ↓	↑A + B' ↓	B'
	N/2.10 <sup>4</sup>	A	A	B	↑A + B' ↓	↑A + B' ↓	B'
	N/5.10 <sup>4</sup>	A	»	»	↑A + B' ↓	↑A + B' ↓	»
Tétrabromo- phénolsulfone- phtaléine	N/2.10 <sup>3</sup>	Insol.	Insol.	»	A	»	»
	N/2.10 <sup>3</sup>	↑A + B ↓	A + B	B	A	A	↑A + C ↓
	N/2.10 <sup>4</sup>	↑A + B ↓	A + B	B	A	»	↑A + C ↓
	N/5.10 <sup>4</sup>	↑A + B ↓	»	»	A	»	»
O-Crésolsulfo- nephtaléine	N/2.10 <sup>3</sup>	A	Insol.	B	↑A + B' ↓	↑A + B' ↓	B'
	N/2.10 <sup>4</sup>	A	»	B	↑A + B' ↓	↑A + B' ↓	B'
	N/5.10 <sup>4</sup>	A	»	»	↑A + B' ↓	↑A + B' ↓	»
O-Dibromocré- solsulfonephta- léine	N/2.10 <sup>3</sup>	Insol.	Insol.	»	A	»	»
	N/2.10 <sup>3</sup>	A	A	B	A	A	»
	N/2.10 <sup>4</sup>	A	A	B	A	A	»
	N/5.10 <sup>4</sup>	A	»	»	A	»	»
Thymolsul- fonephtaléine	N/2.10 <sup>3</sup>	Insol.	Insol.	»	↑A + B' ↓	↑A + B' ↓	»
	N/2.10 <sup>3</sup>	»	»	B	↑A + B' ↓	↑A + B' ↓	B'
	N/2.10 <sup>4</sup>	»	»	B	↑A + B' ↓	↑A + B' ↓	B'
	N/5.10 <sup>4</sup>	»	»	»	↑A + B' ↓	↑A + B' ↓	»
Dibromothym- olsulfone- phtaléine	N/2.10 <sup>3</sup>	Insol.	Insol.	»	A	»	»
	N/2.10 <sup>3</sup>	A	»	B	A	A	↑A + B' ↓
	N/2.10 <sup>4</sup>	A	»	B	A	A	↑A + B' ↓
	N/5.10 <sup>4</sup>	A	»	»	A	»	»
Ester quinoïde de la tétrabro- mophénol- phtaléine	N/2.10 <sup>3</sup>	Insol.	Insol.	B	↑A + B ↓	A + B	Décol.
	N/2.10 <sup>4</sup>	»	»	B	↑A + B ↓	A + B	»
	N/5.10 <sup>4</sup>	»	»	»	↑A + B ↓	A + B	»

fait semblables à celle de la fuchsone, compte tenu de la présence des substituants sur les noyaux aromatiques (voir les courbes d'absorption tracées sur les figures 1 et 4). Il semble donc tout à fait raisonnable de leur attribuer les formules structurales correspondant à celle de la fuchsone: soit la formule (XII) pour la benzaurine et ses dérivés, la formule (XIII) pour la phénolphtaléine et ses dérivés et enfin la structure (XIV) pour les sulfonephtaléines.

En ce qui regarde les formes B et B' de ces mêmes corps l'explication est moins aisée. On doit, me semble-t-il, écarter l'idée suivant laquelle la forme B serait un polymère de A. D'une part, en effet, l'absorption des solutions alcalines qui contiennent surtout cette forme varie très peu avec la dilution et, d'autre part, en milieu neutre, ce sont les solutions les plus diluées qui contiennent les plus fortes proportions de cette variété. Il n'est guère possible non plus d'envisager entre A et B une tautomérie dans le sens que l'on attribue ordinairement à ce mot, puisque la benzaurine, qui existe sous ces deux formes, ne peut présenter un tel phénomène. Il reste alors à envisager pour expliquer la différence d'absorption de ces deux formes soit une stéréoisomérisation d'un genre spécial (polymorphie) qui a été révélée par des mesures d'absorption pour certaines séries de substances (20), soit encore une interaction dans la molécule B entre des chromophores situés à proximité l'un de l'autre dans l'espace. On sait que de telles modifications de structure, que nos formules sont impuissantes

à représenter, peuvent parfois provoquer des changements importants, dans les propriétés spectrales des corps organiques.

Dans la première de ces hypothèses, la différence de structure entre les isomères proviendrait de ce que les angles que font entre elles les valences issues de certains atomes ne seraient pas les mêmes pour l'une et l'autre des formes. Ce phénomène peut s'expliquer si, par suite de l'attraction (ou de la répulsion) entre groupes fonctionnels fixés sur deux noyaux différents d'une même molécule, il se produit un rapprochement (ou un écartement) de ces noyaux entraînant ainsi une variation dans la valeur des angles valentiels de certains atomes, cette déformation des angles valentiels étant susceptible de provoquer une différence très importante de l'absorption, comme je l'ai montré dans de nombreux cas (21).

Il est également possible de concevoir, à la suite d'une déformation des angles valentiels, une disposition spatiale telle des noyaux aromatiques présents sur une molécule, que deux fonctions fixées sur deux noyaux différents viennent à proximité l'un de l'autre et qu'il se produise alors un phénomène d'halochromie analogue à celui que l'on observe dans le cas des quinhydrone.

A cela on peut objecter que les combinaisons du genre de la quinhydrone se dissocient aisément en présence d'acide ou par simple dilution, alors que la forme B existe en milieu acide et que l'équilibre se déplace en sa faveur lorsque la dilution augmente. Il est toutefois raisonnable de penser que de tels groupes halochromes, formés par réaction intramoléculaire entre fonctions présentes sur une même molécule sont plus stables.

Les hypothèses émises en ce qui concerne la structure de B sont valables pour tenter d'expliquer les propriétés spectrales de la forme B', dont l'absorption présente d'ailleurs une grande analogie avec celle de B.

Il y a toutefois lieu de remarquer que, contrairement à ce qui se passe pour la forme B, les proportions de cette forme diminuent quand on dilue les solutions dans lesquelles A et B sont présentes.

Les premières recherches faites en vue de préciser la nature de l'isomérisation de A, B et B' ont donné des résultats qui sont en accord avec l'hypothèse qui vient d'être exposée.

Observons que la fuchsone (pour laquelle on ne signale pas d'isomère) ne contient qu'un groupe fonctionnel. On peut admettre qu'aucune influence importante ne s'exerce à l'intérieur de la molécule entre les noyaux aromatiques. Comme les formes A ont une absorption analogue (et, par suite, une structure semblable) à celle de la fuchsone, il est à penser que, dans les molécules A, les fonctions n'exercent aucune interaction appréciable.

On doit écarter l'idée d'après laquelle l'existence de B et B' serait due à la présence des solvants. Les recherches entreprises avec M<sup>me</sup> Guilmart sur les spectres de diffusion de ces corps à l'état solide ont montré que B et B' existent à l'état cristallin (expériences inédites).

Par ailleurs, le fait seul que l'apparition de B et de B' est conditionnée en grande partie par le nombre et la nature des substituants

présents sur les noyaux, montre que l'existence de ces formes est liée aux interactions de ces substituants.

Enfin les premiers résultats, obtenus par l'analyse spectrale des éther-oxydes des benzaurines et des phtaléines, mettent en évidence que l'étherification des fonctions phénol a pour conséquence de supprimer dans presque tous les cas étudiées l'apparition des formes B et B' en milieu neutre.

Des mémoires détaillés paraîtront prochainement sur l'ensemble de ces recherches.

Je tiens à remercier bien chaleureusement M<sup>me</sup> Grumez, M. Martynoff et M<sup>lle</sup> Billet grâce à qui j'ai pu effectuer ces recherches.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. BAeyer, *Ber.*, 1871, 4, 658.
- (2) A. BAeyer, *Ber.*, 1879, 12, 642.
- (3) A. BERNTSEN, *Chem. Z.*, 1892, 16, 1956.
- (4) H. MEYER, *Monatsh. f. Chem.*, 1899, 20, 337.
- (5) A. BAeyer, *Ber.*, 1905, 38, 569.
- (6) A. BAeyer, *Lieb. Ann.*, 1907, 354, 152.
- (7) S. F. ACREE, *Am. Chem. Journ.*, 1908, 39, 528.
- (8) P. PFEIFFER, *Lieb. Ann.*, 1916, 412, 253.
- (9) A. TASMANN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1927, 46, 653.
- (10) E. HJELT, *Chem. Z.*, 1894, p. 3.
- (11) W. OSTWALD, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, 1894, p. 104.
- (12) J. WADDELL, *The Journ. of Physical Chem.*, 1898, 2, 171.
- (13) W. DILTHEY et R. WIZINGER, *J. prakt. Chem.*, 1928, 118, 321. — R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe*, 1933, Berlin et Bonn.
- (14) R. MEYER et O. FISCHER, *Ber.*, 1911, 44, 1944.
- (15) R. MEYER et O. FISCHER, *Ber.*, 1913, 46, 70.
- (16) W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS et S. A. Mc NULTY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 2767; 1926, 48, 1994 — W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS, S. A. Mc NULTY et C. V. SHAPIRO, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1545.
- (17) A. THIEL et R. DIEHL, *Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung d. gesamten Naturwissenschaften zu Marburg*, 1927, 62, 15, 472.
- (18) H. MOHLER, H. FORSTER et G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 654.
- (19) LIN CHE KIN, *Annales de Chimie*, 1940, 13, 375.
- (20) R. LUCAS, *Annales de Physique*, 1928, 9, 381,
- (21) M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, 4, 738. — M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS, J. HOCH et M. MARTYNOFF, *Ibid.*, 1937, 2, 481. — M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Ibid.*, 1933, 5, 848, 987.

**N° 76. — Structure et absorption des colorants hydroxylés du triphénylméthane. II. Sur la soi-disant tautomérie du parahydroxytriphénylcarbinol; par M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS et M. MARTYNOFF.**

(7.6.1941.)

Le parahydroxytriphénylcarbinol (qui tire son importance du fait que, par déshydratation, il donne la fuchsone, corps dont dérivent les aurines et les phtaléines) est décrit comme existant sous deux formes

l'une incolore, l'autre jaune et comme donnant par chauffage à 90° un corps jaune-orangé. Plusieurs formules ont été proposées pour représenter les produits colorés; en particulier d'après Anderson et Gomberg les deux variétés de carbinol seraient tautomères, la forme colorée ayant la structure d'une hydroxyquinone. Selon Baeyer le corps jaune orangé, obtenu en chauffant le carbinol à 90°, serait une quinhydrone.

L'étude spectrale de ces corps colorés permet d'écartier toutes les hypothèses émises concernant leur structure. Les spectres de leurs solutions sont ceux d'un mélange de fuchsone et de carbinol incolore. Leurs spectres de diffusion à l'état cristallin sont également constitués par la superposition des spectres de la fuchsone et du carbinol incolore. On est ainsi conduit à admettre que les deux variétés de carbinol ne sont pas tautomères et que les *produits colorés sont constitués par des associations moléculaires de fuchsone et de carbinol incolore en diverses proportions.*

Dans le précédent mémoire (1), j'ai exposé les raisons qui ont conduit l'un de nous à entreprendre l'étude spectrale des colorants hydroxylés dérivés du triphénylméthane.

Afin d'établir la structure des colorants d'une série donnée d'après leurs spectres d'absorption, il est nécessaire, étant donnée la complexité des molécules de ces corps, d'étudier tout d'abord l'absorption du composé possédant le squelette carboné le plus complet dont dérivent tous les colorants de cette série. Ceci fait, on détermine ensuite la variation d'absorption qui se produit lorsqu'on introduit successivement dans ce composé chacun des chromophores dont on admet la présence dans le colorant le plus simple de la série. Il est par ailleurs important d'étudier chacune des substances intermédiaires ainsi obtenues et en particulier de rechercher si elles sont susceptibles de subir des transformations intramoléculaires.

Lorsque l'on est amené à envisager pour l'une de ces substances l'existence de plusieurs formes transformables l'une et l'autre réversiblement, on réalise, autant que possible, la synthèse de molécules qui, tout en ayant des structures semblables à chacune de ces formes, (et par suite possédant des spectres voisins), ne puissent s'isomériser. En comparant les spectres de ces différents corps avec celui de la substance étudiée, on peut connaître la structure des termes intermédiaires ainsi que celle du colorant le plus simple de la série et par suite, du même coup, la structure de tous les colorants qui en dérivent ainsi que leurs possibilités de métamorphose.

Le triphénylméthane est le corps possédant le squelette carboné le plus complet dont dérivent les aurines et les phtaléines. Quand on passe du triphénylméthane au triphénylcarbinol, la variation d'absorption est peu importante, la substitution ayant lieu sur le carbone méthanique; il se produit seulement un léger effet hypochrome et une faible diminution de l'intensité d'absorption, comme on peut le voir sur la fig. 1 qui contient les courbes des solutions alcooliques du triphénylméthane (courbe 1) et du triphénylcarbinol (courbe 2).

L'introduction d'une fonction phénol, en para vis-à-vis du carbone central, provoque une variation d'absorption normale, comme celle

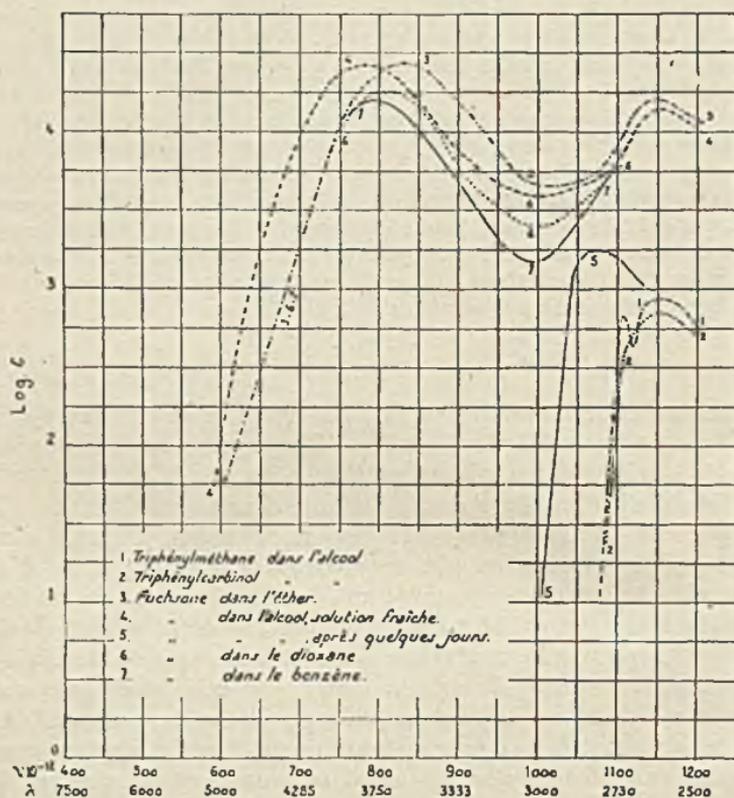
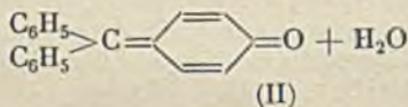
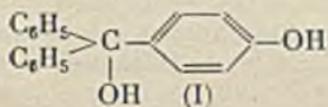
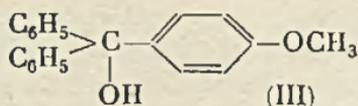


Fig 1

qui se produit quand on passe du toluène au paracrésol. L'absorption est déplacée vers le visible et son intensité est augmentée sans que la forme des bandes se trouve profondément changée (comparer la courbe du triphénylcarbinol, fig. 1, courbe 2, à celle du *p*-méthoxytriphénylcarbinol, dont le spectre est très voisin de celui du *p*-hydroxytriphénylcarbinol et qui possède l'avantage de pouvoir être obtenu très pur, fig. 3, courbe 5).

Si les formules par lesquelles on représente le triphénylméthane et le triphénylcarbinol n'ont pas été discutées, les structures que l'on doit attribuer aux produits de transformation du *p*-hydroxytriphénylcarbinol (I) ont donné lieu à diverses recherches, sans que ces structures aient été solidement établies. Ce carbinol tire son importance du fait que, par déshydratation, il donne naissance à la fuchsone (II), corps coloré le plus simple dont dérivent les colorants hydroxylés du triphénylméthane (2) (3).





Le *p*-hydroxytriphénylcarbinol est décrit comme existant sous deux formes, l'une *incolor* et dont le point de fusion varie suivant les auteurs : 165° selon Auvers et Schröter (3), et de 157 à 163° d'après Gomberg (4). L'autre forme est *jaune* et fond à 143-144° d'après Baeyer et Villiger (2), alors que Gomberg (4) indique comme température de fusion 139-140°.

La forme incolore s'obtient soit en dissolvant le carbinol dans les alcalis puis en traitant la solution par CO<sub>2</sub>, soit encore en le faisant cristalliser dans de l'alcool contenant un peu d'ammoniaque. Par cristallisation dans un solvant non-anhydre, ou encore dans l'acide acétique dilué la forme incolore est transformée en la variété jaune (3). Inversement le carbinol jaune, recristallisé dans des solvants anhydres, fournit le produit incolore (3). Par cristallisations répétées dans l'alcool, la forme colorée se transforme en la variété incolore (4).

Si l'on maintient un certain temps le carbinol à la température de 90° il perd 1/2 molécule d'eau et se transforme en un corps *jaune-orangé* fondant à 144° comme le carbinol jaune. Sa constitution correspond à une combinaison de carbinol et de fuchsone en

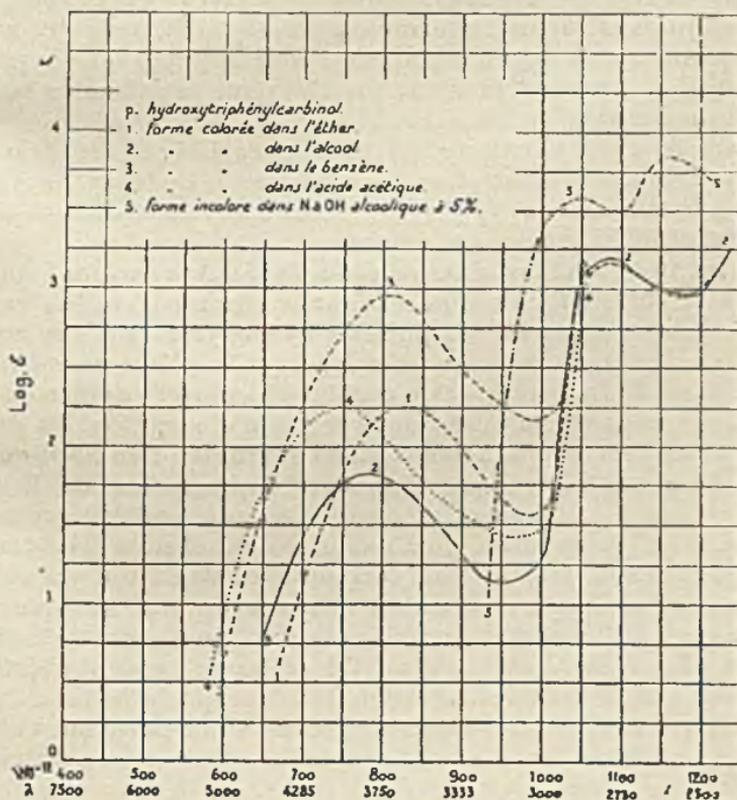
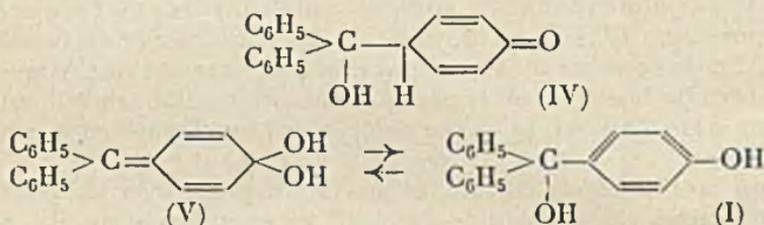


Fig. 2

quantités équimoléculaires (5) (2) (6). Le même composé peut être obtenu en mélangeant des solutions benzéniques de carbinol et de fuchson et en ajoutant de la ligroïne (2). En solution dans divers solvants, cette substance se dissocie en ses composants (2) (6).

En ce qui concerne les structures des deux variétés de carbinol, il a été généralement admis que la forme incolore possède la formule (I). Cette structure est confirmée par l'analyse spectrale. Le spectre ultra-violet de ce carbinol est en effet tout à fait semblable à celui de son éther-oxyde (III) qui, lui, ne peut s'isomériser (voir la fig. 3 qui contient la courbe du *p*-hydroxytriphénylcarbinol incolore (courbe 4) et celle du *p*-méthoxytriphénylcarbinol (courbe 5) dans l'éther, et la fig. 4 sur laquelle sont tracées les courbes de ces mêmes substances en solution dans l'alcool (courbes 3 et 4)).



D'après Auwers et Schröter (3) le « carbinol coloré » serait un hydrate  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . Selon Bistrzycki et Herbst (6) ce carbinol pourrait avoir la formule quinoïde (IV), mais ces auteurs n'invoquent aucun argument spécial pour appuyer leur hypothèse. Gomberg (4) propose la structure (V) pour représenter la forme colorée du carbinol.

Anderson avec Gomberg (7) puis avec Geiger (8) mesurèrent quantitativement l'absorption de quelques *p*-hydroxytriarylcarbinoles et constatèrent que la plupart de ces composés peuvent prendre les deux formes : incolore et colorée.

Ils admettent que les deux variétés d'un même carbinol sont tautomères la variété incolore possédant la formule (I) et le « carbinol jaune » la structure de la quinone hydroxylée (V). Ces savants écartent l'idée que cette forme colorée puisse être constituée par un mélange de fuchson et de carbinol incolore, comme on serait tenté de le supposer d'après son spectre d'absorption. Ils donnent à l'appui de leur opinion les raisons suivantes : en appliquant la loi de Beer on trouve que l'intensité d'absorption de la bande d'absorption la plus proche du visible du carbinol coloré (en admettant qu'il soit formé d'un mélange de fuchson et de carbinol) correspondrait à 3,17 0/0 de fuchson et 93,83 0/0 de carbinol incolore. Or si l'on forme un tel mélange on constate que si son spectre ressemble à celui du carbinol coloré, son point de fusion est un peu plus faible. De plus un tel mélange se déshydrate plus lentement que le carbinol coloré pour donner la fuchson.

Les recherches que nous avons effectuées ont porté sur l'absorption des solutions fraîchement préparées (dans divers solvants et à des concentrations variées) de la fuchson, des deux variétés de parahydroxytriphénylcarbinol obtenues selon Gomberg, du para-

méthoxytriphenylcarbinol, du corps jaune-orangé obtenu en chauffant le carbinol à 90°, du triphénylméthane et du triphénylcarbinol.

La fuchsone, dont la structure ne semble pas avoir été contestée, possède un spectre qui se compose d'une large bande située en partie dans le visible et d'une bande plus étroite dans l'ultra-violet. L'absorption de cette substance a été étudiée par plusieurs chercheurs.

De même que pour la plupart des composés cétoniques, l'absorption de cette substance varie de façon très notable avec le milieu comme on peut le voir sur la fig. 1 qui contient les courbes d'absorption de la fuchsone : dans l'éther anhydre (courbe 3), dans l'alcool en solution fraîche (courbe 4), dans le dioxane (courbe 6) et dans le benzène (courbe 7). En présence de solvants hydratés, la fuchsone se transforme réversiblement en carbinol. C'est ainsi qu'une solution alcoolique de fuchsone vieille de quelques jours, contient surtout du carbinol (courbe 5). Dans la soude alcoolique cette transformation est beaucoup plus rapide.

Les résultats obtenus en ce qui concerne les mesures d'absorption des solutions éthérées des deux variétés du parahydroxytriphenyl-

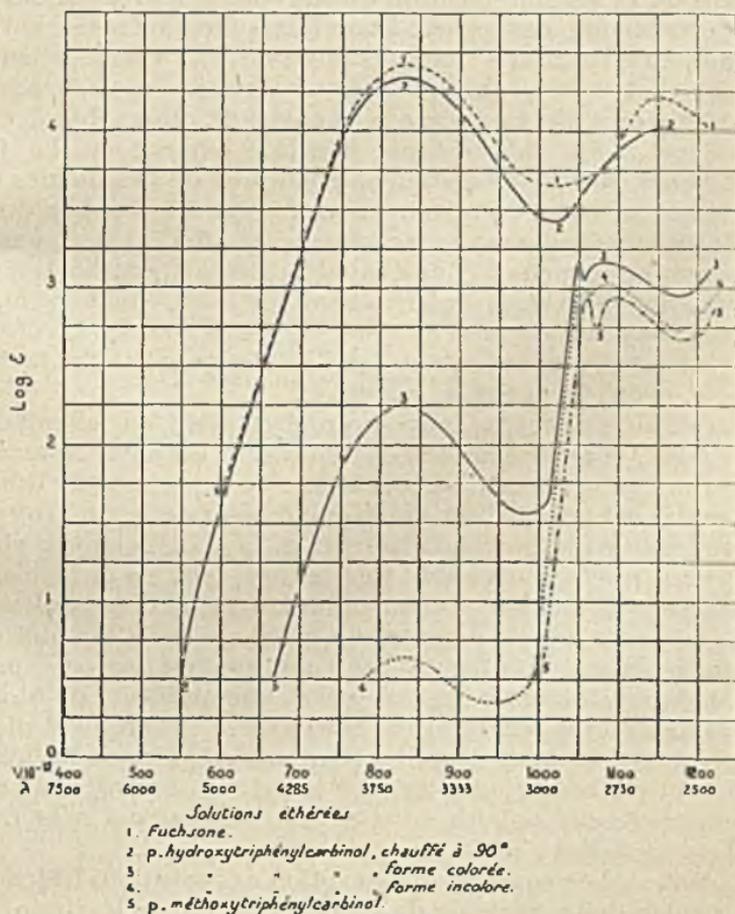


Fig. 3

carbinol, confirment ceux d'Anderson et de Gomberg. Toutefois les conclusions que nous avons été conduits à émettre, d'après l'ensemble de nos recherches, sont très différentes de celles que ces savants ont énoncées.

Il a été en effet constaté que les spectres de l'une et de l'autre des variétés de carbinol en solution soit dans l'éther sec, soit dans le benzène, soit dans l'alcool, soit encore dans l'acide acétique correspondent à ceux d'un mélange de deux corps. L'absorption de l'un des deux est tout à fait semblable à celle du para méthoxytriphénylcarbinol comme il apparaît sur la fig. 3 sur laquelle se trouvent tracées les courbes des solutions étherées du carbinol coloré (courbe 3), celle de la variété incolore (courbe 4) et celle du *p*-méthoxytriphénylcarbinol (courbe 5), et sur la fig. 4 qui contient les courbes des solutions alcooliques du carbinol coloré (courbe 2), du carbinol incolore (courbe 3) et du *p*-méthoxytriphénylcarbinol (courbe 4). On est ainsi conduit à attribuer à ce corps la constitution du carbinol (I).

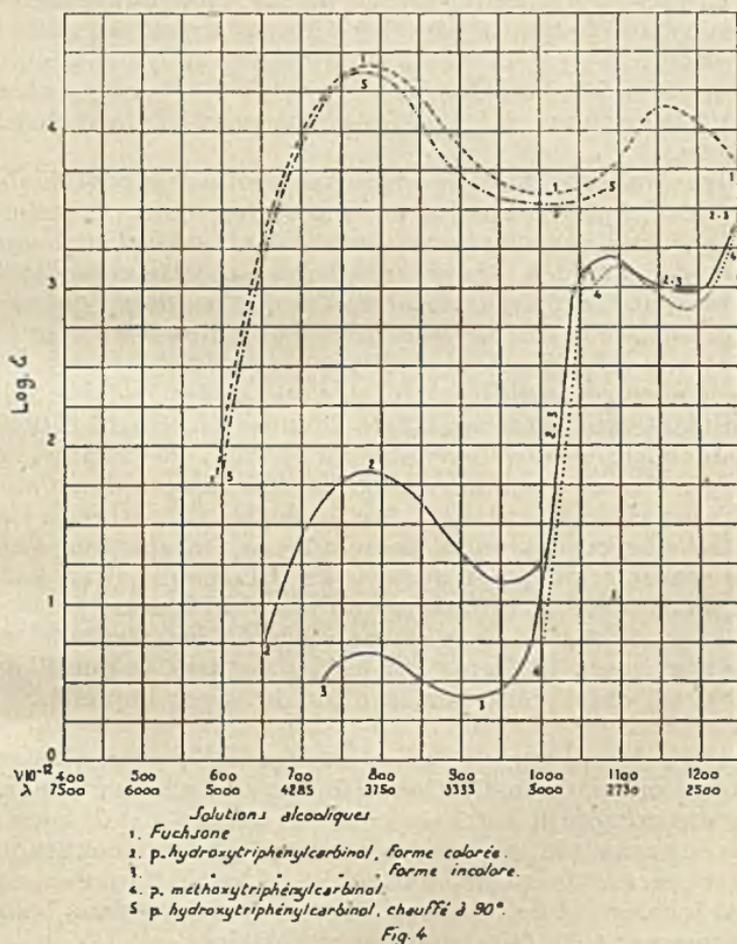
Le spectre de l'autre corps est formé par une large bande située en partie dans le visible. Cette bande coïncide rigoureusement comme forme et comme position du maximum d'absorption, avec celle de la fuchsone, les mesures étant faites dans un même solvant. Les principaux résultats obtenus se trouvent résumés sur les figures 2, 3 et 4. Sur la fig. 3 sont réunies les courbes des solutions étherées de la fuchsone (courbe 1), du carbinol coloré (courbe 3) et celle du carbinol incolore (courbe 4). La fig. 4 contient les courbes des solutions alcooliques de ces mêmes composés. Enfin sur la fig. 2 se trouvent groupées les courbes du carbinol coloré dans l'éther anhydre (courbe 1), dans l'alcool (courbe 2), dans le benzène (courbe 3), dans l'acide acétique (courbe 4) et celle de la forme incolore dans NaOH alcoolique à 5 0/0 (courbe 5).

Les solutions alcooliques et étherées de la variété incolore du carbinol ne contiennent qu'une très faible quantité de fuchsone (voir fig. 4, courbe 3 et fig. 3, courbe 4).

L'absorption du corps jaune-orangé, obtenu en chauffant le carbinol à 90°, n'avait semble-t-il jamais été étudiée. Nous avons constaté que, dans les mêmes conditions de solvant et de dilution, le spectre de ce composé est identique à celui de la fuchsone sauf en ce qui regarde l'intensité d'absorption. Les coefficients d'absorption du corps jaune-orangé sont inférieurs à ceux de la fuchsone et cette différence d'intensité d'absorption correspond sensiblement à une concentration moitié moindre de fuchsone dans la solution du corps jaune-orangé. Comme, d'après son analyse, ce composé est constitué par une molécule de carbinol et une molécule de fuchsone on doit admettre que, en solution, il se trouve entièrement dissocié en ses éléments. Les courbes des solutions étherées de la fuchsone (courbe 1) et du corps jaune-orangé (courbe 2) se trouvent sur la fig. 3, celles de ces mêmes substances dans l'alcool sont tracées sur la fig. 4 (courbes 1 et 5).

*En résumé.* — Les spectres d'absorption des solutions fraîchement préparées des deux variétés de *p*-hydroxytriphénylcarbinol dans tous les solvants utilisés (éther, alcool, benzène, chloroforme, acide

acétique) ne correspondent pas à la présence de deux corps tautomères, comme le croyaient Anderson et Gomberg, mais plutôt à celle d'un mélange de fuchsone (II) et de carbinol (I).



L'analyse spectrale du carbinol coloré permet donc également d'écartier la constitution quinoïde (IV) proposée par Bistrzycki et Herbst pour représenter ce composé.

Le corps jaune-orangé, obtenu en chauffant le carbinol à 90° et auquel Bayer et Villiger (2) ont attribué la structure d'une quinhydrone se trouve également, en solution fraîchement préparée, dissocié en fuchsone et carbinol. La présence de ce dernier corps ne peut toutefois être mise en évidence, comme dans le cas du carbinol coloré, car son spectre est masqué par celui de la fuchsone qui se trouve en quantité importante dans la solution.

Etant ainsi établi que, en solution, les dérivés colorés du para-hydroxytriphenylcarbinol sont constitués par un mélange de fuchsone et de carbinol, il reste à examiner quelles sont les structures qui peuvent être attribuées à ces dérivés colorés lorsqu'ils sont à l'état solide. Les savants qui ont proposé des formules pour représenter

ces composés se sont surtout appuyés, pour justifier leurs hypothèses, sur des résultats d'analyses, sur les températures de fusion et sur les spectres d'absorption. Il est à remarquer que les propriétés chimiques des deux variétés de carbinol sont sensiblement les mêmes, sauf toutefois pour les vitesses avec lesquelles ils se déshydratent.

A l'état cristallisé, le carbinol coloré est *jaune*; le corps obtenu en chauffant le carbinol à 90° est *jaune-orangé* et la fuchsone est *jaune-brun*.

L'analyse du corps *jaune-orangé* correspond à la combinaison de deux molécules de carbinol avec élimination d'une molécule d'eau ou bien encore à l'association d'une molécule de fuchsone avec une molécule de carbinol. Baeyer a attribué à cette combinaison la structure d'une quinhydrone. Or d'après ce que l'on sait des quinhydrones, leur coloration est beaucoup plus intense que celles de leurs composants, ce qui n'est pas le cas ici.

Enfin le spectre de diffusion de ce corps à l'état solide étudié par M<sup>me</sup> Guilmart (expérience inédite) est identique à celui de la fuchsone, en ce qui concerne la partie visible du spectre. On est ainsi conduit à attribuer à ce corps *jaune-orangé* la constitution d'une molécule de fuchsone cristallisant avec une molécule de carbinol. Ceci est tout à fait en accord avec sa formule brute, les spectres d'absorption de ses solutions, son spectre de diffusion à l'état solide et, comme nous allons le voir, avec son point de fusion.

En ce qui concerne le carbinol coloré, les résultats de son analyse sont assez différents suivant les auteurs, ce que Bistrzycki et Herbst (6) expliquent par la difficulté avec laquelle ce corps brûle.

L'épreuve des points de fusion invoquée (7) pour attribuer au carbinol coloré une constitution définie n'a ici aucune valeur. Pour s'en rendre compte il suffit de citer les résultats que nous avons obtenus en prenant le point de fusion instantané, au bloc Maquenne, de mélanges en quantités variables de corps *jaune-orangé*, de carbinol incolore et de fuchsone. (Les proportions dans lesquelles ces mélanges ont été faits sont approximatives).

Les produits étudiés avaient les constantes : fuchsone P. F. 167°; carbinol incolore P. F. 165°; carbinol coloré P. F. 144°; corps *jaune-orangé* P. F. 144°. Les points de fusion des mélanges ont été les suivants :

1 partie de fuchsone	+ 1 partie de corps <i>jaune orangé</i>	P. F. 144°
1 — carbinol incolore	+ 1 — carbinol coloré	P. F. 160°
1 — corps <i>jaune orangé</i>	+ 1 — carbinol coloré	P. F. 144°
1 — fuchsone	+ 1 — carbinol incolore	P. F. 144-147°
1 — fuchsone	+ 2 — carbinol incolore	P. F. 141°
1 — fuchsone	+ 3 — carbinol incolore	P. F. 143°
1 — fuchsone	+ 5 — carbinol incolore	P. F. 149°
1 — fuchsone	+ 10 — carbinol incolore	P. F. 151-153°

Ajoutons enfin que les spectres de diffusion du carbinol coloré à l'état solide est uniquement constitué par la superposition du spectre de la fuchsone (en petite quantité) est de celui du carbinol incolore (expériences inédites de l'un de nous avec M<sup>me</sup> Guilmart).

*En conclusion.* — Les résultats obtenus par l'analyse spectrale

du parahydroxytriphénylcarbinol, de ses dérivés colorés (« carbinol coloré », corps obtenu en chauffant le carbinol à 90°) et de la fuchsone permettent d'écarter les hypothèses d'Auwers et Schröter, de Bistrzycki et Herbst, de Baeyer et Villiger concernant les structures du « carbinol coloré » et du corps jaune-orangé. On doit également abandonner la conception d'Anderson et Gomberg, d'après laquelle le carbinol incolore et le carbinol coloré seraient deux substances tautomères ayant l'une la forme carbinol et l'autre la structure d'une hydroxyquinone.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 11-12, 865.
- (2) A. BAEYER et V. VILLIGER, *Ber.*, 1903, 36, 2774.
- (3) K. AUWERS et O. SCHRÖTER, *Ber.*, 1903, 36, 3236.
- (4) M. GOMBERG, *Amer. Chem. Soc.*, 1917, 35, 1037.
- (5) A. BISTRZYCKI et C. HERBST, *Ber.*, 1901, 34, 3073.
- (6) A. BISTRZYCKI et C. HERBST, *Ber.*, 1903, 36, 3565.
- (7) L. C. ANDERSON et M. GOMBERG, *Amer. Chem. Soc.*, 1928, 50, 203.
- (8) L. C. ANDERSON et M. B. GRIGER, *Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3058.

(Laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne.)

#### N° 77. — Isomérisation et polymérisation du pinène par les terres activées; par G. DUPONT, R. DULOU, G. THUET.

(9.5.1941.)

L'action d'une terre activée de façon particulière (terre de Houdan) sur le pinène conduit à une proportion de camphène qui, dans certaines conditions, peut dépasser 45 0/0 et à la formation de polymères (25 0/0) liquides et solides utilisables par l'industrie.

#### Introduction

L'étude de l'isomérisation et de la polymérisation du pinène par différents catalyseurs (terres, charbon actif) a déjà été entreprise par différents chercheurs.

Mulcey (1) faisait passer de la vapeur de pinène sur de l'alumine. Les produits obtenus s'identifient parfaitement avec les pyronènes découverts ultérieurement par G. Dupont et R. Dulou (2).

Kiwaka (3) signale le rôle catalytique de l'argile japonaise dans les isomérisations du pinène par l'acide acétique.

Gourvitch (4) par chauffage du pinène en présence de terre à

(1) MULCEY, *Bull. Inst. du Pin*, 1931.

(2) G. DUPONT et R. DULOU, *C. R.* 201, 1935, p. 219.

(3) KIWAKA, *Soc., Chim., I. Japan*, 1936, 39, 892.

(4) GOURVITCH, *C. B. I.*, 1923, p. 1530; *Z. Phys. Chim.*, 107, 235.

foulon obtient des polymères du pinène et des carbures dont il attribue la formation à la démolition des polymères précédents.

Venable (5) reprenant cette étude, considère les polymères comme des dérivés du dipentène et du terpinène et les carbures comme du cymène. Il note l'absence de camphène.

Nous avons repris l'étude de l'action des terres dans le but d'en déduire une préparation industrielle du *camphène*, du *cymène* et des *polymères* solides, éventuellement utilisables soit comme matières plastiques soit comme isolants.

Ce travail comporte :

- a) la préparation et l'étude de l'activité du catalyseur.
- b) le choix d'une méthode de dosage des différents produits d'isomérisation et de polymérisation.
- c) l'étude des différents facteurs de la réaction et des conditions optima à réaliser pour obtenir un bon rendement en camphène et en polymères.
- d) bilan de la réaction.
- e) effet des diluants.

#### A) — Préparation et activité du catalyseur.

Le catalyseur que nous avons utilisé est soit de la terre à foulon du commerce, soit une argile provenant de la région de Houdan, déshydratée, broyée et activée par le procédé suivant :

a) *activation par l'hydrogène à 300-400°* (6). — La terre, subit une activation par chauffage progressif jusqu'à une température de 400°, sous courant d'hydrogène dans un tube chauffé électriquement. La vapeur d'eau est entraînée par le courant gazeux et le pouvoir adsorbant de cette terre subit un accroissement étudié ci-dessous.

Nous avons repéré cette activité par le pouvoir adsorbant vis-à-vis d'un colorant soluble dans l'éther de pétrole (milieu anhydre) pensant que la propriété isomérisante et polymérisante était *parallèle* à la propriété décolorante, ce qui d'ailleurs n'est pas toujours vérifié.

b) *technique de la mesure de l'activité décolorante*. — Le colorant soluble employé en solution dans l'éther de pétrole est l'azobenzène.

Solutions nécessaires :

S<sub>1</sub> — solution de 4 g d'azobenzène par litre d'éther de pétrole.

S<sub>2</sub> — solution obtenue en diluant 20 fois S<sub>1</sub> (liquide étalon).

10 g de terre sont agités 10 min avec 50 cm<sup>3</sup> de S<sub>1</sub>. Le liquide résultant est comparé au colorimètre avec le liquide étalon S<sub>2</sub>.

Nous posons :

$$P = \frac{H}{H_2} \times 20$$

(5) VENABLE, *Chem., Soc.*, 1924, p. 728.

(6) *B. F. du Centre Nat. de la Rech. Scient.*

$P$  = pouvoir adsorbant :  $H_1 = 30$  cm, hauteur de la colonne du liquide traité,  $H_2 =$  hauteur de la colonne équivalente de liquide  $L_2$ .

$P$  est l'inverse du rapport des concentrations initiales et finales, en admettant, que le pouvoir adsorbant soit proportionnel à ces concentrations.

TABLEAU I.

Tableau des variations d'activité de la terre avec les conditions de chauffage dans un courant d'hydrogène.

Variété de terre	Température finale	Temps de chauffage nécessaire pour atteindre la température finale	Temps de chauffage à la température finale	Activité
Argile d'Houdan.		non activée		2
id.	260°	50 minutes	20 minutes	20
id.	330°	65 —	20 —	66
id.	380°	65 —	65 —	24
id.	330°	120 —	10 —	20
id.	330°	120 —	30 —	18
id.	360°	45 —	10 —	70
id.		activée chimiquement		40

Les conditions optima d'activation sont :

Une température finale voisine de 375°.

Une obtention rapide de cette température.

Une durée de chauffage à la température finale voisine de 10 m.

L'activité de ces terres, à l'abri de l'humidité varie peu dans l'espace d'une semaine.

### B) — Analyse des produits de la réaction.

Le pinène utilisé est sauf indication contraire, du pinène  $\alpha$  d'Alep. Avant l'emploi le pinène était entraîné à la vapeur d'eau, puis séché sur  $SO_4Na_2$  anhydre.

Le pinène, placé dans un ballon muni d'un agitateur puissant et d'un réfrigérant à reflux, est porté à 110° et additionné de 10 à 15 0/0 de terre activée. La réaction peut devenir tumultueuse et parfois doit être modérée.

Les produits principaux isolés dans une opération se rangent ainsi :

Fraction 1	Eb. :	156-158°	camphène + pinène
Fraction 2	Eb. :	172-180°	cymène + limonène
Fraction 3	Eb. :	> 180°	dimère et polymères

L'analyse des produits de la réaction se ramène donc à celle de mélanges binaires.

*Dosage du camphène.* — Nous avons d'abord utilisé la méthode classique de Bertram et Walbaum (7) : 100 parties du mélange à doser sont chauffées pendant 2 heures à 60° avec 250 parties d'acide acétique cristallisable et 10 parties d'acide sulfurique à 50 0/0.

(7) BERTRAM et WALBAUM, *J. Prakt. ch.* 1894, 2<sup>e</sup> série, 49, p. 1.

Dans ces conditions le camphène est transformé en acétate d'isobornyle; par détermination de l'indice de saponification de cet acétate, on détermine la teneur en camphène du mélange primitif.

Déjà cette méthode est imparfaite pour le camphène *seul* ainsi que l'ont montré Brus et Vebra (8) et nous avons vérifié qu'en présence de pinène seul, le réactif donne également de l'acétate d'isobornyle et de terpényle (20 0/0 du pinène sont transformés).

Voici en effet les résultats obtenus :

1° avec un mélange de pinène et de camphène.

2° avec un mélange de pinène, de camphène et d'un solvant (xylène) neutre vis-à-vis du réactif.

TABLEAU II.

Essai	Pinène	Camphène	Xylène	Acétate d'isobornyle	
				Calculé *	Trouvé
1	100 %.			0	21
2	70	30		41,6	39,5
3	50	50		56	55
4	40	40	20	44,8	44,5
5	30	50	20	52	51

Il en résulte que la méthode de Bertram et Walbaum, qui rappelle le a été introduite par ses auteurs pour l'identification du camphène et non pour son dosage, permet l'estimation du camphène dans un mélange si la proportion de ce dernier est supérieure à 50 0/0 de la somme des poids du pinène et du camphène contenus dans ce mélange.

L'erreur de dosage est, dans ce cas, inférieure à 5 0/0 du poids du camphène.

A l'aide d'une correction appropriée, on peut déduire approximativement la teneur en camphène si sa proportion est comprise entre 25 et 50 0/0.

Pour les mélanges contenant moins de 24 0/0 en camphène ou plus de 35 0/0 nous avons utilisé le diagramme de fusion du mélange binaire camphène + pinène (9). La température de fusion permet l'estimation du pourcentage de camphène.

Nous avons également essayé de doser le camphène à l'aide de l'indice thermosulfurique; nous pensons revenir ultérieurement sur ce dosage.

*Dosage du cymène et du limonène.* — L'acide sulfurique à 80 0/0 polymérise le limonène et n'attaque pas le cymène. Un entraînement à la vapeur d'eau permet d'isoler le cymène souillé de 10 0/0 de menthane.

### C. — Influence des facteurs de la réaction.

Nous avons étudié les rendements en camphène et en polymères en considérant comme facteurs de la réaction :

a) l'activité du catalyseur ;

(\*) En supposant que le camphène seul réagit.

(8) BRUS et VEBRA, *Bull. Inst. du Pin*, 1936, p. 63.

(9) DARMOIS, *Ann. Phys. Chim.*, 1911, 22, p. 534.

b) la proportion de catalyseur;

c) la durée de la réaction;

Nous avons précisé les rendements en faisant varier successivement chaque facteur et en fixant arbitrairement les deux autres.

1°) *Activité du catalyseur.* — Les résultats suivants ont été obtenus avec le pinène d'Alep et le pinène de Bordeaux et 10 0/0 de catalyseur après un séjour de 1 h 30 à la température de 110°

TABLEAU III.

Pinène d'Alep			
Activité du catalyseur	28	60	120
Camphène 0/0.....	11	27	27
Polymères 0/0.....	10	23	32
Pinènes + carbures terpéniques autres que le camphène.....	47,5	36,5	30,5
Perte 0/0.....	8	13	10

De l'examen du tableau il résulte que le rendement en camphène est en polymères n'augmente plus à partir d'une certaine activité (notée à 60 environ).

2°) *Influence de la proportion de catalyseur.* — Activité du catalyseur: 120. Temps de chauffage 1 h. 30.

Les proportions de catalyseur vont de 3 à 10 0/0.

TABLEAU IV.

Pinène de Bordeaux				
Activité du catalyseur 120	Chauff. 1 h. 30 à l'éb. douce			
0/0 de catalyseur	3 0/0	4 0/0	6 0/0	10 0/0
Camphène 0/0....	26	32	30,5	28,5
Polymères 0/0....	1	3	10	33
Pinène + cymène + divers 0/0....	60	54	54	32

Les résultats indiquent que si l'on désire du camphène et des polymères en proportion à peu près équivalentes la teneur optimum en catalyseur est de l'ordre de 10 0/0 mais que le rendement en camphène est maximum pour 4 0/0.

3°) *Influence de la durée de la réaction.* — En se plaçant dans les conditions optima des expériences précédentes (quantité de catalyseur: 10 0/0) la durée de réaction influe sur les rendements de la façon suivante:

TABLEAU V.

Durée du chauffage..	Essai 1		Essai 2		Essai 3	
	1 heure	1 h. 30	0 h. 40 m.	3 heures	25 m.	1 h. 30 m.
Camphène 0/0.....	30,5	34,5	30	25,5	29	28,5
Polymères.....	7	10	7	35,5	6	33
Pinène + Cymène + divers 0/0.....	53,5	48,5	56	33	59	32
Pertes 0/0.....	8	5	7	6,5	6	6,5
	Activité 38 (10 0/0 de catalyseur)		Activité 60 (10 0/0 de catalyseur)		Activité 120 (10 0/0 de catalyseur)	

L'examen de ce tableau montre que la quantité de polymères croît avec la durée de la réaction ; tandis que celle du camphène passe par un maximum ; nous allons voir que ce résultat s'explique par le fait qu'une partie du camphène se polymérise.

*Action de la terre activée sur le camphène.*

100 g de camphène sont chauffés pendant 2 heures à douce ébullition en présence de 10 g de terre. On obtient 30 g de polymères (25 g de dimères, 5 g de trimères) ; on récupère 70 g de camphène n'ayant pas réagi.

De même le limonène, donne des polymères et des carbures (cymène et menthane).

*Influence de la nature du catalyseur.* La proportion relative de camphène et de polymères dépend également de la nature et du mode d'activation de la terre, c'est ainsi qu'une terre activée Rhône-Poulenc, activée vraisemblablement par lavage acide, donne des résultats différents des précédents.

700 g de pinène de Bordeaux traités par 84 g de terre à foulon introduite en une seule fois à chaud, produit une violente réaction difficile à maîtriser.

On recueille 410 g de polymères (59 0/0.)

290 g des carbures (41 0/0.)

Le pouvoir rotatoire des carbures est nul.

Après dosage suivant Bertram et Walbaum, on peut établir le bilan suivant :

Polymères.....	59 0/0
Camphène.....	22 0/0
Cymène + menthane	14 0/0
Divers et pertes....	5 0/0

*Essai d'obtention directe d'acétate d'isobornyle.* — Dans le but d'éviter la diminution du rendement en camphène par polymérisation durant la réaction, nous avons envisagé de le bloquer au fur et à mesure de sa formation en le combinant à l'acide acétique.

Du pinène, de l'acide acétique et de la terre à foulon sont dans ce but agités à l'ébullition dans un ballon.

Dans ces conditions la proportion de polymères est fortement abaissée mais celle de camphène l'est également :

Polymères.....	5 0/0
Limonène + Cymène.....	36 0/0
Terpinène + camphène libres et combinés.	31 0/0... dont 50 0/0 de camphène
Pinène inattaqué.....	28 0/0
	<hr/>
	100 0/0

L'isomérisation en camphène se complique d'une formation, de terpinène et le but cherché n'est pas atteint.

D) — *Effet de la dilution.*

La réaction d'isomérisation du pinène en camphène étant une réaction monomoléculaire, la vitesse de réaction doit être proportionnelle à la concentration tandis que la formation de polymères étant au moins dimoléculaire la vitesse doit être proportion-

nelle au carré de la concentration ; il y avait donc lieu de penser qu'une dilution plus forte permettrait d'améliorer les rendements en camphène. Le xylène nous a donné de bons résultats, mais nous avons obtenu des pourcentages plus intéressants en employant comme diluant le polymère lui-même. Il semble en effet dans ce cas que le limonène formé réagisse sur le dimère liquide pour donner du trimère solide.

Un premier traitement donne un bon rendement en camphène et par rectification on sépare le camphène du limonène. Ce dernier est de nouveau traité. Finalement le bilan s'établit ainsi :

Bilan :	Camphène.....	45 à 47	0/0
	Cymène.....	13 à 15	0/0
	Polymères.....	25	0/0 (50 0/0 en trimères et polymères supérieurs)
	Divers et pertes..	5 à 6	0/0

*Conclusion.* — Le pinène subit en présence des terres actives et particulièrement de l'argile de Houdan, trois séries de transformations :

- 1° Une isomérisation en camphène.
- 2° Une isomérisation en limonène compliquée d'une transformation en cymène et menthane.
- 3° Une polymérisation conduisant à des dimères liquides et des trimères solides.

La première et la dernière de ces réactions présentent un assez gros intérêt pratique : le camphène parce qu'il permet le passage au camphre, les polymères et particulièrement les solides parce qu'ils ont des utilisations variées comme résines synthétiques.

L'étude qui précède montre que l'on obtiendra un rendement maximum en produits utiles en opérant la transformation du pinène en présence de dimères provenant d'une opération précédente. On obtient en effet dans ce cas, d'une part une proportion élevée de camphène, d'autre part la formation abondante de polymères solides. Ce résultat paraît présenter un assez gros intérêt pratique.

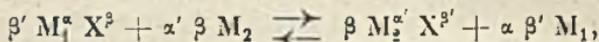
**N° 78. — Équilibres aux températures élevées dans les déplacements de métaux au sein des solutions d'oxydes et de sels fondus. Cas des alliages thallium-plomb fondus en équilibre avec les oxydes, silicates ou borates fondus de thallium et de plomb ; par Marc FOËX.**

(24.5.1941.)

L'auteur étudie l'équilibre  $Pb^{++} + 2 Tl \rightleftharpoons 2 Tl^{+} + Pb$  dans différents systèmes formant deux phases liquides : la phase supérieure constituée par une solution d'oxydes ou sels fondus, la phase inférieure par un alliage thallium-plomb. L'influence de la température ou de la composition sur l'équilibre a été examinée dans divers systèmes :  $SiO_2, Tl_2O.PbO/Tl.Pb$      $SiO_2, Tl_2O.PbO.Na_2O/Tl.Pb$ ,  
 $Al_2O_3, Tl_2O.PbO/Tl.Pb$ ,     $B_2O_3, Tl_2O.PbO/Tl.Pb$ .

La composition de l'alliage en équilibre avec la solution d'oxydes ou sels fondus est en particulier très fortement influencée par les proportions de silice ou d'anhydride borique contenues dans cette dernière. Lorsque la teneur en anhydride borique augmente de 0 à 220 molécules (pour 25  $Tl_2O \cdot 75PbO$ ) le rapport  $\frac{\text{thallium}}{\text{plomb}}$  dans l'alliage devient environ 130 fois plus petit (87,8 0/0 de thallium dans un cas, 5,0 0/0 dans l'autre). L'addition de silice influe moins sur l'équilibre que l'addition d'anhydride borique, l'alumine n'a que peu d'influence. L'addition d'oxyde de sodium aux silicates a pour effet de neutraliser l'action de la silice. L'auteur attribue ces modifications à la formation de sels de thallium et de plomb (silicates et borates) de stabilités différentes. Enfin l'élévation de la température provoque une augmentation de la teneur en plomb de l'alliage.

Si l'on considère le système formé par deux métaux  $M_1$  et  $M_2$  fondus et les oxydes ou sels fondus correspondants  $M_1^\alpha X^\beta$  et  $M_2^\alpha' X^{\beta'}$ , les métaux d'une part, les oxydes ou sels d'autre part, étant miscibles, il se forme deux phases liquides, la phase supérieure constituée par le mélange des oxydes ou sels, la phase inférieure par un alliage métallique fondu. La répartition des métaux entre les deux couches selon leur noblesse relative donne lieu à un équilibre se présentant sous la forme générale :



ou en admettant l'ionisation de la solution de sels fondus :



Très souvent l'équilibre est fortement décalé dans un sens, à tel point que l'un des deux constituants de l'une des phases liquides peut pratiquement disparaître. Cela se produit en particulier lorsque la noblesse des deux métaux  $M_1$  et  $M_2$  est très différente. Dans certains cas cependant les deux phases contiennent des quantités importantes de chacun de leurs deux constituants respectifs, il en est le plus souvent ainsi pour les systèmes formés par le thallium et le plomb avec leurs oxydes, silicates ou borates. Il est à noter que la silice ou l'anhydride borique ne subissent pas d'action réductrice décelable de la part du thallium ou du plomb.

Dans une publication précédente (1) l'auteur a examiné l'action du plomb métallique fondu sur les bains de silicates thalleux fondus ainsi que celle du thallium métallique fondu sur les bains de silicates de plomb fondus. Le bain contenant le silicate de thallium est traité à 900°, en creuset de silice, par une masse de plomb métallique ; une partie de ce métal réduit une certaine quantité de silicate de thallium et le reste forme un alliage avec le métal ainsi déplacé. En traitant de la même manière du silicate de plomb par le thallium métallique, il se produit également un déplacement limité. Des prélèvements successifs ont permis de tracer des courbes montrant l'évo-

lution de la réaction en fonction du temps. Cette dernière est tout d'abord rapide, puis on tend ensuite vers une composition limite de chaque phase qui ne dépend que de la composition globale du système pour la température considérée, et non de la nature du métal (thallium ou plomb) utilisé initialement. Les proportions de métaux déplacés indiquent que l'équilibre se présente sous la forme  $Pb^{++} + 2Tl \rightleftharpoons 2Tl^{+} + Pb$ .

Parmi les travaux précédents on doit citer ceux de Jander et de ses collaborateurs (2 et 3) qui ont pour objet les déplacements réciproques du fer, du nickel et du cobalt de leurs oxydes et silicates fondus ainsi que ceux de Lorenz et Schmidt (4) sur les déplacements du thallium et du plomb au sein de leurs chlorures fondus.

Van Laar et Lorenz (5 et 6) ont effectué des recherches sur l'application de la loi d'action de masse aux systèmes condensés ou hétérogènes, mais l'utilisation de cette loi nécessite la connaissance des volumes moléculaires ou atomiques des différents éléments du système en équilibre.

Pour pouvoir suivre, dans les systèmes examinés ici, l'évolution de l'équilibre en fonction de la température ou de la composition d'une des phases, nous considérerons par la suite les valeurs successives prises par les rapports A et B ainsi définis ;

$$A = \frac{\frac{NTl}{NPb}}{\frac{NTl^{+}}{NPb^{++}}} = \frac{\frac{NPb^{++}}{NTl^{+}}}{\frac{NPb}{NTl}} = \frac{NPb^{++} \times NTl}{NTl^{+} \times NPb}$$

$$B = \frac{NPb^{++} \times N^2Tl}{N^2Tl^{+} \times NPb} \quad B = A \times \frac{NTl}{NTl^{+}}$$

$NTl^{+}$  et  $NPb^{++}$  sont les nombres d'ions-grammes contenus dans 1 cm<sup>3</sup> du bain d'oxydes ou de sels fondus à la température d'équilibre.  $NTl$  et  $NPb$  sont les nombres d'atomes-grammes contenus dans 1 cm<sup>3</sup> de l'alliage fondu à la même température.

Le nombre A indique le rapport des richesses relatives en thallium et en plomb, se trouvant sous forme d'oxyde, de sel ou de métal, dans la solution d'oxydes ou de sels et dans l'alliage.

Lorsque A est supérieur à 1 le rapport  $\frac{NTl}{NPb}$  dans l'alliage est supérieur au rapport  $\frac{NTl^{+}}{NPb^{++}}$  dans la solution d'oxydes ou de sels. Pour

l'établissement de A il est inutile de connaître les valeurs de  $NTl^{+}$ ,  $NPb^{++}$ ,  $NTl$ ,  $NPb$ , pour le calcul desquelles l'établissement des densités des deux couches liquides est nécessaire; il suffit dans ce cas de calculer le rapport des quantités de thallium et de plomb contenues dans chacune des phases liquides sous forme de métal ou sous forme d'oxyde ou de sel.

Le nombre B a été établi en essayant d'appliquer la loi d'action de masse au système précédent. Les valeurs  $NTl^{+}$ ,  $NPb^{++}$ ,  $NTl$  et

NPb sont proportionnelles respectivement aux nombres d'ions  $Tl^+$  et  $Pb^{++}$  et aux nombres d'atomes Tl et Pb au voisinage de leur surface de séparation dans les deux couches liquides. L'établissement de B nécessite la connaissance des densités de chacune des phases liquides.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les fusions ont été effectuées au four électrique en atmosphère d'azote afin d'éviter les modifications que l'oxygène de l'air pourrait apporter à la composition du système. Différents récipients ont été employés selon le cas :

L'utilisation de *creusets de silice* (essais 1 à 22 et 29 à 38) permet d'effectuer les fusions de systèmes comportant des silicates sans introduire de nouveaux éléments.

Les *creusets d'alumine* ont été employés pour les essais suivants (*a*, *b*, *c*, *d*) comportant d'importantes proportions d'oxydes de plomb, de thallium ou de sodium, l'alumine étant relativement peu attaquée par ces oxydes métalliques et ne subissant pas d'action réductrice sensible de la part du thallium ou du plomb.

*a*) Essais ne comportant initialement pas d'autres oxydes que  $Tl_2O$  et  $PbO$  (essais 23 et 24).

*b*) Essais comportant de l'alumine (essais 43 à 46).

*c*) Essais comportant peu de silice et beaucoup d'oxyde de plomb et de thallium (essais 25 à 28).

*d*) Essais comportant de la silice et les oxydes  $Tl_2O, PbO, Na_2O$  (essais 39 à 42).

Enfin il a été utilisé des *creusets de terre réfractaire* (silico-alumineux) pour les systèmes formés avec l'anhydride borique (essais 47 à 60). Les bains fondus sont agités.

Les déplacements sont effectués par couples en partant soit de plomb soit de thallium métalliques, les résultats trouvés à l'équilibre devant être sensiblement les mêmes si la composition globale du système (métal et solution) est semblable dans les deux cas.

Dans les essais 1 à 16 (\*) (tableau 1) les systèmes sont constitués initialement par du silicate de thallium et du plomb métallique ou inversement par du silicate de plomb et du thallium métallique. Les poids de solutions de silicates obtenues sont compris entre 2 g et 40 g (moyenne 12 g) et celle des alliages entre 4 g et 18 g (moyenne 10 g).

Les autres essais (17 à 60) ont été effectués en partant de bains d'oxydes ou sels fondus comportant à la fois de l'oxyde de thallium et de l'oxyde de plomb, et en traitant ces bains, soit par le plomb, soit par le thallium. Les poids de substances en présence à l'équilibre dans ces essais varient entre 7 g et 15 g pour les oxydes ou sels fondus, et pour les alliages métalliques entre 1,5 et 4 g (essais 17 à 46) ou entre 0,5 g et 2 g (essais 47 à 60). Un certain nombre d'essais préalables effectués en traitant par de petites

(\*) Les conditions opératoires de ces essais ont été publiées antérieurement par l'auteur (1).

quantités de métaux (0,1 g à 0,2 g) des quantités plus importantes de sels fondus (5 g) avaient permis de fixer la composition approchée de l'alliage sans changer sensiblement celle du bain de sels fondus.

Les densités des bains de silicates, borates et oxydes ont été mesurées par la méthode de poussée en immergeant dans ces solutions une masse de platine (volume 0,3677 cm<sup>3</sup>, 0,3689 cm<sup>3</sup>, 0,3701 cm<sup>3</sup>, 0,3713 cm<sup>3</sup> à 800°, 900°, 1000°, 1100°) suspendue par un fil de platine de 0,2 mm de diamètre au plateau d'une balance. Les différences d'immersion du fil de platine ne dépassant jamais 0,5 cm n'entraînent pas d'erreur supérieur à 0,5 millièmes.

Les densités des alliages fondus thallium-plomb à diverses températures ont été déterminées par calcul d'après les chiffres donnés pour les densités du thallium fondu par Omodéi (7) et Endo (8) et pour les densités du plomb fondu par Pascal et Journiaux (9), Day et ses collaborateurs (10) et Hogness (11). La règle des mélanges s'applique assez sensiblement (\*\*).

Le plomb est dosé à l'état de sulfate de plomb, filtré et calciné dans des creusets de porcelaine à fond poreux. Le thallium est dosé à l'état de chromate thalleux.

#### RÉSULTATS OBTENUS.

Les présents travaux ont porté sur les systèmes représentés schématiquement ci-dessous :

- I SiO<sub>2</sub>.Tl<sub>2</sub>O.PbO/Tl.Pb
- II SiO<sub>2</sub>.Tl<sub>2</sub>O.PbO.Na<sub>2</sub>O/Tl.Pb
- III Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Tl<sub>2</sub>O.PbO/Tl.Pb
- IV B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Tl<sub>2</sub>O.PbO/Tl.Pb

#### I. Etude du système SiO<sub>2</sub>.Tl<sub>2</sub>O.PbO/Tl.Pb.

On a étudié la composition des phases en équilibre en fonction :

- a) Des proportions relatives d'oxydes de thallium et de plomb contenues dans la solution saline à 900°.
- b) De la température.
- c) De la teneur de la solution saline en silice à 900°.

#### a) Influence des proportions relatives d'oxydes de thallium et de plomb contenues dans la solution à 900°.

Ceci revient à étudier les variations de composition de l'alliage métallique en fonction de la teneur de la solution saline en oxydes de thallium et de plomb, la quantité de silice restant proportionnelle à la somme des molécules d'oxydes métalliques Tl<sub>2</sub>O + PbO.

(\*\*) Voir au sujet des densités des alliages fondus les travaux de MATUYAMA (12).

Les divers résultats obtenus sont portés au tableau 1, ainsi que les valeurs des nombres A et B. La valeur de A augmente légèrement lorsque les proportions d'oxyde de thallium augmentent dans la solution de silicates.

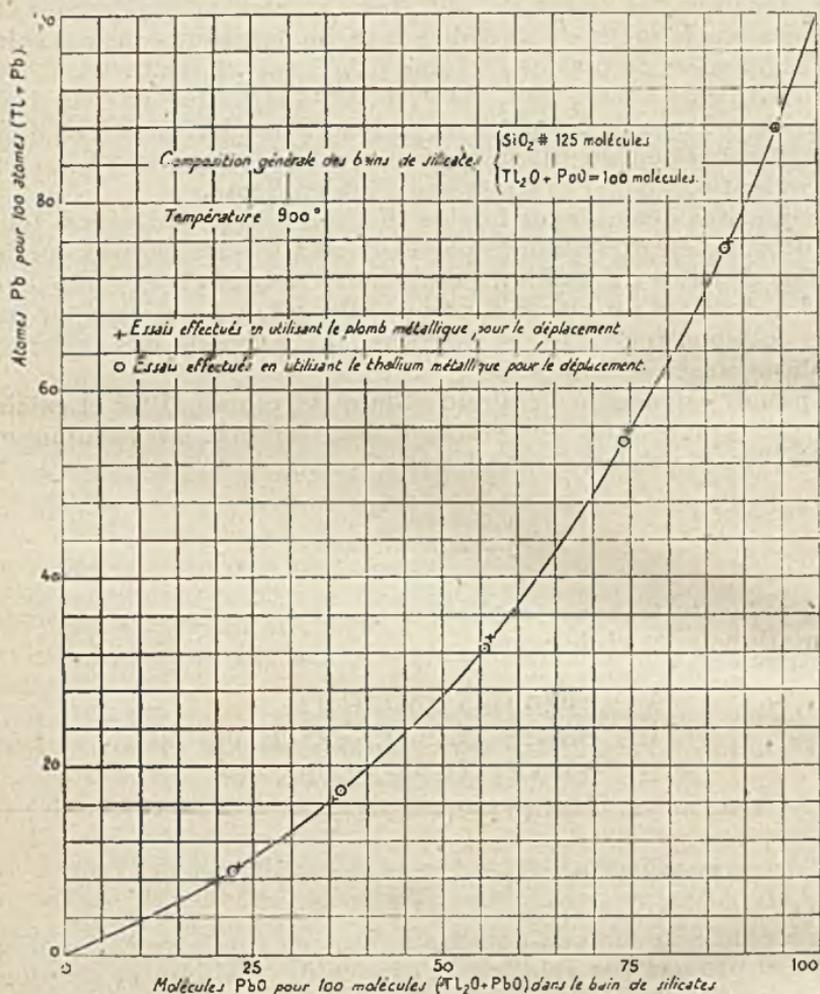


Fig. 1

Variations du nombre d'atomes de plomb pour 100 atomes (thallium + plomb) contenus dans l'alliage, en fonction du nombre de molécules d'oxyde de plomb pour 100 molécules (oxyde de thallium et oxyde de plomb) contenues dans le bain de silicates.

La figure 1 représente les variations des proportions de plomb (atomes de Pb pour 100 atomes Tl + Pb) contenues dans l'alliage en fonction de la teneur de la solution saline en oxyde de plomb (molécules PbO pour 100 molécules Tl<sub>2</sub>O + PbO).

#### b) Influence de la température.

Les résultats portés sur le tableau 2 donnent les compositions des alliages en équilibre à diverses températures ( $800^\circ$  à  $1100^\circ$ ).

TABLEAU I.  
Essais effectués à 900° en creusets de silice.

N <sup>o</sup> de l'essai	Métal utilisé initialement	Durée du traitement	Composition finale du bain de silicates			Densité à 900° de silicates fondus	Nombre d'ions-g au cm <sup>3</sup> dans le bain de silicates fondus à 900°			Composition finale de l'alliage en poids	Densité à 900° de l'alliage fondu	Nombre d'atomes-g d'atomes-g dans l'alliage fondu à 900°			
			SiO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> O	PbO		NTI*	NPb**	Ti 0/0			Pb 0/0	NTI	NPb	A = $\frac{NPb^{**} \times NTI}{NTI \times NPb}$
1	Pb	30 m.	69,5	24,9	75,4	6,45	0,01019	0,01837	56,5	43,5	10,12	0,02708	0,02124	1,986	5,45
2	Tl	30 m.	69,8	25,6	74,4	6,45	0,01040	0,01812	58,0	42,0	10,13	0,02875	0,02053	2,035	5,02
3	Pb	30 m.	70,7	23,9	36,1	6,82	0,02210	0,00254	59,9	10,1	10,26	0,04513	0,00600	2,550	5,1
4	Tl	30 m.	71,2	61,5	35,5	6,82	0,02223	0,006117	90,1	9,0	10,26	0,04538	0,00475	2,628	5,37
5	Pb	2 h.	124,1	5,8	94,2	5,32	0,00190	0,01620	12,25	87,75	10,02	0,00601	0,03213	1,149	3,46
6	Tl	2 h.	125,3	5,7	94,3	5,30	0,00195	0,01612	12,3	87,7	10,02	0,00603	0,03211	1,177	3,64
7	Pb	2 h.	125,3	12,1	87,9	5,40	0,00405	0,01470	24,3	75,7	10,05	0,01195	0,03671	1,182	3,49
8	Tl	2 h.	126,1	12,6	87,4	5,70	0,00420	0,01455	24,8	75,2	10,05	0,01220	0,03647	1,160	3,37
9	Pb	2 h.	125,0	25,2	74,8	5,61	0,00809	0,01201	44,5	55,5	10,09	0,02197	0,02702	1,207	3,28
10	Tl	2 h.	125,4	25,9	74,1	5,61	0,00827	0,01183	45,5	54,5	10,09	0,02246	0,02654	1,211	3,20
11	Pb	2 h.	124,8	43,8	56,2	5,85	0,01326	0,00851	66,3	33,7	10,16	0,03296	0,01663	1,280	3,18
12	Tl	2 h.	125,9	44,6	55,4	5,85	0,01342	0,00834	67,5	32,5	10,17	0,03350	0,01665	1,308	3,27
13	Pb	2 h.	126,1	64,4	35,6	6,01	0,01806	0,00499	83,4	16,6	10,23	0,01174	0,00820	1,408	3,26
14	Tl	2 h.	126,5	63,6	36,4	6,00	0,01786	0,00511	82,6	17,4	10,13	0,01134	0,00859	1,378	3,19
15	Pb	2 h.	127,2	77,1	22,9	6,10	0,02067	0,00307	90,6	9,4	10,26	0,04548	0,00465	1,431	3,19
16	Tl	2 h.	126,9	77,8	22,2	6,11	0,02084	0,00297	91,0	9,0	10,26	0,04568	0,00446	1,403	3,21

TABLEAU II.  
Essais effectués en creusets de silice.

N <sup>o</sup> de l'essai	Température	Métal utilisé initialement	Durée du traitement	Composition finale du bain de silicates en molécules			Densité du bain de silicates fondus	Nombre d'ions-g au cm <sup>3</sup> dans le bain de silicates fondus			Composition finale de l'alliage en poids	Densité de l'alliage fondu	Nombre d'atomes-g dans l'alliage fondu			
				SiO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> O	PbO		NTI*	NPb**	Ti 0/0			Pb 0/0	NTI	NPb	A = $\frac{NPb^{**} \times NTI}{NTI \times NPb}$
17	800°	Pb	3 h.	124,1	25,7	74,3	5,70	0,00838	0,01212	50,0	50,0	10,23	0,02503	0,02168	1,466	0,166
18	800°	Tl	3 h.	125,0	24,8	75,2	5,66	0,00708	0,01210	48,7	51,3	10,23	0,02138	0,02533	1,359	0,164
9	900°	Pb	2 h.	125,0	25,2	74,8	5,61	0,00900	0,01201	44,5	55,5	10,07	0,02197	0,02702	1,207	0,515
10	900°	Tl	2 h.	126,4	25,0	74,1	5,61	0,00827	0,01183	45,5	54,5	10,07	0,02246	0,02654	1,211	0,517
19	1000°	Pb	1 h.	125,7	25,2	74,8	5,57	0,00803	0,01192	39,7	60,3	9,93	0,01935	0,02808	0,991	0,378
20	1000°	Tl	1 h.	126,8	26,1	73,0	5,57	0,00813	0,01169	41,0	59,0	9,90	0,01908	0,02836	0,997	0,389
21	1100°	Pb	30 m.	125,1	25,1	74,9	5,52	0,00794	0,01182	35,3	64,7	9,82	0,01906	0,03006	0,825	0,246
22	1100°	Tl	30 m.	126,2	25,9	74,1	5,52	0,00814	0,01165	36,5	63,5	9,82	0,01754	0,03000	0,834	0,245

TABLEAU III.

Essais effectués à 900°, en creusets d'alumine (essais 23 à 28)  
ou en creusets de silice (essais 1, 2, 9, 10 et 29 à 38).

Numéro de l'essai	Métal utilisé	Durée du traitement	Composition finale du bain de silicates en molécules			Densité à 900° du bain de silicates fondus	Nombre d'ions-g au cm <sup>3</sup> dans le bain de silicates fondus à 900°		Composition finale de l'alliage en poids			Densité à 900° de l'alliage fondu	Nombre d'atomes-g au cm <sup>3</sup> dans l'alliage fondu à 900°		A = $\frac{N_{Pb^{++}} \times N_{Ti}}{N_{Ti^{++}} \times N_{Pb}}$	B = $\frac{N_{Pb^{++}} \times N_{Ti}}{N_{Ti^{++}} \times N_{Pb}}$
			SiO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> O	PbO (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		Nb <sup>+</sup>	Nb <sup>+</sup>	Ti	Pb	O		Nb	Pb		
23	Pb	5 m.	0	25,2	74,8	8,8	0,01600	0,02384	87,8	12,2	10,25	0,04403	0,00603	10,83	29,7	
24	Ti	5 m.	0	24,6	75,4	8,8	0,01576	0,02416	87,5	12,5	10,25	0,04388	0,00618	10,88	30,3	
25	Pb	10 m.	11,7	24,3	75,7	8,35	0,01452	0,02262	77,2	22,8	10,21	0,03856	0,01123	5,317	14,20	
26	Ti	10 m.	12,4	24,9	75,1	8,35	0,01476	0,02285	77,4	22,6	10,21	0,03866	0,01114	5,296	13,72	
27	Pb	15 m.	26,2	25,8	74,2	7,8	0,01383	0,01688	71,6	28,4	10,19	0,03570	0,01397	3,676	9,49	
28	Ti	15 m.	24,7	25,1	74,9	7,8	0,01366	0,02001	71,0	29,0	10,19	0,03540	0,01426	3,704	9,67	
29	Pb	20 m.	49,1	24,9	75,1	6,94	0,01141	0,01721	66,8	33,2	10,17	0,03324	0,01629	3,076	8,96	
30	Ti	20 m.	50,2	25,8	74,2	6,95	0,01174	0,01680	67,2	32,8	10,17	0,03344	0,01610	2,987	8,49	
31	Pb	25 m.	60,7	24,5	75,5	6,63	0,01051	0,01620	58,3	41,7	10,13	0,02890	0,02030	6,00	6,00	
32	Ti	25 m.	61,4	25,2	74,8	6,63	0,01075	0,01580	58,5	41,5	10,13	0,02900	0,02020	2,181	5,72	
1	Pb	30 m.	60,5	24,9	75,1	6,45	0,01019	0,01537	56,5	43,5	10,12	0,02708	0,02124	1,986	5,45	
2	Ti	30 m.	69,8	25,6	74,4	6,45	0,01040	0,01512	58,0	42,0	10,12	0,02875	0,02065	2,036	5,62	
33	Pb	45 m.	81,9	25,8	74,2	6,18	0,00978	0,01406	57,7	42,3	10,13	0,02860	0,02066	1,950	5,82	
34	Ti	45 m.	83,6	24,2	75,8	6,18	0,00928	0,01434	54,8	45,2	10,12	0,02713	0,02208	1,928	5,63	
35	Pb	1 h.	102,3	25,7	74,3	5,93	0,00906	0,01310	53,5	46,5	10,11	0,02646	0,02269	1,696	4,63	
36	Ti	1 h.	100,8	24,6	75,4	5,93	0,00875	0,01341	52,6	47,4	10,11	0,02602	0,02343	1,724	5,13	
9	Pb	2 h.	123,9	25,2	74,8	5,61	0,00809	0,01201	44,5	55,5	10,06	0,02197	0,02702	1,907	3,28	
10	Ti	2 h.	126,4	25,9	74,1	5,61	0,00827	0,01183	45,5	54,5	10,09	0,02246	0,02684	1,211	3,29	
37	Pb	3 h.	147,0	24,1	75,9	5,20	0,00707	0,01114	41,4	58,6	10,08	0,02042	0,02851	1,198	3,26	
38	Ti	3 h.	149,1	25,2	74,8	5,20	0,00733	0,01088	42,7	57,3	10,09	0,02108	0,02700	1,121	3,22	

avec des solutions de silicates de composition sensiblement identique.

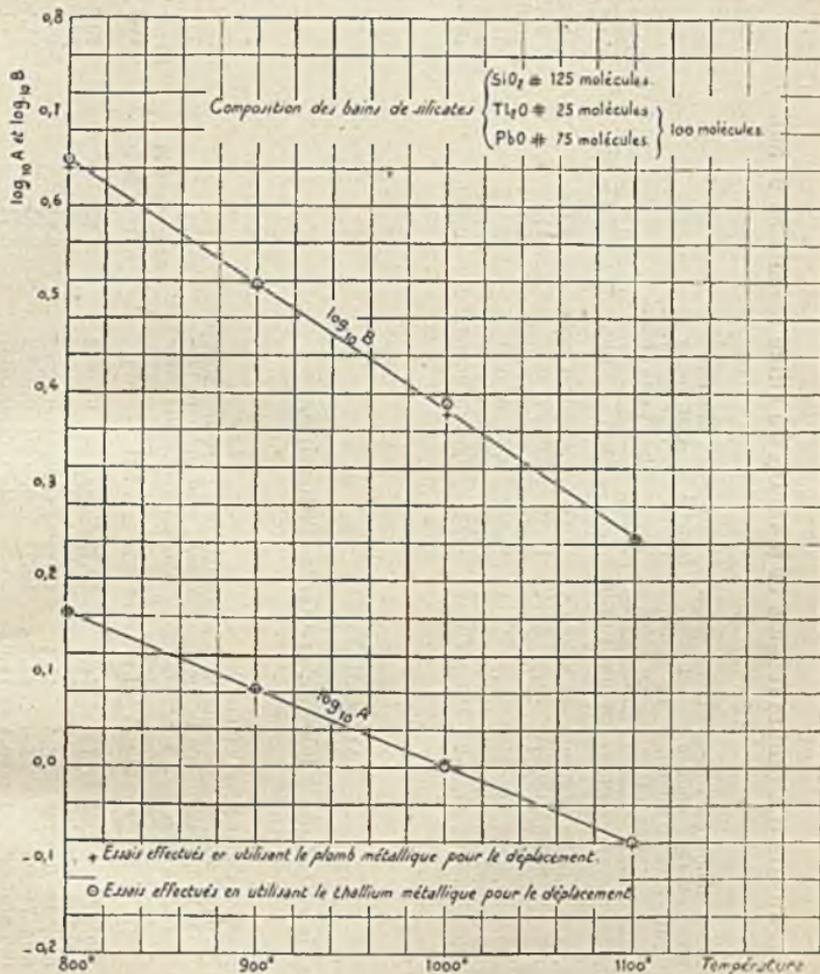


Fig. 2

Variations de  $\log_{10} A = \log_{10} \frac{\text{NPb}^{++} \times \text{NTL}}{\text{NTI}^{+} \times \text{NPb}}$  et de  $\log_{10} B = \frac{\text{NPb}^{++} \times \text{N}^{\circ}\text{TI}}{\text{N}^{\circ}\text{TI}^{+} \times \text{NPb}}$  en fonction de la température.

On constate un accroissement des proportions de plomb contenues dans l'alliage, lorsque la température augmente. Cet accroissement a lieu suivant une loi telle que les logarithmes de A et B sont sensiblement fonction linéaire de la température, ainsi que le montrent les courbes de la figure 2. On a  $\log_{10} A = \mu T + \nu$  et  $\log_{10} B = \mu' T + \nu'$ .  $\mu, \mu', \nu, \nu'$  étant des constantes.

c) Influence de la teneur de la solution saline en silice à 900°.

La composition de l'alliage métallique est fortement influencée par la teneur en silice de la solution saline, les proportions rela-

TABLEAU IV.

Essais effectués à 900° en creusets d'alumine (essais 39 à 42) ou de silice (essais 35 et 36).

Numéro de l'essai	Métal utilisé	Durée du traitement	Composition finale du bain de silicates en molécules			Densité à 900° du bain de silicates fondus	Nombre d'ions-g au cm <sup>3</sup> dans le bain de silicates fondus à 900°		Composition finale de l'alliage en poids		Densité à 900° de l'alliage fondu	Nombre d'atomes-g au cm <sup>3</sup> dans l'alliage fondu à 900°		A = $\frac{NPb^{++} \times NNTI}{NTI^{++} \times NPL}$	B = $\frac{NPb^{++} \times N^{2}TI}{N^{2}TI^{++} \times NPb}$	
			SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Ti <sub>2</sub> O		PbO (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	NTI <sup>++</sup>	NPb <sup>++</sup>	Ti 0/0		Pb 0/0	NTI			NPb
35	Ti	1 h.	102,5	0	25,7	74,3	5,93	0,00906	0,01310	53,5	46,5	10,11	0,02616	0,02260	1,686	4,93
36	Pb	1 h.	100,8	0	24,6	78,4	5,93	0,00875	0,01341	52,6	47,4	10,11	0,02562	0,02313	1,724	5,13
39	Ti	45 m.	101,9	20,1	25,0	74,8	5,58	0,00784	0,01164	71,0	99,0	10,19	0,03540	0,01436	3,684	16,6
40	Pb	45 m.	102,4	20,4	25,8	74,2	5,58	0,00852	0,01183	72,6	27,4	10,19	0,03620	0,01347	3,863	17,0
41	Ti	20 m.	101,8	100,2	24,8	75,2	4,82	0,00600	0,00890	79,8	20,2	10,22	0,03990	0,00796	6,633	40,4
42	Pb	20 m.	100,9	100,4	25,6	74,4	4,85	0,00632	0,00903	80,3	19,7	10,22	0,04015	0,00672	6,400	38,8

TABLEAU V.

Essais effectués à 900° en creusets d'alumine.

Numéro de l'essai	Métal utilisé	Durée du traitement	Composition finale du bain de sels fondus en molécules			Densité à 900° du bain de sels fondus	Nombre d'ions-g au cm <sup>3</sup> dans le bain de sels fondus à 900°		Composition finale de l'alliage en poids		Densité à 900° de l'alliage fondu	Nombre d'atomes-g au cm <sup>3</sup> dans l'alliage fondu à 900°		A = $\frac{NPb^{++} \times NNTI}{NTI^{++} \times NPL}$	B = $\frac{NPb^{++} \times N^{2}TI}{N^{2}TI^{++} \times NPb}$
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O	PbO		NTI <sup>++</sup>	NPb <sup>++</sup>	Ti 0/0	Pb 0/0		NTI	NPb		
23	Ti	5 m.	2,1	25,2	74,8	8,8	0,01606	0,02384	87,8	12,2	10,25	0,04403	0,00003	10,83	20,7
24	Ti	5 m.	1,8	24,6	75,4	8,8	0,01576	0,02416	87,5	12,5	10,25	0,04388	0,00018	10,88	20,3
43	Pb	10 m.	4,3	24,7	75,3	8,6	0,01532	0,02335	86,6	13,4	10,25	0,04343	0,00063	9,99	28,3
44	Ti	10 m.	4,7	24,3	75,7	8,4	0,01474	0,02298	85,8	14,2	10,25	0,04303	0,00702	9,54	27,9
45	Pb	20 m.	9,8	25,4	74,6	8,5	0,01518	0,02230	85,4	14,6	10,24	0,04279	0,00731	8,71	24,5
46	Ti	20 m.	10,5	24,6	75,4	8,4	0,01458	0,02231	84,8	15,2	10,24	0,04249	0,00751	8,07	25,2

TABLEAU VI.

## Essais effectués à 900° en creusets de terre réfractaire à l'exception des essais 23 et 24 effectués en creusets d'alumine.

N <sup>o</sup> de l'essai	Métal utilisé	Durée du traitement	Composition finale du bain de borates fondus en molécules			Densité à 900° du bain de borates fondus	Nombre d'ions-g au cm <sup>3</sup> dans le bain de borates fondus à 900°	Composition finale de l'alliage en poids		Densité à 900° de l'alliage fondu	Nombre d'atomes-g au cm <sup>3</sup> dans l'alliage fondu		A = $\frac{N_{Pb} \times N_{Ti}}{N_{Ti} \times N_{Pb}}$	B = $\frac{N_{Pb} \times N_{Ti}}{N_{Ti} \times N_{Pb}}$	
			B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O	PbO (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (SiO <sub>2</sub> )			Tl	Pb		NTI	NPB			
23	Tl	3 m.	0	25,2	74,8	(2,1)	0,01600	0,02554	87,8	12,2	10,257	0,03403	0,00603	10,83	29,7
24	Pb	3 m.	0	24,0	75,4	(1,8)	0,01576	0,02416	87,5	12,5	10,250	0,03388	0,00618	10,88	30,3
47	Tl	10 m.	23,4	24,7	75,3	(2,8)	0,01146	0,01747	74,8	25,2	10,20	0,03733	0,01240	4,716	15,4
48	Pb	10 m.	24,0	21,2	75,8	(0,2)	0,01122	0,01801	73,3	26,7	10,20	0,03658	0,01314	4,359	14,2
49	Tl	20 m.	48,0	25,8	74,2	(4,1)	0,00978	0,01406	51,0	48,4	10,11	0,02852	0,02361	1,554	4,06
50	Pb	20 m.	48,7	25,0	75,0	(4,0)	0,00945	0,01432	53,1	46,9	10,11	0,02627	0,02258	1,721	4,73
51	Tl	30 m.	75,2	25,1	74,9	(4,7)	0,00811	0,01210	40,0	60,0	10,08	0,01973	0,02919	1,000	2,45
52	Pb	30 m.	70,3	25,2	74,8	(4,8)	0,00811	0,01203	38,9	61,1	10,08	0,01918	0,03972	0,958	2,27
53	Tl	45 m.	99,1	25,9	74,1	(5,0)	0,00726	0,01051	28,8	71,2	10,06	0,01418	0,03457	0,857	1,132
54	Pb	45 m.	98,4	24,7	75,3	(5,2)	0,00705	0,01074	30,4	69,6	10,06	0,01480	0,03393	0,665	1,306
55	Tl	1 h.	130,5	30,1	73,0	(4,8)	0,00616	0,00672	8,0	90,1	10,02	0,00436	0,04357	0,1308	0,0930
56	Pb	1 h.	141,0	30,8	74,2	(5,1)	0,00609	0,00676	9,1	90,9	10,02	0,00446	0,04305	0,1474	0,1070
57	Tl	1 h. 30	181,3	25,2	74,8	(5,0)	0,00500	0,00751	7,5	92,5	10,02	0,00308	0,04478	0,1203	0,0874
58	Pb	1 h. 30	180,8	25,0	74,1	(5,5)	0,00530	0,00744	7,4	92,6	10,02	0,00303	0,04478	0,1145	0,0700
59	Tl	2 h.	220,7	21,1	75,0	(6,2)	0,00423	0,00660	5,0	95,0	10,01	0,00245	0,04559	0,0840	0,0480
60	Pb	2 h.	222,1	25,3	74,7	(5,7)	0,00422	0,00652	5,3	94,7	10,01	0,00266	0,04575	0,0838	0,0492

tives d'oxydes de thallium et de plomb restant sensiblement les mêmes ( $Tl_2O$  : 25 molécules,  $PbO$  : 75 molécules) (tableau 3).

En l'absence de silice la teneur en thallium de l'alliage est élevée, puis elle décroît lorsque les proportions de silice augmentent. Cette décroissance importante au début (O à  $12SiO_2$ ) se fait ensuite d'une manière irrégulière. Des singularités (décroissances rapides de la teneur en thallium) paraissent exister au voisinage des compositions moléculaires  $50SiO_2.100(Tl_2O + PbO)$  et  $100SiO_2.100(Tl_2O + PbO)$ . Pour les quantités de silice supérieures à 100 ou  $125SiO_2.100(Tl_2O + PbO)$  les variations de composition de l'alliage sont peu importantes. La viscosité des solutions empêche de poursuivre les essais au delà de  $150SiO_2.100(Tl_2O + PbO)$ .

## II. Etude du système $SiO_2.PbO.Tl_2O.Na_2O/Tl.Pb$ .

Le tableau 4 donne les compositions des alliages en équilibre avec des solutions de silicates qui ne diffèrent entre elles que par la teneur en  $Na_2O$ .

La présence d'oxyde de sodium a pour effet de ramener la composition de l'alliage à une valeur qu'il aurait en présence de moins de silice, l'oxyde de sodium neutralise donc l'effet de la silice et favorise la formation de thallium métallique. L'oxyde ou les sels de sodium ne subissent pas d'actions réductrices notables de la part des métaux envisagés, les équilibres  $Na^+ + Tl \rightleftharpoons Tl^+ + Na$  et  $2Na^+ + Pb \rightleftharpoons Pb^{++} + 2Na$  étant très fortement décalés vers la gauche.

## III. Etude du système $Al_2O_3.Tl_2O.PbO/Tl.Pb$ .

On a étudié ici l'influence, à  $900^\circ$ , de la teneur en alumine de la solution d'oxydes sur la composition de l'alliage, les proportions relatives d'oxydes de thallium et de plomb restant sensiblement les mêmes (tableau 5).

L'alumine n'est dans les conditions de l'expérience ( $900^\circ$ ) que peu soluble dans les oxydes de thallium ou de plomb, par suite de l'infusibilité des solutions formées. La dissolution d'alumine modifie peu l'équilibre du système.

## IV. Etude du système $B_2O_3.Tl_2O.PbO/Tl.Pb$ .

Le tableau 6 donne les compositions de l'alliage métallique en équilibre, à  $900^\circ$ , avec des solutions contenant, pour des proportions constantes d'oxydes de thallium et de plomb, des quantités d'anhydride borique de plus en plus grandes.

La teneur en thallium de l'alliage diminue lorsque la solution de borates s'enrichit en anhydride borique. Cet appauvrissement se produit d'une manière irrégulière comme avec la silice, mais plus rapidement que dans ce dernier cas. Une singularité (diminution importante de la teneur en thallium) se produirait vers la composition de la solution saline  $100B_2O_3.100(Tl_2O + PbO)$ .

## CONCLUSIONS.

L'addition, aux températures élevées, de silice ou d'anhydride borique aux solutions liquides d'oxydes de thallium et de plomb en équilibre avec les alliages fondus thallium-plomb a pour effet de modifier profondément l'équilibre et la composition de l'alliage métallique. Ce phénomène est probablement dû à la formation de silicates ou borates de thallium et de plomb, ainsi que les résultats précédents semblent l'indiquer. Examinons ce problème.

Tout d'abord rien dans ce qui précède ne paraît indiquer la formation de composés entre le thallium et le plomb métallique. L'existence de combinaisons entre le thallium et le plomb semble d'ailleurs très incertaine, car si les courbes de fusion présentent un maximum peu net vers 66 0/0 de thallium, correspondant au composé  $PbTl_2$ , Lewkonja (13), les spectres de rayons X ne montrent que les raies caractéristiques du plomb et du thallium, Milliam et Pauling (14), et les courbes représentant les volumes spécifiques en fonction de la composition ne présentent aucune singularité, Rolla (15).

Il n'y a pas de combinaison connue entre les oxydes de thallium et de plomb.

Les silicates de thallium  $SiO_2 \cdot 2Tl_2O$  et  $SiO_2 \cdot Tl_2O$  ont pu être obtenus en solution aqueuse, Westerberg et Villers (16). La silice forme avec l'oxyde de plomb différents silicates, dont deux  $SiO_2 \cdot 2PbO$  et  $SiO_2 \cdot PbO$  ont une existence bien établie. En outre le silicate  $4SiO_2 \cdot PbO$  existe probablement et le composé  $2SiO_2 \cdot 3PbO$  se trouve dans la nature (barysilite), mais ne paraît avoir été obtenu avec certitude artificiellement, Krakau et Vachrameev (17), Creamer et Bunting (18), Kordes (19).

Les borates de thallium et de plomb semblent assez mal connus. Canneri et Morelli (20) ont montré l'existence des borates de thallium :  $B_2O_3 \cdot 3Tl_2O$ ,  $B_2O_3 \cdot 2Tl_2O$  et  $B_2O_3 \cdot Tl_2O$ . Mazetti et De Carli (21) indiquent les borates de plomb  $B_2O_3 \cdot PbO$ ,  $2B_2O_3 \cdot PbO$ ,  $5B_2O_3 \cdot 2PbO$  et  $3B_2O_3 \cdot PbO$ . Geller et Bunting (22) admettent les borates  $B_2O_3 \cdot 4PbO$ ,  $B_2O_3 \cdot 2PbO$ ,  $4B_2O_3 \cdot 5PbO$ , et  $2B_2O_3 \cdot PbO$ .

On ne connaît pas d'aluminates anhydres de thallium ou de plomb.

Les singularités observées dans les variations de composition des alliages thallium-plomb en équilibre avec les silicates de thallium et de plomb pourraient être dues à la formation des composés  $SiO_2 \cdot 2Tl_2O$ ,  $SiO_2 \cdot Tl_2O$ ,  $SiO_2 \cdot 2PbO$ ,  $SiO_2 \cdot PbO$ , ce qui contribuerait à expliquer les variations importantes de composition des alliages thallium-plomb au voisinage des compositions  $50SiO_2 \cdot 100(Tl_2O + PbO)$  et  $100SiO_2 \cdot 100(Tl_2O + PbO)$ .

Les changements d'équilibre observés par addition d'oxydes acides ( $SiO_2, B_2O_3$ ) auraient pour cause les différences de stabilité des composés formés. Les composés les plus stables (sels de thallium) ayant, toutes choses égales par ailleurs, moins tendance que les autres à donner par réduction le métal correspondant.

Les modifications qu'apportent au système  $SiO_2 \cdot Tl_2O \cdot PbO/Tl \cdot Pb$

l'addition d'oxyde de sodium, seraient dues à la formation de silicates de sodium (\*\*\*) plus stables que les silicates de thallium et de plomb. On observe en effet que par addition d'oxyde de sodium, l'équilibre évolue rapidement vers les valeurs qu'il a en l'absence de silice lorsque les oxydes de thallium et de plomb sont seuls en présence de l'alliage de thallium et de plomb. L'action de la silice est neutralisée par l'oxyde de sodium. Un phénomène du même ordre a lieu dans les systèmes où l'anhydride borique remplace la silice.

D'autre part on constate que l'adjonction des divers oxydes précédents ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ) au système  $Tl_2O.PbO/Tl.Tb$  est loin de modifier au même degré l'équilibre. Tandis que l'alumine a assez peu d'effet, la silice et l'anhydride borique changent par contre profondément l'équilibre, l'action de l'anhydride borique étant toutefois nettement plus marquée que celle de la silice : lorsque la solution d'oxydes ou sels passe de la composition  $25 Tl_2O.75 PbO$  aux compositions  $150 SiO_2(25 Tl_2O.75 PbO)$  et  $140 B_2O_3(25 Tl_2O.75 PbO)$

la valeur du rapport  $\frac{\text{thallium}}{\text{plomb}}$  dans l'alliage passe respectivement de 7,1 (12,2 0/0 de plomb) à 0,72 (58 0/0 de plomb) [ $150 SiO_2$ ] et à 0,100 (99,9 0/0 de plomb), [ $140 B_2O_3$ ], soit des diminutions de 9,9 fois [ $150 SiO_2$ ] et 71 fois [ $140 B_2O_3$ ]. Le rapport  $\frac{\text{thallium}}{\text{plomb}}$  atteint même la valeur 0,054 (95 0/0 de plomb) pour la composition correspondante de la solution saline  $220 B_2O_3(25 Tl_2O.75 PbO)$ , soit une diminution de 130 fois environ.

L'anhydride borique serait d'après cela un oxyde ayant dans les conditions de l'expérience (900°) un caractère plus acide que la silice et surtout que l'alumine.

Les résultats trouvés avec les solutions salines riches en silice ou anhydride borique, sont à rapprocher de ceux obtenus par Lorenz et Schmidt (4) avec les chlorures de thallium et de plomb  $TlCl$  (50 0/0) et  $PbCl_2$  (50 0/0), le métal en équilibre à 700° avec cette solution est du plomb presque pur (98,2 0/0).

D'après les résultats précédents, il est permis de penser que l'addition à l'alliage fondu d'un métal suffisamment noble pour ne pas réduire un des oxydes métalliques du système, permettrait dans les mêmes conditions de mettre en évidence des combinaisons éventuelles entre le métal ajouté et l'un des métaux du système.

Il y a donc là une méthode d'investigation susceptible d'apporter sur l'état des solutions aux températures élevées des renseignements précieux, complétant ceux obtenus par les précipitations et les séparations de phases liquides ou solides (oxydes ou sels) dans les verres ou sels fondus, Foëx (24), et par les mesures physiques effectuées sur les solutions aux températures élevées ou sur les produits trempés, Foëx (25 et 26).

(\*\*\*) KRACHK indique l'existence des silicates de sodium :  $SiO_2.2Na_2O$ ,  $SiO_2.Na_2O$ ,  $2SiO_2.Na_2O$  (23).

## BIBLIOGRAPHIE

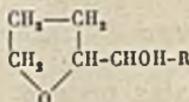
- (1) M. FOEX, *C. R.*, 1941, 212, 607.
- (2) W. JANDER et H. SENF, *Z. anorg. Chem.*, 1934, 217, 48.
- (3) W. JANDER et A. KRIEGER, *Z. anorg. Chem.*, 1937, 232, 39.
- (4) R. LORENZ et H. SCHMIDT, *Z. anorg. Chem.*, 1930, 187, 129.
- (5) R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.*, 1924, 134, 105; 1924, 138, 285.
- (6) I. VAN LAAR et R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 145, 239.
- (7) OMODEI, *Atti Accad. Sienna*, 1890, 2, 515.
- (8) H. ENDO, *J. Inst. Metals*, 1923, 30, 121.
- (9) P. PASCAL et J. JOURNIAUX, *C. R.*, 1914, 158, 414.
- (10) A. L. DAY, R. B. SOSMAN et J. C. HOSTETTER, *Neues Jahrb. Min.*, 1915, 40, 132.
- (11) T. R. HOGNESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, 1621.
- (12) Y. MATUYAMA, *Science Repts Tohoku Univ.*, 1929, 18, 19.
- (13) LEWKONJA, *Z. anorg. Chem.*, 1907, 52, 452.
- (14) M. MILLIAM et L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 66.
- (15) L. ROLLA, *Gazz. Chim. Ital.*, 1915, 45, 185.
- (16) WESTERBERG et VILLERS, *Arki Kemi*, 1926, 26, 1.
- (17) K. A. KRAKAU et N. A. VACHRAMRW, *Keram. i Steklo*, 1932, 8, 42.
- (18) R. F. GELLER, A. S. CREAMER et E. N. BUNTING, *J. Research. Nat. Bur. Stand.*, 1934, 13, 237.
- (19) E. KORDES, *Z. anorg. Chem.*, 1939, 241, 1.
- (20) G. CANNERI et R. MORELLI, *Atti Accad. Lincei*, 1922, 31, 109.
- (21) MAZZETTI et DE CARLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1926, 56, 19.
- (22) R. F. GELLER et E. N. BUNTING, *J. Research. Nat. Bur. Stand.*, 1937, 18, 585.
- (23) F. C. KRACBK, *J. Phys. Chem.*, 1930, 34, 1583.
- (24) M. FOEX, *Annales de Chimie*, 1939, 11, 359.
- (25) M. FOEX, *C. R.*, 1939, 208, 278.
- (26) M. FOEX, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1056.

(Institut de Chimie. Laboratoire de Chimie Minérale.)

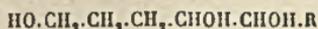
**N° 79. — Méthode de préparation des triols-1.4.5 ;  
par R. PAUL.**

(3.6.1941.)

es époxyalcools



qui, ainsi qu'on l'a montré précédemment, s'obtiennent aisément à partir du furfural, on peut obtenir dans de bonnes conditions les triols 1.4.5.

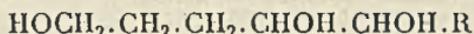


Dans cette note, on décrit la préparation et les propriétés du pentanetriol.1.4.5, de l'heptanetriol.1.4.5 et du nonanetriol.1.4.5.

On a vérifié en particulier que ces triols réagissaient sur l'acide périodique en accord avec l'équation de Malaprade.

Parmi les triols décrits jusqu'ici, on n'en connaît guère plus d'une douzaine possédant une chaîne linéaire; à l'exception des alcoylglycérines R-CHOH-CHOH-CH<sub>2</sub>OH (1) et des méthylalcoylglycérines R-CHOH-CHOH-CHOH-CH<sub>3</sub> (2) étudiées par R. Delaby, ce sont tous des corps difficilement accessibles et sur lesquels nous n'avons que très peu de renseignements.

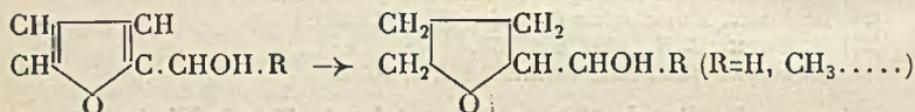
Le but du présent travail a été de mettre au point une méthode commode de préparation des triols-1.4.5 de formule générale :



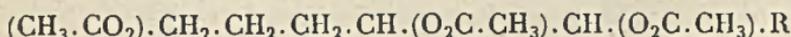
L'étude des composés précédents est en effet particulièrement attrayante du fait de la position de deux hydroxyles en 1.4 et en 1.5; on peut donc espérer, que la cyclisation de ces triols fournira de précieux renseignements sur les conditions de formation des hétérocycles oxygénés à cinq et à six chaînons.

Le premier terme de cette série le pentanetriol-1.4.5 avait été préparé en 1932 à partir du pentène-4.ol.1 (3); les homologues de cet alcool éthylénique étant pratiquement inabordables, on a dû chercher une autre voie pour atteindre les homologues du pentanetriol.

Au cours de ces dernières années, divers travaux ont établi que les furyl alcoylcarbinols — obtenus avec un bon rendement à partir du furfural — s'hydrogénaient facilement en présence de nickel de Raney (4).



Ce sont ces époxyalcools, éthers-oxydes internes des triols cherchés, que nous avons utilisés comme matières premières. On a d'abord essayé d'hydrolyser directement l'hétérocycle : les premiers résultats n'ayant pas été très nets, il a fallu, pour obtenir les triols, passer par l'intermédiaire des triacétates :



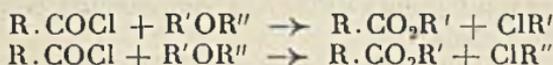
#### *Ouverture de l'hétérocycle.*

Les triacétines précédentes peuvent s'obtenir directement par action de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc sur les époxyalcools, ou mieux sur leurs esters acétiques. Les rendements sont acceptables et nous avons déjà décrit dans une note antérieure (5) l'application de cette technique à la préparation des esters suivants :

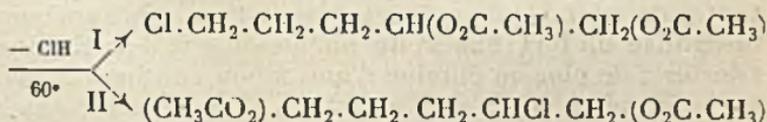
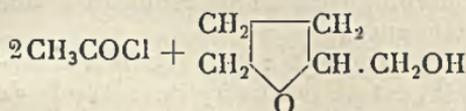
Triacétate du pentanetriol-1.4.5.....	Rdt 74 0/0
— de l'hexanetriol-1.4.5.....	— 67
— de l'heptanetriol-1.4.5.....	— 61
— du nonanetriol-1.4.5.....	— 73

L'inconvénient de cette méthode est d'exiger l'emploi de tubes scellés ou d'un autoclave, la réaction ne s'effectuant que vers 200°.

Or Descudé, dans un travail déjà ancien (6) a montré qu'en présence de chlorure de zinc, les chlorures d'acides réagissaient sur les éthers-oxydes suivant les deux réactions :



Ce mode de rupture de la liaison oxydique s'applique fort bien aux époxyalcools étudiés, sans qu'il soit nécessaire d'employer d'aussi fortes quantités de chlorure de zinc que Descudé. Une première molécule de chlorure d'acétyle conduit à l'acétate de l'époxyalcool et une seconde molécule provoque l'ouverture de l'hétérocycle.



La réaction, rapide, se fait vers 60° et les rendements sont excellents.

Le mélange des deux chlorodiacétines isomères distille pratiquement à point fixe; et comme l'oxydation, par le tétracétate de plomb, des chlorhydrines résultantes nous avait donné une quantité appréciable de chloro-4-butanal, nous avons cru tout d'abord que le produit d'ouverture de l'hétérocycle était formé uniquement du diacétate du chloro-1-pentanediol-4.5 (7).

Par la suite l'étude quantitative de l'oxydation des chlorhydrines par l'acide periodique, a montré que le produit de la réaction était en réalité un mélange des diacétates du chloro-1-pentanediol-4.5 (42 0/0) et du chloro-4-pentanediol-1.5 (58 0/0). Ces chiffres ne sont d'ailleurs donnés qu'à titre d'indication, car il est à prévoir que des variantes opératoires, mêmes légères, entraîneront une modification des proportions précédentes.

#### *Transformation des chloro-diacétines en triacétines.*

Cette seconde phase de la préparation des triols s'effectue sans difficultés en traitant le mélange des chlorodiacétines par l'acétate de potassium à 160°-170°.

Comme à cette température l'acétate de potassium agit souvent comme un alcali et entraîne le départ d'hydracide, on a trouvé qu'il était avantageux d'opérer en présence d'un peu d'anhydride acétique.

L'addition d'une faible quantité d'iodure de sodium, ainsi que l'a

constaté Wohl, dans des cas analogues (8) facilite la réaction, vraisemblablement par suite de la formation transitoire d'iodo-diacétates.

L'opération peut s'effectuer avec les chloro-diacétates bruts : on supprime ainsi des manipulations fastidieuses et on arrive ainsi aisément à des rendements de 90 0/0, rendements comptés à partir de l'époxyalcool initial.

#### *Passage des triacétines aux triols*

Cette dernière phase se fait soit par saponification à l'aide de l'hydroxyde de baryum cristallisé fondu (P. F. de  $(HO)_2.Ba.8H_2O$  :  $105^\circ$ ), soit par alcoolyse.

La saponification barytique est rapide, mais l'isolement du triol est assez long, car il se trouve mélangé en fin de réaction à une masse importante d'acétate de baryum.

L'alcoolyse par le méthanol renfermant 1 0/0 d'acide chlorhydrique (méthode de L. Henry) (9) est au contraire la méthode de choix lorsqu'on veut préparer au laboratoire des quantités importantes de triol. Comme l'alcoolyse est un phénomène réversible, on utilise un fort excès de méthanol (6 à 9 mol. pour 1 mol. de triester); de plus on élimine d'une façon continue l'acétate de méthyle formé au cours de l'osciation. On augmente ainsi la vitesse de la réaction et du poids de l'acétate de méthyle recueilli, on peut juger à tout instant du degré de l'alcoolyse.

Les triols bruts ainsi obtenus sont suffisamment purs pour nombre d'applications; toutefois, lorsqu'on veut les purifier par distillation fractionnée, il est indispensable de neutraliser complètement leur acidité (acide employé comme catalyseur et traces d'acétines ayant subi une alcoolyse incomplète). Sans cette précaution, une partie du triol se déshydraterait à la distillation en redonnant un oxyde interne.

On se fera une idée de la marche de ces réactions en considérant le bilan de la préparation du pentanetriol-1.4.5. L'hydrogénation du furfural en alcool tétrahydrofurfurylique a pu être réalisée avec un rendement de 90 0/0 : la transformation de cet alcool en triacétate du pentanetriol se fait avec un rendement de 90 0/0; quant au rendement de la saponification, il atteint 92 0/0.

Il est donc possible, du moins au laboratoire, d'obtenir le pentanetriol à partir du furfural avec un rendement de plus de 70 0/0. Ce triol est donc très abordable, et l'on peut envisager son emploi pour diverses synthèses.

#### *Propriétés des triols étudiés.*

Des trois triols préparés, le pentanetriol-1.4.5, l'heptanetriol-1.4.5 et le nonanetriol-1.4.5, ce dernier seul a pu être obtenu cristallisé. L'éloignement d'un des hydroxyles semble donc contrarier la formation de cristaux, puisque dans la série des alcoylglycérines, les triols sont solides au-delà du terme en  $C_5$  (1).

Le pentanetriol possède une saveur nettement sucrée; celle de l'heptanetriol est sucrée, puis amère; quant au nonanetriol sa saveur est extrêmement amère.

Ils sont hygroscopiques, mais à un degré moindre que le glycérol; leur affinité pour l'eau va en décroissant au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente.

### *Réactions analytiques.*

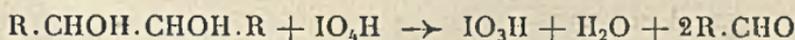
G. Denigès avait proposé autrefois un certain nombre de réactions colorées pour identifier la glycérine ordinaire, réactions qui, en fait, appartiennent aux produits de l'oxydation du glycérol par l'eau de brome. R. Delaby, reprenant cette étude avec les alcoyl-glycérines montra que les colorations observées provenaient vraisemblablement du glyoxal, et en outre qu'un très petit nombre seulement étaient spécifiques du glycérol (10).

Il a paru intéressant d'examiner comparativement avec le glycérol, les réactions données par les triols qui viennent d'être préparés.

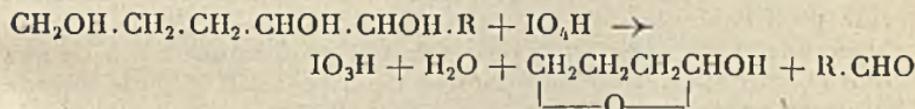
Ainsi que l'avait constaté M. Delaby, la réaction de la codéine demeure seule spécifique de la glycérine et si cette réaction appartient au glyoxal, il faut admettre que de tous les triols examinés, le glycérol est le seul à être oxydé en glyoxal, dans les conditions ou ont été effectués ces essais.

### *Oxydation par l'acide periodique.*

Les travaux de Malaprade (11) puis de Fleury (12) ont établi que l'acide periodique oxydait les diols vicinaux selon le schéma :



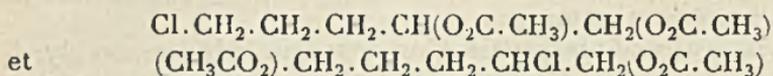
La détermination de l'acide periodique consommé et le dosage des aldéhydes formés, ont montré que les triols-1.4.5 réagissaient régulièrement selon l'équation de Malaprade.



Ces résultats nous ont permis par la suite de déterminer la constitution de certains dérivés de ces triols et d'étudier les différences de réactivité entre les divers hydroxyles du pentanetriol (13).

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les époxyalcools utilisés comme matières premières ont été obtenus comme on l'a indiqué dans une note précédente (4).

*Diacétates des chloropentanedliols.*

1° *Préparation à partir de l'acétate de tétrahydrofurfuryle.* — Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> muni d'un bon réfrigérant ascendant, on introduit 72 g d'acétate de tétrahydrofurfuryle, 0,1 g de chlorure de zinc fraîchement fondu et 51 g de chlorure d'acétyle pur (M + 30 0/0). On maintient le tout pendant 3 ou 4 heures à une douce ébullition (60° à 70°). Le mélange s'est coloré en brun foncé.

Après avoir chassé le chlorure d'acétyle en excès, on rectifie le produit dans le vide; il distille 7 g d'acétate inaltéré et 88,5 g de chlorodiacétines.

Le rendement brut est de 80 0/0; compte tenu de l'ester tétrahydrofurfurylique récupéré, il est de 88 0/0.

2° *Préparation à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique.* — Sur 20,4 g d'alcool tétrahydrofurfurylique pur, additionné d'une trace de chlorure de zinc fondu, on fait tomber goutte à goutte et en agitant 20 g de chlorure d'acétyle. Le mélange s'échauffe et le gaz chlorhydrique se dégage régulièrement. Quand ce dégagement a cessé on ajoute en une seule fois 20 g de chlorure d'acétyle et on chauffe à reflux pendant 4 heure à 70°.

A la distillation on recueille 3 g d'acétate inaltéré et 39,5 g de chlorodiacétine. Rendement : 89 0/0.

3° *Propriétés.* — Le produit des réactions précédentes bout à 154°-155° sous 15 (corr.) et n'a pu être fractionné par distillation.

Liquide incolore, assez mobile et possédant une légère odeur acétique. Presqu'insoluble dans l'eau; il dissout le soufre, l'éthylcellulose...; il est miscible en toutes proportions à l'huile de lin :

$$D_{15}^{15} = 1,151 \quad N_{15}^{15} = 1,44822 \quad \text{RM} = 51,93 \text{ calc.} \quad \text{RM} = 51,78 \text{ trouvée}$$

$$\text{Dosage du chlore. — Cl } 15,81 \text{ trouvé} \\ \text{Cl } 15,93 \text{ calculé pour } \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl.}$$

4° *Détermination de la composition du mélange.*

a) *Alcoolyse des chlorodiacétines.* — On distille très lentement (voir plus bas, alcoolyse des triacétates) un mélange de 68 g de chlorodiacétates avec 68 g de méthanol renfermant 1 0/0 de gaz chlorhydrique; au bout de 6 heures on a recueilli 48 g de liquide bouillant au-dessous de 55°. La quantité théorique d'acétate de méthyle serait de 45,3 g.

Le mélange est alors évaporé dans le vide, au-dessous de 70°; le résidu obtenu, pesant 42 g (théorie 42,3 g) contient 23,88 0/0 de chlore, alors que la théorie exige pour un chloropentanedliol 25,60 0/0.

Il est impossible de rectifier le produit : dès 100°, en effet, ces chlorhydrines perdent de l'acide chlorhydrique en redonnant l'alcool tétrahydrofurfuryllique.

La purification a donc été conduite d'une autre façon. Le produit résultant de l'alcoolyse, débarrassé de l'excès de méthanol comme il

vient d'être dit, est dissout dans trois fois son volume d'éther, et la solution est abandonnée plusieurs jours sur du charbon actif.

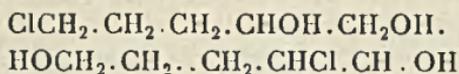
Après filtration et élimination de l'éther, le résidu huileux est laissé deux ou trois jours dans le vide phosphorique.

La composition et les constantes du liquide ambré ainsi obtenu correspondent bien à celles d'un chloropentane diol  $C_5H_{11}O_2Cl$  :

$$D_{15}^5 = 1,194 \quad N_D^{20} = 1,48257 \quad RM = 33,10 \text{ trouvé} \quad RM = 33,21 \text{ calculée}$$

Dosage du chlore. — Cl 25,23 trouvé      Cl 25,60 calculé pour  $C_5H_{11}O_2Cl$ .

Nous allons montrer qu'il s'agit en réalité d'un mélange des deux monochlorhydrines :



b) Oxydation des chlorhydrines au moyen de l'acide periodique.

Chacun des essais suivants a été effectué sur 10 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse renfermant par litre 7,983 g des chlorhydrines précédentes. Les conditions expérimentales étaient celles qui seront décrites un peu plus loin.

Durée de l'essai	Mol. d'acide periodique consommées	Mol. d'aldéhydes formées
10 minutes	0,402	0,893
4 heures	0,410	0,918
24 heures	0,422	0,940

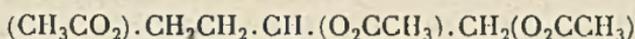
Si nous admettons, ce qui est très vraisemblable, que l'acide periodique agit sur les monochlorhydrines comme sur les triols, on voit que le mélange des chlorhydrines étudiées comportait :

Chloro, pentane diol <sub>1,3</sub> , $ClCH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_2OH$ .....	42 0/0
Chloro, pentane diol <sub>1,3</sub> , $HOCH_2CH_2CH_2CHClCH_2OH$ .....	58 0/0

puisque seul le premier isomère, possédant deux hydroxyles en  $\alpha$ , est oxydable par l'acide periodique.

En gros, il se forme deux molécules d'aldéhydes pour une molécule d'acide periodique consommé ; si les chiffres trouvés sont un peu supérieurs à ce nombre, ceci n'a rien de suprenant. Les aldéhydes ont été dosés en effet par voie acidimétrique, au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine. On a constaté depuis que le chloro-4-butanol donnait des solutions aqueuses légèrement acides ; et, d'autre part, la chlorhydrine  $HO(CH_2)_3CHCl \cdot CH_2OH$ , qui ne participe pas à l'oxydation perd très facilement de l'acide chlorhydrique sous l'influence des alcalis. Il s'ensuit que la quantité d'hydroxyde utilisée au cours du titrage sera toujours un peu supérieure à la quantité théorique.

#### *Triacétate du pentane triol-1.4.5.*



Nous avons déjà décrit deux méthodes de préparation de ce composé, l'une résultant de l'application des réactions classiques

(bromuration, puis action d'un acétate sur le dibromure) au pentène-4-ol-1 (3), l'autre, utilisant l'action de l'anhydride acétique sur l'alcool tétrahydrofurfurylique (5) (14).

Ces deux méthodes nous semblent moins avantageuses que la suivante :

1° On chauffe pendant 9 heures à 150° un mélange de 22,2 g des diacétines des chloropentanedioles avec 15 g d'acétate de potassium fraîchement fondu et 1 g d'iodure de sodium; on ajoute suffisamment d'anhydride acétique pour fluidifier la masse et on agite mécaniquement pendant toute la durée de l'opération.

Le produit de la réaction est épuisé à l'éther sur un entonnoir de Buchner; le résidu salin est dissout dans l'eau et la solution est extraite également à l'éther.

Par rectification des extraits étherés on recueille :

Chlorodiacétate inaltéré .....	1 g
Triacétate .....	22,6 g

ce qui correspond à un rendement de 91 0/0.

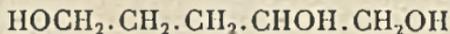
2° On a constaté par la suite qu'il n'était nullement nécessaire d'isoler les chlorodiacétates : le produit brut convient parfaitement.

15,3 g d'alcool tétrahydrofurfurylique sont traités dans les conditions exposées plus haut par 40 g de chlorure d'acétyle. La réaction terminée, on chasse l'excès de chlorure d'acétyle et au résidu on ajoute 22 g d'acétate de potassium fondu, pulvérisé; l'opération est poursuivie comme on vient de l'indiquer.

On isole ainsi 33,5 g de triacétate de pentanetriol; le rendement, compté à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique, est donc de 90 0/0.

Le triacétate obtenu par cette technique, est identique au produit déjà décrit ( $E_{b_{20}} : 173^{\circ}-176^{\circ} d_{4}^{25} = 1,112 N_{D}^{25} = 1,4369$ ).

#### *Pentanetriol 1-4-5.*



Disposant ainsi de quantités importantes de triacétate du pentanetriol, nous avons pu préciser les conditions de préparation de ce triol, et en compléter l'étude qui avait été faite autrefois.

1) Alcoolyse du triacétate.

70 g d'ester triacétique sont chauffés à l'ébullition avec 70 g de méthanol (renfermant 0,7 g de gaz chlorhydrique) dans un ballon surmonté d'une longue colonne munie d'un rétrogradateur.

Le chauffage est réglé de telle façon que le thermomètre du rétrogradateur ne monte pas au-delà de 55°.

Dans ces conditions, il a distillé pendant la première heure, 49 g d'acétate de méthyle, pendant la seconde 11 g et 5 g seulement pendant la troisième. On a donc recueilli au total 65 g d'acétate de méthyle, la quantité théorique correspondant au triacétate mis en œuvre étant de 63 g.

Le résidu de l'alcoolyse, débarrassé de l'excès de méthanol a été

rectifié directement: on constate qu'il se forme un peu d'alcool tétrahydrofurfurylique, et on a isolé seulement 22 g de pentanetriol. Rendement 64 0/0.

La formation de l'alcool tétrahydrofurfurylique provient de la cyclisation du triol sous l'influence de l'acidité du milieu.

Par la suite, chaque fois qu'une distillation du triol a été reconnue nécessaire, on a eu soin de traiter le produit brut de l'alcoolyse par une quantité d'hydroxyde de baryum suffisante pour neutraliser l'acidité. On n'observe plus de cyclisation et le rendement est excellent.

Le pentanetriol brut venu de l'alcoolyse est d'ailleurs suffisamment pur pour nombre d'applications (oxydation, alcoylation...): il suffit de l'abandonner quelques jours dans le vide phosphorique pour le débarrasser des dernières traces de méthanol. (\*)

Un essai portant sur 250 g de triacétate nous a donné ainsi 120 g de triol (théorie: 122 g)

## 2) Saponification.

On chauffe pendant trois à quatre heures, à une douce ébullition 49 g2 de triacétate avec 104 g d'hydroxyde de baruym cristallisé  $(\text{HO})_2\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (P. F.: 105°).

Le liquide homogène est saturé de gaz carbonique à 100°, pour précipiter l'excès de baryte et sans filtrer, on chasse l'eau dans le vide.

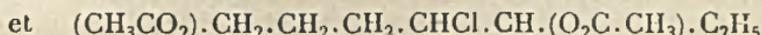
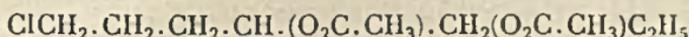
La bouillie cristalline est alors épuisée à l'alcool absolu bouillant: de l'extrait alcoolique on isole par rectification 23 g de glycérine pure passant entre 1 à 2°. Rendement: 920/0.

Les constantes de l'échantillon obtenu sont exactement celles que j'avais déjà indiquées (3) [pour le triol préparé à partir du pentène. 4 ol. 1:

$B_b = 164^\circ - 166^\circ$   $D_{15}^{20} = 1,144$   $N_D^{20} = 1,47711$   $RM = 29,64$  trouvée  $RM = 29,86$  calculée

Dosage d'hydrogène mobile. — H 2,37 trouvé H 2,50 calculé pour  $\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{OH})_3$ .

## *Diacétates des chloroheptanediols.*



On les a préparés par action du chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc, soit sur l'acétate de l'époxy 1.4-heptanol-5, soit sur l'époxyalcool lui-même. Cette dernière voie est d'ailleurs préférable.

13 g d'époxy-1.4-heptanol-5, traités comme dans le cas des chlorodiacétates du pentanetriol, ont donné 4 g d'acétate de l'époxyalcool et 19 g de diacétates des chloroheptanediols. Le rendement brut est de 76 0/0; si l'on tient compte de l'acétate récupéré, il atteint 990/0.

(\*) Il faut noter que la distillation de petites quantités de triol s'accompagne de pertes notables du fait de la grande viscosité du produit, dont une certaine quantité adhère par capillarité au réfrigérant et au séparateur.



## 2) Saponification.

A partir de 55 g de triacétate et de 105 g d'hydroxyde de baryum cristallisé, on a obtenu 27 g de triol distillant de 165° à 170° sous 5 mm. Rendement 90/0.

L'heptanetriol-1.4.5 est un liquide incolore, encore plus visqueux que le pentanetriol. Vers -25° il se prend en une masse vitreuse, dure et transparente; il peut alors être facilement pulvérisé.

Il est très soluble dans l'eau et hygroscopique; sa saveur, brûlante, est d'abord sucrée, puis amère.

Sa grande viscosité et son affinité pour l'eau rendent très difficiles la détermination de ses constantes.

Il bout à 159° sous 3 mm, 161-162° sous 4 mm.

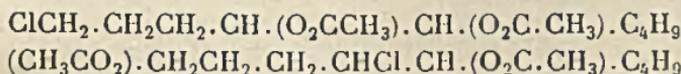
$$D_{15}^{15} = 1,084 \quad N_D^{15} = 1,47891 \quad RM = 38,6 \text{ trouvé} \quad RM = 39,1 \text{ calculé}$$

Dosage d'hydrogène mobile (Zerewitnoff). — H 2,08 trouvé H 2,03 calculé pour  $C_7H_{13}(OH)_3$ .

*Phényluréthane.* — On a chauffé pendant 2 h à 100° dans un tube à essai scellé 1 g 48 d'heptanetriol avec 4 g d'isocyanate de phényle. Le mélange devient rapidement homogène; il apparaît bientôt des houppes cristallines qui finissent par envahir tout le tube.

Après plusieurs cristallisations dans le benzène on obtient des cristaux microscopiques, incolores, fusibles à 179°-180° (proj.).

$$\text{Dosage d'azote. — N 8,06 trouvé} \quad N 8,31 \text{ calculé pour } C_{28}H_{31}O_6N_2.$$

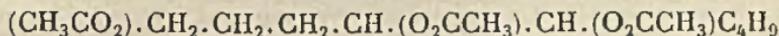
*Diacétates des chlorononanediols*

A partir de 15,8 g d'époxy-1.4-nonanol-5 on a isolé 26 g de chlorodiacétates. Rendement 93/0.

Le mélange des deux isomères bout à 169° sous 12 mm,

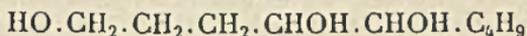
$$D_{15}^{15} = 1,068 \quad N_D^{15} = 1,15042 \quad RM = 70,13 \text{ trouvé} \quad RM = 70,41 \text{ calculé}$$

Dosage de chlore. — Cl 12,91 trouvé Cl 12,74 calculé pour  $C_{13}H_{23}O_2Cl$

*Triacétate du nonanetriol-1.4.5.*

15,8 g d'époxy-1.4-nonanol-5 traités dans les conditions indiquées pour le triacétate du pentanetriol ont donné 6,7 g d'acétine inaltérée et 18,2 g de triacétate de l'heptanetriol. Rendement brut: 60/0/0; compte-tenu de l'acétine récupéré, le rendement est de 90/0.

Ce triacétate ( $Eb_4 = 147-148^\circ$ ) avait déjà été préparé par une autre voie (5).

*Nonanetriol-1.4.5*

Ce triol a été obtenu dans les mêmes conditions que ses deux homologues inférieurs.

## 1) Alcoolyse.

33 g de triacétate ont donné au bout de 3 heures d'ébullition avec 30 g de méthanol (à 1 0/0 de ClH), 25,5 g d'acétate de méthyle (théorie 26 g.)

Après évaporation de l'excès d'alcool et neutralisation de l'acidité du résidu, on obtient 17 g de triol brut, qui après deux distillations donne 15 g de produit pur.

## 2) Saponification.

A partir de 48 g de triacétate et de 82 g d'hydroxyde de baryum, on a recueilli 24 g de triol.

Le nonanetriol-1.4.5, qui constitue le seul triol en  $C_9$  à chaîne linéaire connue jusqu'ici, bout à 168-169° sous 3 mm.

Il cristallise rapidement en fines aiguilles groupées en rosaces; il fond peu nettement à 57-59° (proj.). Sans doute s'agit-il d'un mélange de stéréoisomères.

Soluble dans l'eau, il se dissout également dans le benzène d'où on le précipite à l'état cristallin, par addition d'éther de pétrole. Sa saveur est très amère.

Dosage d'hydrogène mobile (Zerewitnoff). — H 1,64 trouvé H 1,70 calculé pour  $C_9H_{17}(OH)_3$ .

*Phényluréthane.* — Préparée comme dans le cas précédent et recristallisée dans le benzène, elle se présente sous forme de fins cristaux fusibles à : 169°.

Dosage d'azote. — N 7,82 trouvé N 7,88 calculé pour  $C_{30}H_{35}O_6N_3$

*Réactions analytiques des triols.*

Nous renvoyons au travail de M. Delaby (10) pour la préparation des réactifs et la conduite des essais d'oxydation; en suivant exactement les indications de cet auteur, nous avons obtenu les résultats suivants :

Réactif	Coloration obtenue avec :			
	Glycerol	Pentanetriol 1-4-5	Heptanetriol 1-4-5	Nonanetriol 1-4-5
1. — Oxydation par l'eau du brome.				
Codéine	bleu-vert	rouge-cerise	brun foncé	brun clair
Resorcine	rouge (stable)	rouge (virant rapidement au brun)	rouge	rouge orangé
Tymol	bordeaux	rouge-violet	orangé	jaune
Naphtol	vert émeraude	brun-vert	brun	brun
(présentent une même fluorescence verte)				
2. — Oxydation par le brome naissant.				
Ac. salicylique	améthyste	rouge cerise	brun rouge	brun rouge
Galacol	bleu franc	bleu violet	brun	brun-rouge

Ainsi que l'avait observé M. Delaby dans le cas des alcoylglycérols, seules les réactions données par la codéine et le galacol paraissent spécifiques du glycerol. Cependant, avec ce dernier réactif, il semble que glycérol et pentanetriol pourraient être assez facilement confondus.

Par contre, l'acide salicylique qui donne sensiblement la même

coloration avec le glycérol et le m thylglyc rol, permet de distinguer aisément le glycérol du pentanetriol et de ses homologues.

On a remarqué, en outre, que l'eau de brome était décolorée bien plus rapidement par les triols-1.4.5 que par le glycérol; dans le cas de ce dernier triol et du pentanetriol, la solution obtenue après oxydation au moyen de l'eau de brome est limpide; avec l'heptanetriol et le nonanetriol, au contraire, les solutions sont troubles.

### *Hygroscopicité comparée du glycérol et des triols-1.4.5.*

Les essais suivants ont été faits pour comparer seulement l'hygroscopicité des triols-1.4.5 avec celle du glycérol.

On a introduit dans quatre capsules identiques, 0,01 mol. de glycérol, de pentanetriol, d'heptanetriol et de nonanetriol. Les capsules ont été disposées symétriquement au-dessus d'un cristalliseur plein d'eau et le tout, recouvert d'une cloche, a été abandonné à la température du laboratoire.

Dans le tableau suivant, le chiffre mentionné dans la colonne 1 exprime le nombre de molécules d'eau, fixées en fonction du temps par une molécule de triol; le chiffre de la colonne 2 indique le poids d'eau en grammes, absorbé par 100 g de triol.

Temps en h	Glycerol		Pentanetriol		Heptanetriol		Nonanetriol	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1	0,060	1,36	0,069	1,03	0,046	0,670	0,026	0,381
4	0,24	4,76	0,20	3,00	0,129	1,57	0,052	0,537
8	0,39	7,66	0,29	4,47	0,19	2,41	0,064	0,635
24	0,96	18,91	0,72	10,86	0,42	5,19	0,10	1,10
48	1,70	33,30	1,18	17,83	0,69	8,47	0,18	1,93
96	2,75	53,92	1,78	26,73	1,15	14,02	0,31	3,16
120	3,20	62,71	2,17	32,64	1,36	16,60	0,38	3,92
168	4,08	79,88	2,90	43,76	1,69	20,62	0,56	5,80
216	4,82	94,33	3,55	53,30	1,97	24,01	0,75	7,71
264	5,44	106,51	4,10	61,57	2,23	2,12	0,91	9,37
312	5,94	116,25	4,56	68,30	2,38	29,07	1,04	10,09

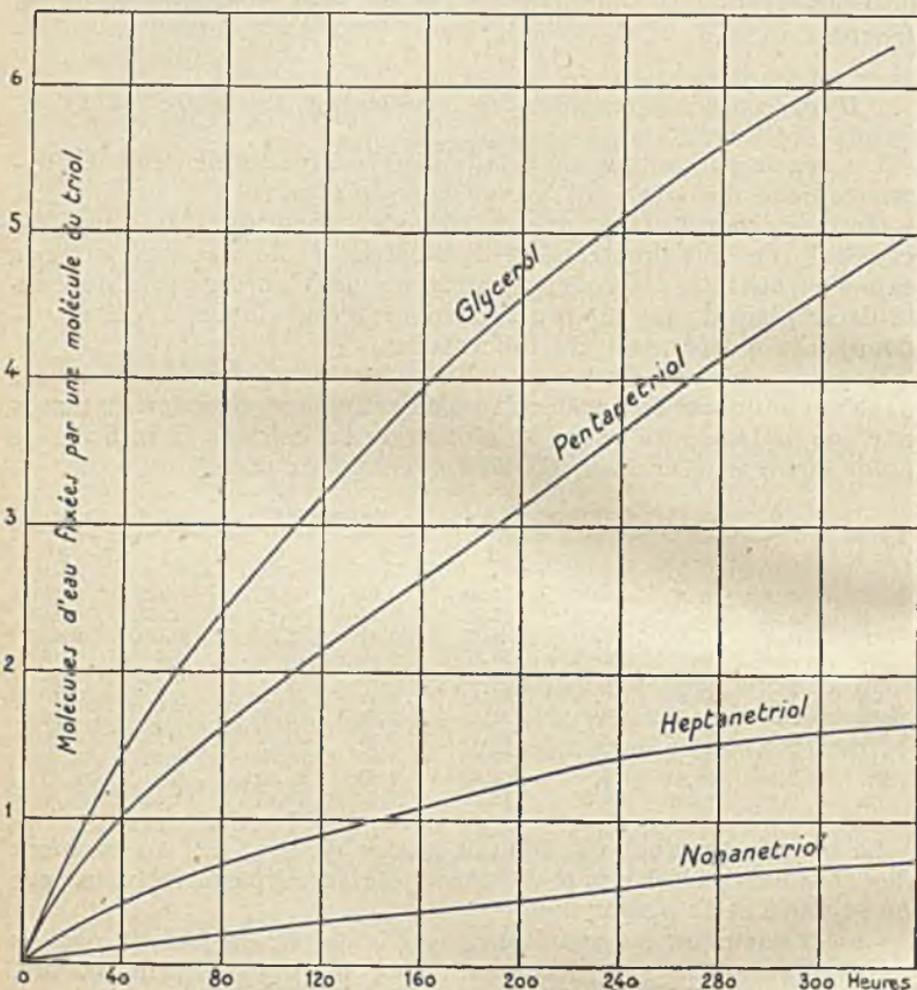
La température de la salle était passée de 6    12 ; au moment des dernières pesées des moisissures étaient apparues à la surface du glycérol et du pentanetriol.

Graphiquement, les résultats précédents se traduisent par les courbes suivantes, ne présentant pas de discontinuité visible, ce qui semble indiquer qu'il ne forme pas d'hydrates définis. On voit que l'affinité de ces triols pour l'eau, diminue au fur et à mesure qu'augmente leur richesse en carbone.

### *Oxydation des triols-1.4.5 au moyen de l'acide periodique*

La solution d'acide periodique a été préparée en dissolvant 23 g de métaperiodate de potassium dans un litre d'eau renfermant 60 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique. On chauffe doucement au bain-marie jusqu'à dissolution complète, et après refroidissement, on détermine le titre exact par voie iodométrique (d'après la réaction  $\text{IO}_4\text{H} + 7\text{HI} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{I}$ ).

A 10 cm<sup>3</sup> d'une telle solution, on ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'une solution renfermant un peu moins d'un dixième de molécule gramme de triol par litre. Au bout d'un temps déterminé, on ajoute un léger excès d'iodure de sodium, et on titre l'iode libéré par le thiosulfate de sodium. On obtient ainsi la quantité d'acide periodique consommé.



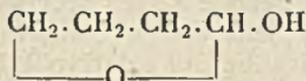
Le titrage des aldéhydes formés s'effectue ici très simplement : une fois l'acide periodique restant et l'acide iodique titrés iodométriquement, on neutralise la liqueur en présence de bleu de bromophénol. On ajoute alors 15 cm<sup>3</sup> d'une solution alcoolique N/5 de chlorhydrate d'hydroxylamine. La teinte du liquide vire au jaune; au bout de 12 heures on titre l'acide chlorhydrique libéré (avec une solution d'hydroxyde de sodium dont le titre a été établi par rapport à une solution chlorhydrique N/10, en présence de bleu de bromophénol). Une molécule d'hydracide correspond ainsi à une molécule d'aldéhyde.

Voici les résultats obtenus à 10°.

Triol	Durée de l'essai	Mol. d' $\text{IO}_3\text{H}$ utilisées par mol. de triol	Mol. d'aldéhydes formées par mol. de triol
Pentanetriol	10 minutes	0,978	1,993
	4 heures	0,985	1,993
	24 heures	0,993	2,005
Heptanetriol	10 minutes	0,985	—
	4 heures	0,994	2,024
	24 heures	1,023	1,986
Nonanetriol	10 minutes	0,950	—
	4 heures	0,950	1,979
	24 heures	0,998	1,966

Dans les limites de précision de cette méthode, on voit donc que l'oxydation d'une molécule de triol consomme, une molécule d'acide periodique et produit deux molécules d'aldéhydes.

Ceci montre que les triols-1.4.5 réagissent bien sur l'acide periodique selon l'équation de Malaprade, et aussi, que l'acide periodique, en solution diluée au moins, est sans action sur l'aldéhyde  $\gamma$ -hydroxybutyrique.



Nous étudierons dans une prochaine note quelques applications de ces résultats, ainsi que divers aldéhydes  $\gamma$ -substitués obtenus par oxydation des dérivés du pentanetriol.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. DELABY, *Ann. de Chimie* (9) 1923, 19, 275.
- (1) R. DELABY et G. MOREL, *Bull. Soc. Chim.*, (4) 1926, 39, 220.
- (3) R. PAUL, *Ann. de Chimie*, 1932, 18, 303.
- (4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5) 1937, 4, 846.
- (5) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, à l'impression.
- (6) DESCUDÉ, *Ann. de Chimie* (7) 1903, 29, 497.
- (7) R. PAUL, *C. R. Ac. des Soc.*, 1940, 211, 645.
- (8) A. WOHL, *Ber.*, 1906, 39, 1951.
- (9) L. HENRY, *Cent.*, 1907, 1, 1314.
- (10) R. DELABY, *Ann. de Chimie*, (9) 1923, 20, 33.
- (11) MALAPRADE, *Bull., Soc., Chim.*, (4) 1928, 43, 863. (5) 1934, 1, 333.
- (12) FLEURY et LANGE, *J. Pharm. et Chim.*, (8) 1933, 17, 196. 313 et 409.
- (13) R. PAUL, *C. R., Ac. des Sc.*, 1941, 212, 492.
- (14) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 417.

(Faculté Libre des Sciences d'Angers).

## BIBLIOGRAPHIE

**Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. Band I :**  
**Einstoff-polymerisation.** par F. KR CZIL, 1 vol. in-8°, XXX +  
817 p., 11 fig., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1940,  
br. 43 rmk., rel. 45 rmk.

Les phénomènes de polymérisation ont été longtemps considérés par les chimistes comme des réactions indésirables s'opposant à la préparation des corps organiques purs et aux opérations de synthèse. Ils sont maintenant à la base de fabrications industrielles des plus importantes et l'étude de ces processus complexes mérite certes qu'un spécialiste leur consacre un ouvrage.

Après une courte introduction relative à la polymérisation en général et à ses différents types, l'auteur étudie systématiquement, en plusieurs chapitres, les réactions particulières aux différents composés organiques : hydrocarbures, hydrocarbures halogénés, alcools phénols et thioalcools, aldéhydes, cétones, acides, etc.

Il est difficile d'analyser plus avant un tel ouvrage, dont la principale caractéristique est la part faite aux données bibliographiques. De nombreuses références, des index alphabétiques de brevets, auteurs et matières, permettront au lecteur de faire rapidement le point d'une réaction particulière et de trouver, dans l'ouvrage même, l'essentiel des résultats expérimentaux déjà obtenus.

Intéressant au plus haut chef tout spécialiste des questions de matières plastiques, ce premier volume d'une série consacrée à la technique de la polymérisation a été conçu sur un plan logique et simple et réalisé sous une forme agréable et complète.

**Experimentelle Einführung in die unorganische chemie ;**  
par BILTZ H., 24-26. Aufl., 1 vol. in-8°, VIII + 189 p., 24 fig.,  
1 tabl., Walter de Gruyter und Co., édit., Berlin, 1940, rel. toile :  
5,80 rmk.

Cette introduction expérimentale à la chimie minérale est présentée au jeune lecteur sous une forme simplifiée dont la lecture n'exige que des connaissances élémentaires mais lui permettra toutefois d'acquérir rapidement un solide bagage scientifique s'il a soin de suivre corrélativement, au laboratoire, l'enseignement pratique et les manipulations décrites dans ce manuel.

Après des conseils pratiques relatifs au comportement de l'étudiant dans un laboratoire, l'auteur résume les grandes lignes du

travail du verre et du montage des appareils, puis commence l'étude systématique des principaux éléments et de leurs combinaisons. Ça et là il intercale judicieusement de courts aperçus théoriques destinés à initier un débutant aux grandes lois de la chimie.

Cette nouvelle édition d'un ouvrage aujourd'hui classique en Allemagne, comporte de nombreuses additions concernant surtout la partie théorique. La partie analytique présente peu de changements et reste toujours excellente pour tout ce qui concerne les caractères des métaux et des métalloïdes. Ce petit manuel aura certainement les suffrages des étudiants et sera pour eux, au laboratoire comme chez eux, un guide très précieux.

**Ausführung qualitativer Analysen;** par BILTZ W., 5 Aufl., 1 vol. in-8°, X + 180 p., 14 fig., 1 pl., Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1940, br. 8,50 rmk., rel. toile : 9,60 rmk.

L'auteur de cet intéressant ouvrage s'est proposé de réhabiliter l'analyse « par voie sèche » et de montrer que les essais au chalumeau ou sur charbon étaient plus que des essais préalables et pouvaient, dans un grand nombre de cas, conduire à des résultats définitifs rendant superflus les procédés de l'analyse par « voie humide ». Il insiste bien sur le fait que les essais par voie sèche sont *indispensables* dans tous les cas, les méthodes usuelles, appliquées aux solutions, ne devant intervenir que là où les premiers sont, de par leur nature même, inopérants pour conduire au résultat cherché.

L'auteur, toutefois, reste sans parti pris et consacre aux deux tiers de son ouvrage, après avoir détaillé, dans une première partie, le mode opératoire à suivre pour tirer par voie sèche le plus de renseignements possible. Nous recommanderons spécialement ce début d'ouvrage, écrit par un adepte des méthodes par voie sèche et non par souci de la tradition qui veut que quelques courtes pages soient consacrées aux essais à la perle ou au petit tube...

La combinaison judicieuse des deux sortes d'essais permet de résoudre rapidement plusieurs problèmes analytiques simples, relatifs à des minéraux ou à des mélanges courants. Citons le chapitre spécial ayant trait à un certain nombre de métaux commerciaux ou d'alliages usuels.

La lecture de ce manuel original rafraîchira bien des vieux souvenirs et évoquera l'époque des anciens chimistes; le praticien conclura que, dans beaucoup de cas, les méthodes de naguère ne doivent pas céder le pas aux méthodes modernes et que le cerveau capable de bon sens et de jugement est toujours l'instrument de laboratoire le plus précieux.

**Die Entdeckung des reinen Nikotins im Jahre 1828 an der Universität Heidelberg durch Reimann und Posselt,** par P. KÆNIG, 1 vol., 90 p., in-8°, Arthur Geist Verlag, Brême, 1940, br. 5 rmk.

Les travaux de Reimann et Posselt relatifs à l'isolement de la nicotine pure par le premier et à la première étude physiologique

du nouvel alcaloïde par le second sont en général peu connus. Le manuscrit de Posselt, non imprimé par son auteur était même considéré comme perdu.

Un heureux hasard l'ayant fait retrouver en 1938, l'auteur du présent ouvrage a estimé utile de publier les deux mémoires de Reimann et de Posselt afin de donner une juste publicité au travail de ces deux savants, intitulé « Le tabac, sa chimie et sa physiologie » et qui, répondant à une question posée par l'Université d'Heidelberg, avait été primé par le grand-duc de Bade.

La reproduction de leurs deux mémoires est accompagnée de leurs biographies et d'un exposé des recherches de Corioli, de Vauquelin et de Hersbstadt, qui avaient précédé les leurs.

**Les poids atomiques**, par M. GUICHARD, 1 vol. in-8°, 161 p., phot., fig., Gauthier-Villars, édit., Paris, 1941, br. 50 fr.

Le Professeur Guichard a réuni dans cet ouvrage de la collection des « Classiques de la Découverte Scientifique » certains mémoires particulièrement importants relatifs à la détermination des poids atomiques : le mémoire de Dumas et Stas sur le poids atomique du carbone; quelques publications de Stas, où ce savant expose ses idées sur la détermination des poids atomiques, des observations précises sur la purification de l'argent et sur la synthèse du chlorure d'argent; le mémoire de Marignac sur la détermination des poids atomiques du chlore, du potassium, de l'argent et une étude critique de la loi de Prout; des mémoires de Guye et de ses élèves sur l'analyse des composés oxygénés de l'azote, par une méthode directe, conduisant à une correction importante du poids atomique de l'azote, et quelques extraits des études critiques de Guye et de son école sur les erreurs qui subsistent dans les déterminations de poids atomiques et le moyen de les éliminer; enfin, quelques pages de Th.-W. Richards sur les mesures de poids atomiques exécutées au Laboratoire de l'Université de Harvard.

Cet ouvrage comme tous ceux de cette collection a le mérite de vulgariser des pages de chimie où les divers auteurs cités examinent dans le moindre détail les causes d'erreurs inhérentes à leurs déterminations et qui doivent être connues de tous ceux qui veulent vraiment faire de la recherche; il présente un autre avantage au point de vue philosophie chimique: celui de montrer comment une hypothèse, celle de Prout, peut susciter de multiples travaux et quelles ont été les réactions des savants devant l'apparente discordance entre cette hypothèse et les résultats d'expériences initialement entreprises pour la vérifier: Stass la rejetant avec désinvolture, Marignac estimant au contraire qu'il n'y avait pas de raisons décisives de la repousser et formulant par une intuition remarquable les raisons qui devaient plus tard la justifier.

---

## AVIS AUX AUTEURS

1° La Rédaction n'accepte, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, que les Mémoires originaux des Membres de la Société, rédigés en français, et dont la longueur ne dépasse pas 10 pages imprimées du Bulletin.

2° Les manuscrits doivent être dactylographiés, sans ratures, ni surcharges. Le texte ne doit occuper que le recto des feuillets et ne pas comporter d'abréviations.

3° Les Mémoires doivent obligatoirement être précédés d'un court résumé qui pourra servir au besoin d'extrait.

4° Les tableaux et graphiques ne doivent pas faire double emploi. La Commission d'Impression se réserve le droit de faire les suppressions nécessaires.

5° Les indications bibliographiques doivent comporter les noms d'auteurs suivis des initiales des prénoms, l'abréviation du titre du périodique adoptée dans le Bulletin de la Société Chimique (voir Documentation 1935, fascicule 1, page XIV *ter*) l'année, le tome et la page.

6° Il n'est fourni gratuitement aux auteurs qu'une épreuve en placards. La Rédaction n'est pas responsable des erreurs ou omissions que l'auteur n'aurait pas rectifiées. Seules sont acceptées les corrections imputables à l'Imprimeur ou celles qui n'entraînent pas un remaniement du texte imprimé.

7° Les épreuves supplémentaires sont à la charge des auteurs. Leur demande entraîne nécessairement un retard dans la publication du mémoire.

8° La mise en pages des Mémoires est laissée aux soins de la Rédaction. Il n'est en aucun cas fourni aux auteurs d'épreuves mises en pages. La Rédaction vérifie avec la plus grande attention si les corrections demandées par les auteurs ont été effectuées à l'imprimerie ; elle se réserve cependant le droit de supprimer toute correction qu'elle juge inutile et de faire toute correction qu'elle juge indispensable.

9° La Rédaction demande aux auteurs de lui retourner les épreuves corrigées dans les 8 jours ; les Mémoires ne présentant pas de difficultés particulières d'impression pourront ainsi être publiés dans un délai maximum de 3 mois.

10° Les notes correspondant à moins de quatre pages du Bulletin sont publiées, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, dans un délai maximum de six semaines, sauf pendant la période Août-Septembre. Les auteurs qui désirent bénéficier de cet avantage, doivent spécifier qu'il s'agit d'une Note. Le nombre de ces Notes est limité à une par auteur et par mois avec maximum de 6 notes par auteur et par année. Les clichés doivent être fournis par l'auteur en même temps que le texte de la note.

### RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

Les auteurs sont priés de ne développer leurs formules qu'au minimum, de les rassembler et de les disposer de manière à occuper le moins de place possible.

La Commission d'Impression se réserve d'adopter au besoin toute disposition des formules qui lui semblera plus favorable.

Dans les titres, indiquer pour les corps étudiés leur formule brute afin de permettre l'établissement d'un répertoire par formule.

Pour les analyses, donner uniquement les résultats en pour cent, sans le détail des pesées, sauf raisons particulières.

EXEMPLE :

$C_{21}H_{21}O_4N_2$	Calc.	C 73,95	H 5,63	N 8,09	P. M. 519
	Tr.	73,92; 73,58	5,76; 5,45	8,24; 8,33	500

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1864

## Administration et Fonctionnement.

*Admissions, réclamations, renseignements, changements d'adresse (2 francs de timbres ou un coupon réponse international) et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société, s'adresser au Secrétaire Général de la Société Chimique, M. R. DELABY, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6°).*

*Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au Rédacteur en Chef de la Société Chimique, G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5°).*

*Cotisations, comptabilité, s'adresser au Trésorier de la Société Chimique, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5°).*

## Cotisations des Membres de la Société.

Droit d'entrée : 20 francs (un seul versement). Cotisation annuelle : 200 francs pour les Membres résidant en France; (joindre 2 francs en plus si l'on désire la carte de Membre sociétaire); 285 francs en tarif n° 1, 290 francs en tarif n° 2 pour les Membres résidant à l'étranger.

Les cotisations sont payables d'avance :

Soit sous forme de chèque barré payable à Paris ou de mandat international ainsi libellés (sans autre indication) : **Société Chimique de France**, et adressés à M. le Trésorier de la Société Chimique, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5°);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 250-28) portant l'indication : **Société Chimique de France**, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7°).

Il n'est pas délivré de reçu, sauf sur demande spéciale accompagnée du montant du timbre du reçu et des frais d'envoi.

Prière d'éviter à la Société les recouvrements postaux toujours onéreux et qui sont envoyés le 1<sup>er</sup> février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

## Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du *Bulletin* : MASSON et C<sup>ie</sup>, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6°). Tarif intérieur : 385 francs. Le numéro bimestriel de l'année en cours : 80 francs. Le numéro des années antérieures à 1930 : 34 francs.

Prix pour l'Étranger : 515 francs (tarif n° 1) et 550 francs (tarif n° 2).

## Prix de vente des publications de la Société Chimique de France

(Parl en sus).

ANNÉES DU BULLETIN	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société	VOLUME DES CONFÉRENCES	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
Années antérieures à 1934 .....	324 fr.	364 fr.	1893-1900.....	15,8 fr.	18,2 fr.
Années 1935 à 1939.....	390	435	1920-21.....	38,4	45,5
Année 1940.....	330	395	1922.....	38,4	45,5
			1923.....	38,4	45,5
			1924.....	38,4	45,5
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décade ou d'une collection.			1925-26.....	46,3	51,5
			1927-28.....	78	91
			1929-30-31-32.....	78	91
			1933-34-35.....	78	91
			1936-37-38.....	90,4	110
TABLES			Collection complète.....	376	442
Série I. (1858-1874)..	chaque série... 59 fr.	71 fr.			
Série II. (1875-1888)..					
Série III. (1889-1898)..					
Série IV. (1899-1906)..			ensemble..	188	220
Série IV. (1907-1916).....	526	620	VOLUME DU CINQUANTAIRE (1908)		
Série IV. (1917-1926).....	468	516	renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.	156 fr.	182 fr.
Série IV. (1927-1933).....	670	750			
Collection complète.....	1.950	1.765			