ULB UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

INTERNATIONAL SOLVAY INSTITUTES BRUSSELS

DIGITHÈQUE
Université libre de Bruxelles

Citation APA :
Institut international de chimie Solvay (1928). *Rapports et discussions sur des questions d'actualité: troisième Conseil de chimie tenu à Bruxelles du 12 au 18 avril 1928.* Paris: Gauthier-Villars.

Disponible à / Available at permalink :
https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/234845/3/DL2233804_000_f.pdf

---

(English version below)

Cette œuvre littéraire est soumise à la législation belge en matière de droit d'auteur.

Elle a été éditée par l'Université libre de Bruxelles et les Instituts Internationaux de Physique et de Chimie Solvay, et numérisée par les Bibliothèques de l'ULB.

Malgré tous leurs efforts, les Bibliothèques de l'ULB n'ont pu identifier le titulaire des droits sur l'œuvre ici reproduite. Dans l'hypothèse où le titulaire de droits sur celle-ci s'opposerait à sa mise en ligne, il est invité à prendre immédiatement contact avec la Direction des bibliothèques, à l'adresse bibdir@ulb.ac.be, de façon à régulariser la situation.

Les règles d'utilisation des copies numériques des œuvres sont visibles sur le site de DI-fusion http://difusion.ulb.ac.be

L'ensemble des documents numérisés par les Bibliothèques de l'ULB sont accessibles à partir du site de la Digithèque http://digitheque.ulb.ac.be

---

This work is protected by the Belgian legislation relating to authors' rights.

It has been edited by the Université libre de Bruxelles and the Solvay International Institutes of Physics and Chemistry, and has been digitized by the Libraries of ULB.

Despite all their efforts, the ULB Libraries have not been able to identify the owner of the rights in the work reproduced herein. In the event that the rights holder over this work objects to its posting online, he/she is invited to immediately contact the Director of the Libraries at bibdir@ulb.ac.be, in order to settle the situation.

The general terms of use of the present digital copies are visible on DI-fusion website: http://difusion.ulb.ac.be

All the documents digitized by the ULB Libraries are accessible from the website of the Digitheque http://digitheque.ulb.ac.be

Administration

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

TROISIÈME CONSEIL DE CHIMIE

TENU A BRUXELLES DU 12 AU 18 AVRIL 1928

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

SUR DES

QUESTIONS D'ACTUALITÉ

Publiés par MM. les Secrétaires du Conseil
sous les auspices de la Commission scientifique de l'Institut

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1928

TROISIÈME CONSEIL DE CHIMIE SOLVAY

12-18 AVRIL 1928.

8

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET Cie,

83282 Quai des Grands-Augustins, 55.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

TROISIÈME CONSEIL DE CHIMIE

TENU A BRUXELLES DU 12 AU 18 AVRIL 1928

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

SUR DES

QUESTIONS D'ACTUALITÉ

Publiés par MM. les Secrétaires du Conseil
sous les auspices de la Commission scientifique de l'Institut

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

—

1928

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés
pour tous pays.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

STATUTS

Article premier. — Il a été fondé, à Bruxelles, à l'initiative de M. Ernest Solvay et pour une période de trente années, à partir du 1er mai 1912, un *Institut international de Chimie.*

La durée en avait été prorogée jusqu'en 1949. Après le décès de M. Ernest Solvay, survenu le 26 mai 1922, Mme Ernest Solvay et ses Enfants ont désiré assurer l'avenir de l'Institut pour un temps plus long que celui qui avait été prévu. Dans ce but, une convention a été conclue entre les prénommés et l'Université de Bruxelles; en vertu de cette convention l'avoir actuel de l'Institut est remis à l'Université en même temps que la somme nécessaire pour qu'à l'échéance prévue de 1949 le capital d'un million primitivement consacré par M. Ernest Solvay à l'Institut international de Chimie, se trouve reconstitué.

L'Université assumera la gestion de cette somme en se conformant à toutes les dispositions des présents Statuts.

Art. 2. — Le but de l'Institut est d'encourager des recherches qui soient de nature à étendre et surtout à approfondir la connaissance des phénomènes naturels à laquelle M. Solvay n'a cessé de s'intéresser.

L'Institut a principalement en vue le progrès de la Chimie, sans exclure cependant les problèmes appartenant à d'autres branches des sciences naturelles, pour autant, bien entendu, que ces problèmes se rattachent à la Chimie.

Art. 3. — L'Institut international de Chimie a son siège à

Bruxelles, au Parc Léopold, où une portion des bâtiments de l'Institut Solvay (Physiologie) lui est réservée.

Si ces bâtiments venaient à être désaffectés, l'Université aurait à mettre à la disposition de l'Institut, notamment pour la tenue des *Conseils de Chimie*, des locaux équivalents.

Art. 4. — L'Institut est régi par une *Commission administrative* comprenant cinq membres, belges de préférence, et par un *Comité scientifique* international comprenant neuf membres ordinaires auxquels peut être ajouté un membre extraordinaire ayant les mêmes droits qu'un membre ordinaire.

Art. 5. — Les cinq membres de la Commission administrative sont :

1° Deux membres appartenant à la famille de M. Ernest Solvay ou désignés par elle;

2° Un membre désigné par S. M. le Roi des Belges;

3° Deux membres désignés par le Conseil d'administration de l'Université libre de Bruxelles.

Art. 6. — Le *Comité scientifique* élit son président. Le renouvellement du Comité se fera par le remplacement de deux membres tous les trois ans; les deux membres seront désignés par le sort.

Toutefois, le mandat de président de Sir William J. Pope n'expirera que le 30 juin 1930, mais à partir du 30 juin 1925 jusqu'au jour où Sir William Pope quittera la présidence, il sera membre extraordinaire du Comité. Quatre membres, à désigner par le sort, sortiront du Comité le 30 juin 1925 et les autres membres le 30 juin 1930.

Art. 7. — Le mandat d'un membre ordinaire qui entrerait dans le Comité à une époque intermédiaire entre celles indiquées à l'article précédent expire le jour où son prédécesseur aurait cessé d'être membre ordinaire.

Cependant si, en vertu de cette disposition, la durée d'un mandat était de moins de deux ans, ce mandat sera prolongé pour dix ans.

Art. 8. — Le mandat du président se continue pendant cinq ans après le jour où il cesse d'être membre ordinaire. A partir de ce

jour jusqu'au moment où il quitte la présidence, il devient membre extraordinaire du Comité.

ART. 9. — Chaque fois que des vacances se produiront dans le Comité, soit par expiration de mandat, soit pour toute autre cause, le Comité désignera deux candidats pour chaque place vacante.

La nomination des nouveaux membres du Comité est faite ensuite par la Commission administrative, qui est tenue de limiter son choix aux candidats désignés par le Comité scientifique.

Un membre sortant du Comité ne peut être réélu immédiatement.

ART. 10. — Le Fondateur a manifesté le désir qu'avant tout l'Institut fasse preuve dans tous ses actes d'une parfaite impartialité; qu'il encourage les recherches entreprises dans un véritable esprit scientifique, et d'autant plus que, à valeur égale, ces recherches auront un caractère plus objectif. Il lui a semblé désirable que cette tendance se reflétât dans la composition du *Comité scientifique*. Par conséquent, s'il y avait des savants qui, sans occuper une haute position officielle, pourraient être considérés en raison de leur talent comme de dignes représentants de la Science, ils ne devront pas être oubliés par ceux qui désigneront les candidats aux places vacantes.

ART. 11. — Le *Comité scientifique* se réunit sur convocation du président, de préférence, de manière que les réunions se rattachent à celles des *Conseils de Chimie* dont il est question à l'article 13.

Le Comité devra être convoqué lorsque trois membres en feront la demande.

Les réunions se tiennent à Bruxelles.

ART. 12. — A des époques déterminées par le Comité scientifique, de concert avec la Commission administrative, se réunira à Bruxelles un *Conseil de Chimie* analogue à celui qui a été convoqué par M. Ernest Solvay en avril 1922, dans le but d'examiner d'importants problèmes de Chimie.

Le nombre total de participants aux Conseils de Chimie ne pourra dépasser vingt-cinq.

Le texte des Comptes rendus des travaux des Conseils de Chimie, arrêté par le Président et les Secrétaires du Conseil, sera publié en langue française par les soins de la Commission administrative de l'Institut.

ART. 13. — Le Comité scientifique choisit les sujets dont le *Conseil de Chimie* devra s'occuper; il propose à la Commission administrative les noms des personnalités qui le composeront. Ces savants sont invités par la Commission administrative qui organisera la partie matérielle de la réunion.

Le Président et les Secrétaires du *Conseil de Chimie* sont désignés par le Comité scientifique.

Le Président du *Conseil de Chimie* adresse à quelques-uns de ses membres la demande de préparer les rapports qui serviront de base aux discussions.

ART. 14. — Le revenu annuel de l'Institut sera affecté par les soins de la Commission administrative :

1° En ordre principal à l'organisation des *Conseils de Chimie* mentionnés à l'article 13;

2° A des *Subsides* attribués à des savants belges en vue d'encourager les recherches de Chimie pure et appliquée et la production de travaux originaux;

3° A des *Bourses d'études* à conférer à des jeunes gens belges ayant donné la preuve de leurs aptitudes et de leur désir de se vouer à l'étude de la Chimie;

4° A des *Subsides extraordinaires*, dont le montant et la destination seront fixés par le Comité scientifique et qui seront attribués à des savants belges ou étrangers pour des travaux présentant une importance et un intérêt exceptionnels;

5° Aux frais généraux de l'Institut.

ART. 15. — Les *Subsides* et *Bourses d'études* prévus aux paragraphes 2° et 3° de l'article précédent sont accordés par la Commission administrative qui pourra faire appel, pour se guider dans le choix qu'elle devra faire des titulaires, soit à l'opinion de savants belges, soit à l'avis de ceux des membres du Comité scientifique qu'elle jugera le mieux à même de la renseigner sur le mérite des candidats.

Les *Subsides extraordinaires* prévus par le paragraphe 4° seront accordés par la Commission administrative sur la proposition du Comité scientifique, aux indications duquel elle sera tenue de se conformer pour autant que l'état des finances le permette. Une réserve spéciale sera créée à cet effet.

Art. 16. — Les savants auxquels un subside aura été accordé seront tenus d'en faire mention dans la publication des résultats de leurs recherches.

Le titulaire d'une bourse sera tenu de remettre à la Commission administrative un rapport annuel sur ses travaux.

Art. 17. — Les frais généraux comprennent entre autres : les menues dépenses de chauffage, d'entretien des locaux et de garde des objets appartenant à l'Institut; les frais du secrétariat administratif et les frais de bureau du secrétaire du Comité scientifique; les frais d'impression, pour la publication des Comptes rendus et éventuellement pour la publication de recherches qui auraient été favorisées par l'Institut. Ils comprennent encore les dépenses, notamment les frais de voyage et de séjour, occasionnées par les réunions à Bruxelles du Comité scientifique, par celles des Conseils de Chimie et par les conférences que des savants pourront éventuellement être priés de venir faire à Bruxelles.

Art. 18. — La Commission administrative prendra les mesures nécessaires pour assurer le fonctionnement de l'Institut au delà de la date précédemment prévue de 1949.

En cas de liquidation, celle-ci devra se terminer dans un délai de trois années au plus par le transfert à l'Université de Bruxelles de tout ce qui se trouverait encore dans la possession de l'Institut, et par la dissolution du Comité scientifique et de la Commission administrative.

Si pendant la période de liquidation il venait à se produire des vacances dans le Comité scientifique ou dans la Commission administrative, il ne serait pas pourvu au remplacement des membres démissionnaires ou décédés.

Art. 19. — Toute modification aux présents Statuts fera l'objet d'une délibération en commun du Comité scientifique et de la Commission administrative.

ART. 20. — Dans le cas où les dispositions de ces Statuts donneraient lieu à des difficultés d'interprétation qu'on ne pourrait résoudre d'une autre manière, la Commission administrative priera S. M. le Roi des Belges d'indiquer la décision à prendre.

Ainsi arrêté le 4 juin 1923 par les Comités ci-dessous.

Le Comité scientifique :

Sir WILLIAM POPE, professeur à l'Université de Cambridge, Président;

M. O. DONY-HÉNAULT, professeur à l'Université de Bruxelles, Secrétaire;

M. A. JOB, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers à Paris;

M. JEAN PERRIN, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences à Paris;

M. E. BRINER, professeur à la Faculté des sciences à Genève;

M. F. SWARTS, professeur à l'Université de Gand;

M. F. M. JAEGER, professeur à l'Université de Groningue;

M. JACQUES DUCLAUX, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur à Paris;

La Commission administrative :

M. PAUL HÉGER, professeur honoraire à l'Université de Bruxelles;

M. ARMAND SOLVAY;

M. GEORGE CHAVANNE, professeur à l'Université de Bruxelles;

M. CHARLES LEFÈBURE, ingénieur, Secrétaire.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

Comité scientifique international :

Sir William J. Pope, Président;
MM.. E. Briner, J. Duclaux, F. M. Jaeger, A. Job, J. Perrin, F. Swarts, H. Wuyts, Secrétaire.

Commission administrative:

MM. J. Bordet, A. Solvay, M. Bourquin, G. Chavanne, Ch. Lefébure, Secrétaire.

TROISIÈME CONSEIL DE CHIMIE

BRUXELLES : 12-18 AVRIL 1928.

Participants.

Les Membres du Comité scientifique :

Les Membres invités :

M. A. Berthoud, professeur à l'Université de Neuchâtel;
M. J. Bœseken, professeur à la Technische Hoogeschool de Delft;
M. J. N. Bronsted, professeur à l'Université de Copenhague;
M. F. G. Donnan, F. R. S., professeur à University College à Londres;

M. P. Girard, du laboratoire de Chimie physique de la Faculté des sciences, Paris;

M. V. Grignard, professeur à l'Institut chimique de l'Université de Lyon;

M. P. Karrer, professeur à l'Université de Zurich;

M. T. M. Lowry, professeur à l'Université de Cambridge;

M. Ch. Moureu, professeur au Collège de France, Paris;

M. W. Mund, professeur à l'Université de Louvain;

M. M. Padoa, professeur à l'École supérieure de Chimie industrielle de Bologne;

M. Amé Pictet, professeur à l'Université de Genève;

M. Slater Price F. R. S., directeur du Laboratoire de la British photographical Association;

M. E. K. Rideal, de l'Université de Cambridge;

M. N. V. Sidgwick, professseur à Oxford;

M. G. Urbain, professeur à la Faculté des sciences, Paris;

M. P. Walden, professeur à l'Université de Rostock;

M. G. Chavanne, professeur à l'Université de Bruxelles, membre de la Commission administrative;

M. O. Dony-Hénault, professeur à l'Université de Bruxelles, ancien Secrétaire du Comité scientifique;

M. J. Timmermans, professeur à l'Université de Bruxelles, Secrétaire adjoint;

M. A. Pinkus, professeur à l'Université de Bruxelles, Secrétaire adjoint.

Membres auditeurs :

M. le professeur C. S. Gibson, de Londres;

M. Ed. Herzen, ancien collaborateur de M. E. Solvay;

M. Flamache, directeur des laboratoires Solvay à Bruxelles;

M. J. Bigwood, chef de travaux à l'Institut de physiologie Solvay.

Comité de publication :

MM. H. Wuyts, J. Timmermans, A. Pinkus, Mlle L. de Brouckère, MM. R. Descamps et Juliard, Mlle A. Lacourt et M. de Graef.

ALLOCUTION DE SIR WILLIAM POPE, *Président.*

MESSIEURS ET CHERS COLLÈGUES,

En ouvrant ce troisième Conseil de Chimie, j'ai l'honneur et le plaisir de vous souhaiter la bienvenue et de vous remercier d'avoir bien voulu vous rendre à l'invitation du Comité scientifique de l'Institut Solvay pour constituer cette Conférence.

Vous savez certainement que c'est grâce à l'initiative géniale de feu M. Ernest Solvay, le fondateur vénéré de notre Institut, que nous sommes réunis aujourd'hui. M. Solvay, que sa haute compétence des affaires n'empêchait pas de porter le plus vif intérêt à la Science, a pensé que des réunions telles que celle-ci pouvaient être des plus favorables au développement de cette dernière. C'est ainsi qu'il a créé les Conseils de Physique d'abord, les Conseils de Chimie par la suite. L'organisation de ces deux Institutions est inspirée de cette opinion de leur fondateur, qu'une Conférence de vingt à trente spécialistes choisis parmi les plus compétents, conviés à la discussion de questions d'actualité, constitue un moyen excellent de progrès scientifique.

Ceux qui ont eu l'honneur d'assister déjà à nos Conseils ont pu constater que M. Solvay a fait réellement preuve d'une clairvoyance rare et que ces Conférences sont véritablement fructueuses. C'est que la discussion d'un problème scientifique par les hommes qui paraissent le mieux qualifiés pour l'aborder, ne peut manquer d'intérêt; le mot parlé et la discussion vivante y apportent d'ailleurs une note un peu différente, mais qui complète heureusement le caractère des publications scientifiques habituelles.

Conformément aux Statuts, c'est le Comité scientifique de l'Institut qui a déterminé les questions à l'ordre du jour de ce Conseil et qui en a choisi les Rapporteurs. J'adresse à ceux-ci mes vifs remerciements, pour avoir accepté cette lourde tâche et l'avoir achevée dans les délais prévus, permettant ainsi aux membres du Conseil de prendre connaissance des Rapports.

Depuis la Conférence de 1925, des changements importants se sont produits dans la composition de nos Commissions adminis-

trative et scientifique. Nous avons à déplorer la mort de M. Paul Héger qui a joué un rôle si important dans la vie des Instituts Solvay. Sa disparition a été pour nous un désastre : elle nous a privé d'un ami et d'un conseiller avisé. Je la ressens d'autant plus vivement que j'ai pu apprécier personnellement toute l'élévation de cette âme d'élite.

M. Jules Bordet, professeur à l'Université de Bruxelles, a été désigné par S. M. le Roi des Belges pour remplacer M. Héger au sein de la Commission administrative. Nous serons certainement unanimes à nous réjouir d'avoir obtenu la collaboration de ce savant de réputation mondiale. La Commission administrative s'est aussi adjoint M. Maurice Bourquin, professeur et administrateur à l'Université de Bruxelles.

C'est M. Dony-Hénault qui a assumé la lourde charge du secrétariat du Comité scientifique au cours des deux premiers Conseils de Chimie. C'est une fonction qui pour être discrète, n'en exige pas moins un tact, une patience et un dévouement rares. Bien que M. Dony ait pu compter sur la collaboration de ses collègues au cours de ces réunions, il n'en a pas moins consacré beaucoup de temps et d'énergie au service de l'Institut Solvay. Les exigences croissantes de sa chaire universitaire ne lui permettant plus de se consacrer au secrétariat, je vous propose d'exprimer à M. Dony toute notre reconnaissance. Je suis heureux de pouvoir vous annoncer que M. H. Wuyts, qui a déjà collaboré au secrétariat des deux premiers Conseils de Chimie, et qui en connaît bien les rouages, a accepté la succession de M. Dony.

L'ordre de discussion des rapports paraît logiquement devoir être le suivant :

1° Action chimique de la décharge électrique (M. Rideal);
2° Les formes actives des éléments (M. Mund);
3° La sensibilisation photochimique (M. Berthoud);
4° La sensibilité photographique (M. Slater Price);
5° Théorie thermodynamique de quelques équilibres au contact de membranes (M. Donnan);
6° La perméabilité sélective de membranes (M. Girard);
7° Les valences chimiques (M. Urbain);
8° Valence variable (M. Sidgwick);

9° Les radicaux libres et les corps non saturés (M. Walden);
10° Recherches sur les polysaccharides (M. Karrer).

Comme dans les Comités précédents, MM. les Rapporteurs voudront bien nous exposer les points essentiels de leur Rapport; la discussion sur chacun d'eux sera ensuite ouverte.

TROISIÈME CONSEIL DE CHIMIE

QUESTIONS D'ACTUALITÉ

ACTIONS CHIMIQUES
DANS LA
DÉCHARGE ÉLECTRIQUE

PAR M. ERIC K. RIDEAL

INTRODUCTION.

Si l'on examine les changements d'aspect d'une décharge électrique passant dans un gaz, en augmentant progressivement la densité du courant, on observe quatre étapes bien définies :

1° La décharge obscure;
2° La décharge lumineuse silencieuse (effluve);
3° L'arc de haute tension;
4° L'arc de basse tension.

On distingue parfois deux phases dans la décharge lumineuse silencieuse : une nappe lumineuse (glow discharge) et l'effluve proprement dit (brush discharge). Tandis que d'après Allmand [1] des transformations chimiques seraient possibles dans toute décharge, sauf dans la décharge obscure, nous verrons que celle-ci peut également provoquer de nombreuses réactions, grâce à la

[1] *Applied Electrochemistry*, p. 192.

formation d'ions et de molécules ou d'atomes excités par des chocs électroniques.

La vitesse de réaction croît généralement quand la décharge devient lumineuse. De même, la température du gaz s'élève rapidement à mesure que l'on approche de la décharge par arc, et l'on a souvent remarqué que le rendement chimique n'augmente pas dans les mêmes proportions. Il est clair qu'il faut tenir compte dans une telle étude aussi bien des conditions thermiques que des conditions électriques du gaz dans la zone de décharge. Dans le but de rechercher les divers facteurs agissant dans les décharges électriques, et pour identifier les formes chimiquement actives pouvant servir d'intermédiaires entre les substances réagissantes et les produits finaux, il convient de commencer par l'étude de la décharge obscure.

LA DÉCHARGE OBSCURE.

La décharge obscure peut être produite par le passage d'électrons relativement lents dans un gaz sous basse pression. On peut utiliser comme source d'électrons un émetteur thermionique en fil de tungstène. Pour avoir des appareils peu encombrants et une précision suffisante des mesures, on est généralement obligé de travailler à des températures supérieures à 1000° K. On calcule l'émission par la formule de Richardson-Dushman. Dans ces conditions, des réactions peuvent se poursuivre à la surface du fil chaud. Il est généralement impossible de remplacer le tungstène par une substance émettant plus facilement des électrons (« work function » plus faible), le cesium par exemple, à cause de la grande réactivité chimique des métaux alcalins. On emploiera avantageusement la cathode de Wehnelt, formée d'un mélange d'oxydes alcalinoterreux, fonctionnant à la température du rouge sombre par transformation lente des oxydes en métaux (dissociation ou réduction).

On peut mesurer la vitesse du courant électronique à l'aide du dispositif usuel plaque-grille, en établissant une certaine différence de potentiel entre le fil et la grille et une différence de potentiel plus faible entre la grille et la plaque. Ce dispositif et d'autres analogues ont permis de déterminer, pour un certain

nombre de gaz purs, les vitesses que doivent posséder les électrons pour produire des chocs inélastiques (COMPTON et MOHLER).

En analysant spectroscopiquement, chimiquement ou par la méthode des rayons positifs (SMYTHE) des gaz élémentaires (soumis à la décharge obscure), il est possible d'identifier un grand nombre de particules différentes. Dans le cas des gaz diatomiques simples, l'hydrogène par exemple, on trouve des molécules et des atomes ordinaires, ainsi que des molécules et des atomes excités ou activés — formes qui sont peut-être métastables, et dans lesquelles un électron a été déplacé à un niveau d'énergie supérieur. On y trouve également des ions positifs, atomiques et moléculaires. On a encore identifié, mais en quantités plus faibles, l'hydrogène triatomique ou hyzone et ses ions. Enfin, on a décelé dans certains cas des ions atomiques négatifs et des ions moléculaires positifs excités. Au point de vue physico-chimique, il sera nécessaire de rechercher jusqu'à quel point ces diverses modifications diffèrent de la molécule normale par leur réactivité chimique, et quel est le mécanisme des réactions auxquelles elles participent.

Les atomes excités possèdent, en général, un moment électrique, l'une des charges étant constituée par l'électron déplacé, l'autre par le reste de l'atome. Ce moment doit augmenter avec le déplacement de l'électron sur des orbites de plus en plus éloignées, déplacement produit par des excitations successives.

Deux atomes possédant des moments électriques doivent pouvoir réagir pour former un composé homéopolaire, par exemple

$$Hg' + Hg' \rightarrow Hg_2'.$$

Ce fait a été démontré, comme nous le verrons, par l'existence d'un spectre de bandes dans la décharge à travers un gaz monoatomique tel que l'hélium ou la vapeur de mercure.

Une deuxième propriété des atomes excités est leur affinité pour l'électron, de sorte que dans un gaz contenant des atomes excités par choc électronique, ceux-ci pourront réagir avec des électrons libres en donnant des ions excités négatifs :

$$H' + \varepsilon \rightarrow H^{-'}.$$

Un atome excité, possédant déjà un électron déplacé sur une orbite extérieure, devient ainsi un ion négatif excité en captant

un électron supplémentaire. Cet ion possède deux électrons extérieurs et prend par conséquent une structure analogue à celle de l'atome d'hélium. Les ions de ce type seront donc relativement inertes au point de vue chimique.

Finalement, grâce à son affinité pour l'électron, l'atome excité peut réagir avec un atome neutre et amener à deux le nombre de ses électrons extérieurs, en partageant avec l'atome normal un électron valenciel de ce dernier. Ainsi, les atomes normaux des vapeurs métalliques peuvent facilement partager des électrons avec des atomes métalliques excités possédant une affinité pour l'électron, et l'on obtient alors des composés tels que Hg_2 ou KH.

L'énergie interne de ces composés sera un peu plus faible que celle de l'atome excité initial, puisqu'il faut déduire l'énergie de formation de la molécule. Celle-ci est toutefois faible, généralement de l'ordre de 0,5 volt. La molécule peut d'ailleurs subir une perturbation par choc et émettre de l'énergie sous forme d'un spectre de bandes.

Dissociations et recombinaisons. — Pour simplifier, nous ne mentionnerons que les réactions impliquant la dissociation des molécules hétéropolaires et homéopolaires.

Considérons la dissociation de composés hétéropolaires typiques, tels que le chlorure de zinc ou le chlorure de sodium. D'après Kondratew et ses collaborateurs [1], on observe, pour $V = 12 \pm 1$,

$$ZnCl_2 \rightarrow ZnCl^+ + Cl^-$$

et l'on obtient aussi de petites quantités de Zn^+, Zn^{++} et Cl^+. On a également signalé la dissociation

$$NaI \rightarrow Na^+ + I^- \quad \text{et} \quad NaI^+.$$

Pour $V = 11$, les molécules Hg_2Cl_2 et Hg_2I_2 donnent, comme produits identifiables, Cl^-, I^- et de faibles quantités de HgI_2^+, HgI^+ et Hg^+, peut-être aussi I^+ et Hg^{++}.

Dans le cas des composés homéopolaires tels que les halogènes, l'azote, l'hydrogène et l'oxygène, le mécanisme de la dissociation n'est pas si clair. Cependant, les potentiels critiques de la plupart

---

(1) *Phys. Zeit.*, 32, 1925, p. 535, et 22, 1924, p. 1.

des espèces réagissantes ont été déterminés avec une assez bonne précision (COMPTON et MOHLER). Ainsi, dans l'hydrogène, on a identifié les espèces suivantes :

$$H_2,\quad H_2',\quad H,\quad H_3,\quad H',\quad H^+,\quad H_3^+,$$

où H_2' désigne une molécule excitée.

L'énergie de l'électron que nécessite la réaction $H_2 \rightarrow H_2'$ (11,9 volts) est voisine de celle qu'exige la réaction

$$H_2 \rightarrow H + H' \text{ (12,9 volts)}.$$

Mais il n'est pas encore certain qu'en augmentant l'énergie de l'électron on puisse provoquer par simple choc de ce dernier avec une molécule, les séries de réactions suivantes :

$$\begin{array}{lll} H_2 \rightarrow 2H, & H_2 \rightarrow H + H', & H_2 \rightarrow 2H + h\nu, \\ N_2 \rightarrow 2N, & N_2 \rightarrow N + N', & N_2 \rightarrow N^+ + N + \varepsilon, \\ & N_2 \rightarrow N^+ + N^-. & \end{array}$$

La première réaction de ces séries a été admise par Hughes et Shellet (1). La deuxième serait analogue à la décomposition photochimique des halogènes, celle-ci se poursuivant, comme cela a été suggéré par Franck (2) et Dymond (3), en une seule étape :

$$I_2 + h\nu \rightarrow I + I'.$$

Remarquons cependant que, d'après Merton et Pilley (4), la décomposition de l'azote par choc électronique a lieu suivant la réaction

$$N_2 \rightarrow N^+ + N^-$$

et non pas suivant

$$N_2 \rightarrow 2N$$

ou

$$N_2 \rightarrow N + N'.$$

Les recherches relatives à la combinaison des halogènes avec l'hydrogène, sous l'action de la lumière ou des particules α, dues surtout à Cohen et à Tramm (5) et à Lind, ainsi que les résultats

(1) *Phys. Rev.*, 11, 1927, p. 30.
(2) *Trans. Farad. Soc.*, 21, 1925, p. 536.
(3) *Phys. Zeit.*, 34, 1925, p. 553.
(4) *Proc. Ph. Soc.*, 107 A, 1925, p. 411.
(5) *Z. phys. Ch.*, 103, 1923, p. 356.

de Budde relatifs à la diminution de la densité d'un halogène gazeux humide exposé à la lumière (« photo-expansion »), en opposition avec ce qui a lieu dans ces gaz secs, conduisent à admettre, ou bien que la dissociation ne peut se faire que par la voie d'une réaction secondaire :

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl'_2,$$
$$Cl'_2 + H_2 \rightarrow HCl + H + Cl,$$

ou bien que les atomes se recombinent seulement à la surface du verre sec (1).

Le choc d'un électron peut transformer une molécule homéopolaire en hétéropolaire, et celle-ci peut être ensuite décomposée par d'autres chocs. Les données de Grimm et Sommerfeld (2) permettent de calculer l'énergie de l'électron nécessaire à l'accomplissement de ce processus :

$$Cl - Cl \rightarrow Cl^+ - Cl^- \quad (4{,}2 \text{ volts}),$$
$$I - Cl \rightarrow I^+ - Cl^- \quad (1{,}3 \text{ volts}).$$

Alors qu'il semble possible de déterminer les étapes de la dissociation des composés hétéropolaires, il est encore incertain qu'un simple choc électronique puisse dissocier une molécule homéopolaire en deux atomes neutres non excités.

Les synthèses les plus simples se produisant dans ces décharges consistent en la recombinaison des produits de dissociation. Dans le cas des molécules non polaires ($2\,H \rightarrow H_2$), l'énergie évoluée dans la réaction ne peut être enlevée que par choc avec un troisième atome ou molécule, ou par contact avec une surface catalytique, des métaux ou le verre par exemple, surtout en l'absence d'humidité. Par contre, dans le cas des composés hétéropolaires ($Na + I \rightarrow Na^+ I^-$), l'énergie de réaction peut être enlevée par choc ou par émission d'une radiation (3).

Synthèses dans la décharge électronique de faible voltage. — On

(1) Kistiakowski, *J. Am. Ch. Soc.*, 49, 1927, p. 219.

(2) *Phys. Zeit.*, 36, 1926, p. 36.

(3) *Voir* Polanyi, *Z. f. Phys.*, 1, 1920, p. 37; Herzfeld, *Ibid.*, 8, 1922, p. 132; Born et Franck, *Ann. d. Phys.*, 76, 1925, p. 225; Franck et Kallerman, *Phys. Zeit.*, 34, 1924 (1925).

a effectué la synthèse de l'ammoniaque à partir de l'azote et de l'hydrogène, au moyen de la décharge électronique de faible voltage. Cette réaction a été étudiée par Herdemann (1), Anderson (2), Storch et Olson (3), Caress et Rideal (4). On a identifié les étapes suivantes :

(1) $$N_2 + H \rightarrow NH_3,$$

à la surface d'un catalyseur tel que le nickel, le platine, peut-être aussi le mercure;

(2) $$N_2 + H^+ \rightarrow NH_3$$
(3) $$N_2^+ + H \rightarrow NH_3$$ } en phase gazeuse.
(4) $$N^+ + H \rightarrow NH_3$$

On n'observe aucune réaction entre l'hydrogène et l'azote actif de Strutt ou entre l'hydrogène et les molécules excitées d'azote d'énergie V = 6,3 volts (5). En employant un dispositif approprié, on peut augmenter l'efficacité des électrons jusqu'à 25 % environ de la valeur que donne la loi de Faraday. Les deux réactions suivantes ont encore été signalées au cours de ces recherches : la réduction des oxydes facilement réductibles (Cu O) par l'hydrogène atomique, et la réduction des oxydes alcalino-terreux (Ba O) par les ions atomiques positifs d'hydrogène (H^+); ces derniers constituent donc un agent réducteur extrêmement énergique.

La décomposition de l'oxyde de carbone a également été étudiée d'une façon assez détaillée. D'après Lind (6) et Lind et Bardwell, qui s'appuient sur un travail de Cameron et Ramsay (7), la décomposition de ce gaz par une particule α est due à la formation d'un ion positif qui peut ensuite réagir avec une molécule neutre. La succession des transformations peut être représentée par les

---

(1) *Chem. Z.*, 45, 1921, p. 1073.
(2) *Z. f. Phys.*, 10, 1923, p. 64.
(3) *J. Am. Ch. Soc.*, 45, 1923, p. 1605.
(4) *Proc. Roy. Soc.*, 115 A, 1927, p. 684.
(5) Leveseley, *Trans. Farad. Soc.*, 23, 1927, p. 552.
(6) *J. Phys. Chem.*, 10, 1912, p. 589.
(7) *J. Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 965.

équations

$$(1) \qquad CO \rightarrow CO^{+},$$
$$(2) \qquad CO^{+} + CO \rightarrow (CO)_2^{+},$$
$$(3) \qquad (CO)_2^{+} + \varepsilon \rightarrow C + CO_2.$$

Cette formation de carbone et d'anhydride carbonique par choc électronique, à partir de l'oxyde de carbone, a été étudiée par Caress qui s'est servi de la méthode des potentiels croissants. Il a observé une réaction lente dès 14,3 volts [potentiel d'ionisation de ce gaz (1)], mais la vitesse de réaction augmente sensiblement lorsqu'on arrive à 19,5 volts. D'après Duffendack et Potts (2), le premier spectre de bandes négatif de l'oxyde de carbone apparaît pour 20 volts, révélant la formation d'ions moléculaires positifs excités $CO^{+'}$. Les réactions peuvent probablement être représentées par

$$(1) \qquad CO \rightarrow CO^{+'},$$
$$(2) \qquad CO^{+'} + CO \rightarrow (CO)_2^{+},$$
$$(3) \qquad (CO)_2^{+} + \varepsilon \rightarrow C + CO_2.$$

Remarquons que l'énergie d'excitation peut servir à la combinaison de l'oxyde de carbone avec un ion positif, exactement comme dans le cas de la formation de KH à partir d'un atome excité d'hydrogène et d'un atome de potassium. Si cette manière de voir est juste, la faible vitesse de réaction observée pour 14,3 volts peut être due aux ions positifs excités par des électrons de vitesse supérieure à celle correspondant à 5,7 volts :

$$(1) \qquad CO \xrightarrow{14,3\,v} CO^{+},$$
$$(2) \qquad CO^{+} \xrightarrow{>5,7\,v} CO^{+'}.$$

La formaldéhyde et quelques autres substances facilement condensables semblent pouvoir se former en présence d'hydrogène, pour des voltages supérieurs à 14,5 volts. Nous avons remarqué que dans les décharges qui nous occupent, un choc électronique est capable de produire des ions positifs. Les ions négatifs peuvent

---

(1) Foote et Mohler, *Phys. Rev.*, 17, 1921, p. 344.
(2) *Astrophys J.*, 65, 1927, p. 214.

se former, suivant le processus déjà indiqué, par scission d'une molécule ($N_2 \rightarrow N^+ + N^-$) ou par suite de la formation d'atomes excités possédant une affinité pour l'électron. De plus, dans un grand nombre de cas, en particulier dans le cas des gaz électronégatifs, les molécules et les atomes neutres peuvent également manifester une affinité pour l'électron et jouent alors le rôle de récepteurs d'électrons, de sorte que des ions négatifs peuvent prendre naissance par une réaction du type

$$O_2 + \varepsilon \rightarrow O_2^- + 3{,}5\,V.$$

Remarquons à ce propos que la possibilité du passage de l'électron d'un ion gazeux à un atome ou à une molécule, a été prouvée par Lind. Celui-ci a montré notamment que les ions d'azote produits par chocs des particules α accélèrent tout autant que les ions O_2^+, H_3^+ et O_2^-, la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène. Si ces réactions sont accompagnées d'une variation d'énergie bien définie, par exemple :

$$O_2 \rightarrow O_2^- - 8\,V\varepsilon,$$
$$N_2 \rightarrow N_2^- - 17\,V\varepsilon,$$

on peut prévoir la réaction suivante :

$$N_2^- + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^- + 9\,V\varepsilon.$$

Un gaz neutre peut ainsi jouer dans une réaction un rôle purement catalytique, en cédant l'énergie qui lui a été communiquée par choc électronique. On trouve, par exemple, des rendements anormalement élevés en hydrogène atomique en soumettant à l'arc électrique de l'hydrogène additionné d'une petite quantité de vapeur de mercure [1] : les atomes de mercure excités par chocs électroniques transmettent de l'énergie à l'hydrogène, par chocs de seconde espèce :

(1) $\quad Hg + \varepsilon \rightarrow Hg',$

(2) $\quad Hg' + H_2 \rightarrow Hg + H_2',$

(3) $\quad H_2' \rightarrow H + H + h\nu \quad$ ou $\quad H + H'$ [2].

---

[1] Compton et Duffendack, *Ph. Rev.*, 23, 1924, p. 11 et 109.

[2] *Voir* Blakett et Franck, *Phys. Zeit.*, 34, 1925, p. 389.

En définitive, les ions gazeux peuvent exercer une action catalytique ne dépendant que de leur dimension et de leur charge. Remarquons que Lind (1) a obtenu la polymérisation de l'acétylène en cuprène solide à l'aide d'ions d'azote, d'hélium, de néon et d'argon. Chaque paire d'ions peut condenser jusqu'à 20 molécules d'acétylène. Il semble que celles-ci, possédant un moment électrique permanent

$$\mu = \text{environ } 0{,}2 \cdot 10^{-18} \text{ u. e. s. C. G. S.},$$

se groupent autour des ions. Même si la molécule d'acétylène ne formait pas un dipôle permanent, la polarisation pourrait résulter d'un déplacement diélectrique, la force qui agit entre un dipôle et une charge ponctuelle variant suivant la loi : $\frac{1}{r^5}$.

Si l'on accepte l'hypothèse de condensation (cluster-hypothesis) telle qu'elle a été concrétisée par Langevin (2), J. J. Thomson (3), Erickson et Löb (4), il n'est pas difficile de calculer la grandeur de cet agrégat moléculaire formé autour d'un ion.

La modification du champ F par l'introduction d'un diélectrique, modification due à l'absorption des lignes de forces par les charges qu'il contient, est donnée par l'expression

$$F' = \frac{F}{K},$$

où K est le P. I. S. du diélectrique.

Si σ est la densité superficielle de la charge produite, on a

$$F - F' = 4\pi\sigma,$$

c'est-à-dire

$$\sigma = \frac{F'(K-1)}{4\pi}.$$

Pour un gaz placé entre deux plateaux, σ représente le moment électrique résultant de toutes les charges contenues dans ce gaz.

---

(1) Lind et Bardwell, *Science*, 62, 1923, p. 422.

(2) *Ann. Ch. Ph.*, 5, 1905, p. 245, et 8, 1905, p. 238.

(3) *Phil. Mag.*, 47, 1927, p. 337; *Phys. Rev.*, 6, 1915, p. 349, et 26, 1922, p. 111.

(4) *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 12, 1926, p. 35, 42, 601 et 680.

Le moment μ par molécule est donné par la formule

$$\mu = \frac{(K-1)F'}{4\pi N},$$

où N est le nombre d'Avogadro.

Si le champ est produit par un ion, on a

$$F' = \frac{e}{r^2}, \qquad \mu = \frac{(K-1)}{4\pi N}\frac{e}{r^2}.$$

La force entre un dipôle de moment μ et une charge ponctuelle e s'exprime par

$$f = \frac{2\mu e}{r^3},$$

de sorte que la force entre un ion et une molécule est donnée par la formule

$$f = \frac{(K-1)}{2\pi N}\frac{e^2}{r^5}.$$

L'énergie potentielle de l'ion, situé à une distance r de la molécule, énergie due au champ, sera

$$\Phi = \int_r^\infty \frac{(K-1)}{2\pi N}\frac{e^2}{r^5}\,dr = -\frac{(K-1)e^2}{8\pi N r^4}.$$

Pour qu'il y ait formation d'un « cluster », il faut que l'énergie potentielle de la molécule soit légèrement supérieure à son énergie cinétique moyenne $E = \frac{1}{2}mv^2$, de sorte que

$$\frac{\Phi}{E} = \frac{(K-1)e^2}{4\pi N m v^2 r_c^4},$$

où $\frac{1}{3}Nmv^2 = P = 10^6$ dynes/cm^2; K pour l'air $= 1{,}0006$, et $e = 4{,}8.10^{-10}$.

Si $r_c = 3{,}3.10^{-8}$ cm, il vient

$$\frac{\Phi}{E} = 3{,}1,$$

et l'on peut en déduire qu'un « cluster » de 12 molécules, formant un groupe serré, est stable à la température et sous la pression

ordinaires. Pour $r_c = 6{,}6.10^{-8}$ cm, on a

$$\frac{\Phi}{E} = 0{,}19,$$

ce qui indique qu'une deuxième couche de molécules serait instable. Ainsi, un groupement serré de 12 molécules d'acétylène, formé autour d'un ion positif ou négatif, constitue un arrangement stable dans les conditions ordinaires de température et de pression; ce résultat est très remarquable, car Lind (1) et Mund et Koch (2) ont trouvé qu'il y a environ 10 molécules polymérisées pour chaque ion formé.

Dans le cas d'un mélange gazeux contenant un gaz (1) et un gaz (2), on a

$$\Phi_1 = \frac{(K_1 - 1)\, e^2}{8\pi N r_1^4}, \qquad \Phi_2 = \frac{(K_2 - 1)\, e^2}{8\pi N r_2^4}.$$

La répartition des molécules de chaque espèce entre la phase gazeuse et le « cluster » est régie par la loi de distribution de Boltzmann :

$$n_{c1} = n_1\, e^{-\Phi_1/RT}, \qquad n_{c2} = n_2\, e^{-\Phi_2/RT},$$

d'où l'on déduit

$$\frac{n_{c1}}{n_{c2}} = \frac{n_1}{n_2} e^{\Phi_2 - \Phi_1/RT} = \frac{n_1}{n_2} e^{\frac{e^2}{8\pi NRT}\left(\frac{(K_2-1)}{r_2^4} - \frac{(K_1-1)}{r_1^4}\right)}.$$

Pour un grand nombre de gaz, r_1 diffère peu de r_2, de sorte que l'on peut écrire, en première approximation :

$$\frac{n_{c_2}}{n_{c_1}} = \frac{n_1}{n_2} e^{\frac{e^2}{8\pi NRT}\left(\frac{(K_2-K_1)}{r_4}\right)}.$$

Par suite de l'inégalité des constantes diélectriques des deux gaz, la composition du « cluster » peut être évidemment très différente de celle de la phase gazeuse homogène : le « cluster » sera relativement plus riche en molécules dont la constante diélectrique est plus grande. Ainsi, dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène, le « cluster » sera riche en molécules d'oxygène, même si la pression partielle de ce gaz est faible.

---

(1) *J. Am. Ch. Soc.*, 47, 1925, p. 2674.

(2) *Bull. Soc. Ch. Belg.*, 34, 1925, p. 241.

Reste encore une troisième possibilité, notamment celle d'une activation chimique au sein du « cluster », sous l'action du champ électrique qui polariserait les molécules et les rendrait par suite plus actives. Perrin, Merritt (1) et M. Taylor ont recherché jusqu'à quel point une telle activation peut se produire quand une molécule entre dans le champ d'une autre molécule polaire. Un calcul simple permet de trouver aisément l'ordre de grandeur du phénomène. Admettons que, quand une molécule dipolaire A entre dans le champ électrique d'une molécule polaire B, elle acquiert une énergie potentielle due à l'orientation de son axe suivant les lignes de force. Le moment électrique de la molécule A, et peut-être aussi son moment d'inertie J, se trouveront alors modifiés. L'intensité du champ autour d'une molécule d'eau (moment $= 1.10^{-18}$ u. e. s. environ), à une distance de 5 rayons moléculaires $(\rho = 2{,}3\ \text{Å})$ est égale à

$$\frac{\mu}{(4\rho)^3} = 1{,}28.10^3 \text{ u. e. s.} = 3{,}85.10^5 \text{ volts/cm.}$$

Pour une molécule de moment $\mu = 3.10^{-18}$ u. e. s., l'énergie fournie sera

$$E = 3.10^{-18}.1{,}28.10^3 = 3{,}84.10^{-15} \text{ erg,}$$

soit seulement de 55 calories environ par molécule-gramme.

Nous avons vu plus haut que l'énergie potentielle d'un système ion-molécule, pour $r_c = 3{,}3$ Å et PIS $= 1{,}0006$ (l'air par exemple) est égale à 3,1 N E, où E est l'énergie cinétique moyenne à 0° C., soit $5{,}62.10^{-14}$ erg. Cela donne $1{,}74.10^{-13}$ erg par molécule, ou 2500 calories par molécule-gramme. L'intervention de cette énergie dans l'énergie d'activation dépendra naturellement de la déformabilité de la molécule, définie d'après Born par l'équation $\alpha = \mu/F$, où μ est le moment électrique du dipôle et F l'intensité du champ électrique.

La décharge électrique silencieuse. — On passe par transition continue de la décharge obscure, due aux électrons de faible vitesse, à la décharge silencieuse lumineuse. Lorsqu'on élève la densité du courant et le voltage, la concentration des ions gazeux

(1) *Phys. Rev.*, 28, 1926, p. 684; *J. Optical Soc. Amer.*, 12, 1926, p. 613.

augmente, et au lieu de réagir avec des molécules normales, ces ions réagissent entre eux en émettant, comme nous avons vu, une radiation pouvant exercer une action photochimique. Les concentrations des ions et des électrons sont variables dans une décharge de ce genre, de sorte que les charges contenues dans le gaz peuvent rendre non uniforme le gradient de potentiel, et celui-ci peut alors dépasser, en certains points, la différence de potentiel totale entre électrodes (1). La densité du courant peut être, elle aussi, très différente dans les diverses parties du tube. De plus, on observe un autre phénomène pouvant influencer le mécanisme des réactions, notamment la production croissante d'ions positifs fournis par la substance des électrodes. Cela peut se produire de deux façons. Si l'on utilise l'émission thermionique, on est obligé de chauffer le filament à une température plus élevée, et il en résulte une émission abondante d'ions positifs. Kunsman a montré, par exemple, que dans le cas où l'émetteur est constitué par des oxydes, on a une émission d'ions métalliques qui en proviennent. Avec un filament en fer contenant des substances telles que la potasse (ou l'alumine), substances qui sensibilisent l'action catalytique du fer dans la synthèse de l'ammoniaque, on obtient un très fort courant d'ions positifs du potassium.

On ne sait s'il existe pour chaque sel une température critique, par exemple Li = 2700° C., Cs = 1900° C., comme cela a été admis par Hemsalech (2), ou bien si la propriété dont il s'agit dépend en partie du degré de dispersion du sel (3), ce qui est plus probable. Si l'on emploie comme cathode un filament métallique ou une pointe, il y a également émission d'ions positifs lorsqu'on augmente la température et le voltage (4). Ces ions sont généralement complexes, formés de petits « clusters » d'ions métalliques, émis comme tels ou comme ions et atomes simples s'agrégeant dans la suite (5). L'émission d'ions positifs par la

(1) Compton, *Phys. Rev.*, 21, 1923, p. 207.

(2) *C. R. Acad. Sc.*, 170, 1920, p. 44. — *Voir* aussi Schmidt, *Ann. Ph.*, 4e série, 75, 1924, p. 337.

(3) Gossmann, *Phys. Zeit.*, 22, 1924, p. 273.

(4) Tyndall et Grindley, *Phil. Mag.*, 6e série, 47, 1924, p. 689. — Jenkins, *Ibid.*, 6e série, 37, 1924, p. 1025.

(5) Lang, *Sitzungsber. Preuss. Ak. Wiss.*, 1923, p. 32 et 34.

cathode peut encore résulter des chocs d'ions gazeux qui, sous l'influence du gradient de potentiel, traversent le tube avec une grande vitesse (1).

On a très peu étudié le type de décharge intermédiaire entre les courants électroniques de faible vitesse passant dans un gaz raréfié et la décharge silencieuse dans les gaz sous pressions plus élevées. Mais on est conduit indirectement à la confirmation de l'opinion suivant laquelle les espèces réagissantes sont les ions gazeux. Ainsi, Kirkby (2) et Chattock et Tyndall (3) ont étudié l'élimination de l'hydrogène ainsi que sa combinaison avec l'oxygène dans la décharge entre une pointe et une plaque. Dans l'hydrogène pur, la vitesse d'élimination (d'adsorption) des atomes ou des ions moléculaires se résolvant en deux atomes, a été trouvée proportionnelle à la concentration ionique, une molécule étant éliminée par ion formé. Kirkby a trouvé qu'il y a formation d'environ 4 molécules d'eau pour chaque paire d'ions, mais il propose pour la colonne positive la formule générale suivante :

$$\frac{dN}{dt} = 7{,}9\,pe^{-\frac{42{,}7\,p}{E}},$$

où p est la pression en mm. et E le gradient de potentiel. Chattock et Tyndall ont observé que dans les mélanges $H_2 - O_2$, riches en hydrogène (2 à 14 % O_2), il se formait 16 ou 25 molécules par ion, suivant que la décharge de la pointe à la plaque était positive ou négative. Pour une teneur en oxygène inférieure à 0,2 %, le rapport molécules/ions croît jusqu'à 110. Finck et Cowen (4) ont étudié au même point de vue l'effet de la décharge passant dans du gaz obtenu par électrolyse (gaz tonnant), sous des pressions de 20 à 100^{mm}. Ils ont remarqué qu'avec des courants faibles la combustion se fait uniquement dans la région cathodique et que l'influence de l'augmentation du courant sur l'accroissement de la vitesse de combustion dépend uniquement

(1) *Voir* Volker, *Ann. Phys.*, 4e série, 57, p. 287.

(2) *Phil. Mag.*, (6), 7, 1904, p. 223; 9, 1905, p. 171; 13, 1907, p. 289; *Proc. Roy. Soc.*, 85 A, 1911, p. 151.

(3) *Phil. Mag.*, 16, 1908, p. 24.

(4) *Proc. Roy. Soc.*, 111 A, 1926, p. 257.

de la nature de la cathode, et non pas de la pression du gaz ni de l'écartement des électrodes. Avec de fortes densités de courant, la combustion a lieu dans toute la phase gazeuse et se poursuit avec une vitesse proportionnelle à la densité du courant, à la pression du gaz et à la distance entre les électrodes. Cette vitesse a été trouvée indépendante de la nature des électrodes. On n'a jamais observé de combustion dans la région anodique.

De nombreuses réactions se produisent dans la décharge silencieuse, mais dans la plupart des cas leur mécanisme n'est pas encore élucidé. Les premiers travaux, d'ordre qualitatif, se rapportent à la production industrielle de l'ozone et à la synthèse ou à la décomposition de substances organiques. Ces dernières recherches, dues à divers auteurs, principalement à Berthelot et à Maquenne, ont été très bien résumées par Löb [1].

En examinant les travaux récents sur les réactions se produisant dans les tubes de décharges, on est frappé par la discordance des résultats obtenus par les divers auteurs. Dans le cas des gaz élémentaires, on a supposé qu'il y a production d'hydrogène, d'oxygène et de chlore actifs. Pour ce dernier, cela n'a pas été confirmé par d'autres auteurs; il est possible que le chlore réagisse dans la zone de décharge avec des traces d'oxygène en donnant des oxydes de chlore.

En faisant passer de l'hydrogène dans un effluveur de Siemens, Wendt et Landauer [2] ont obtenu une modification active de ce gaz. Il s'agirait, d'après ces auteurs, de molécules triatomiques H_3 (hyzone), dont les ions pourraient être décelés aisément dans un tube à décharge. L'hyzone est capable de réduire un grand nombre d'oxydes et de sels métalliques, et il réagit facilement avec le soufre et avec les oxydants. S'il se formait dans le tube de l'hydrogène atomique, on ne pourrait guère le déceler, car sa durée de vie est très courte (un tiers de seconde d'après Wood et Bohnhœffer). Anderegg et Herr [3] ont également observé la formation de l'hydrogène actif, et ils trouvent que le rendement varie en présence de laine de verre ou d'autres substances à grande surface. Lunt,

---

[1] *Elektrochemie organischer Verbindungen.*

[2] *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1922, p. 510.

[3] *J. Am. Ch. Soc.*, **47**, 1925, p. 24 et 29.

Joshi et Elliott (1) ont obtenu régulièrement, mais avec de faibles rendements, de l'hydrogène actif, la vitesse de sa formation étant liée au voltage et à l'intensité du courant par une équation dont nous discuterons plus loin la signification théorique. Plus récemment, Paneth (2) n'est pas parvenu à préparer de l'hydrogène actif en travaillant avec un gaz pur et un tube de décharge en quartz propre et sec.

Il semble résulter de toutes ces expériences que la formation de l'hydrogène actif est ou bien une réaction de surface, comme c'est le cas, semble-t-il, dans la synthèse de l'ammoniaque, ou bien que l'hydrogène actif est un produit secondaire d'une réaction chimique telle que la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. Les résultats de Paneth sont à rapprocher du fait que les décharges par arc ou par étincelle ne peuvent produire de l'hydrogène atomique que si l'on opère sous basse pression et dans des tubes humides ou contenant des impuretés.

Lunt admet de façon semblable que l'hydrogène actif résulte des chocs entre ions et molécules neutres, et il obtient une expression générale donnant la vitesse de formation de l'hydrogène actif en fonction de la pression P, de l'intensité i du courant et de l'intensité V du champ :

$$\frac{kV_0}{V} = \frac{1}{P}\left(\log\frac{k}{C} - \log i - \log\frac{K}{P}\right),$$

où V_0 est le potentiel critique d'excitation de la molécule d'hydrogène, K le nombre de molécules chimiquement transformées par seconde, k l'inverse du libre parcours moyen des ions dont on envisage les chocs, C la charge élémentaire ($4,771.10^{-10}$ u.e.s.). Rappelons toutefois que Paneth n'a pas réussi à préparer de l'hydrogène actif, d'où il résulte que l'interprétation simple dont il vient d'être question n'est pas applicable à cette réaction.

La transformation de l'oxygène en ozone par la décharge électrique silencieuse constitue une application industrielle importante de l'électrochimie des gaz. En opérant en vase clos, on obtient un état d'équilibre bien défini entre l'oxygène et l'ozone,

(1) *Trans. Farad. Soc.*, 37, 1927, p. 23.
(2) *Zeit. Elektroch.*, 23, 1927, p. 102.

équivalent à celui que la thermodynamique fait prévoir pour une température de 2000° K. Le rendement en ozone par coulomb est minimum au voisinage de la pression atmosphérique : il augmente avec la pression décroissante (1) et croissante (2). Un courant de 10 000 ~ donne un rendement environ 200 fois plus élevé que celui qu'on obtient avec 50 ~. La présence de gaz étrangers influe souvent sur le rendement; celui-ci augmente légèrement, semble-t-il, lorsqu'on ajoute de l'azote, et il devient nul en présence de 2 % de bioxyde d'azote.

La concentration d'équilibre de l'ozone dans la « corona » n'est pas entièrement déterminée par les facteurs électriques, car l'action catalytique des parois, de même que la lumière ultraviolette émise pendant la recombinaison des ions gazeux formés dans l'effluveur, peuvent provoquer la destruction de l'ozone (3).

Trois interprétations distinctes ont été proposées pour expliquer le mécanisme de la formation de l'ozone. La plus simple est celle d'après laquelle les chocs électroniques engendrent des atomes d'oxygène qui se combinent ensuite aux molécules :

$$(1) \qquad O_2 + \varepsilon \rightarrow 2O,$$

$$(2) \qquad O + O_2 \rightarrow O_3.$$

Warburg, qui figure parmi le petit nombre de chercheurs ayant travaillé dans ce domaine, distingue clairement, quoique incidemment, entre l'énergie consommée dans la « corona », en phase gazeuse, et celle absorbée par tout le système servant d'ozonateur. Ce savant, ainsi que Kabakjian (4) et Krüger (5) admettent que l'ozone est formé par réaction entre les molécules normales et les molécules excitées d'oxygène. L'étude du rendement par coulomb a conduit Warburg à la conclusion que des deux modes de formation des molécules excitées : par chocs d'électrons ou par chocs d'ions moléculaires positifs, le premier est le plus efficace, mais que seulement 6 à 9 % des chocs aboutissent à la produc-

(1) Warburg, *Physik. Zeit.*, 21, 1924, p. 372, et 32, 1925, p. 372. — Eucken, *Z. Phys. Chem.*, 107, 1923, p. 436.

(2) Wartenberg et Treppehauer, *Z. Elektroch.*, 31, 1925, p. 633.

(3) Rideal et Kunz, *J. Phys. Chem.*, 24, 1920, p. 379.

(4) *Phys. Rev.*, 31, 1901, p. 122.

(5) *Phys. Zeit.*, 8, 1912, p 1040.

tion d'ozone. Le mécanisme des réactions peut être représenté comme suit :

$$(1) \qquad O_2 + \varepsilon \rightarrow O_2',$$
$$(1^a) \qquad O_2 + \varepsilon \rightarrow O_2^+,$$
$$(1^b) \qquad O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^{+\prime},$$
$$(2) \qquad O_2^{+\prime} + O_2^- \rightarrow O_4,$$
$$(2^a) \qquad O_4 + O_2 \rightarrow 2O_3.$$

L'existence de l'oxozone O_4 a souvent été invoquée à l'appui de cette manière de voir, surtout par Harries. Mais les preuves qui ont été fournies ne sont nullement convaincantes, et l'existence de O_4 a été mise en doute par plusieurs auteurs, entre autres par Riesenfeld.

Les expériences de Krüger et Utesch (1) sur la formation de l'ozone par les électrons de grande vitesse conduisent à la conclusion qu'il y a 20 à 40 fois plus d'ozone produit que d'ions gazeux, ce qui indique que l'ozone se forme plutôt par l'intermédiaire de molécules ou d'atomes excités que par les ions.

Enfin, nous devons mentionner une théorie ionique qui présente des analogies avec l'hypothèse des « clusters » et les résultats de Lunt relatifs aux réactions chimiques produites par les particules α de grande vitesse. Cette théorie peut être schématisée par les équations :

$$(1) \qquad O_2 + \varepsilon \rightarrow O_2^-,$$
$$(2) \qquad O_2 + \varepsilon \rightarrow O_2^-,$$
$$(3) \qquad O_2^+ + 2O_2 \rightarrow O_2O_2^+O_2,$$
$$(4) \qquad O_2^- + 2O_2 \rightarrow O_2O_2^-O_2,$$
$$(5) \qquad O_2O_2^+O_2 + O_2O_2^-O_2 \rightarrow O_2.$$

Le rendement de l'ozonation est généralement faible, et il est clair que sous de basses pressions et avec de faibles courants, c'est-à-dire dans des conditions correspondant approximativement à la décharge électronique obscure, le rendement peut atteindre la valeur prévue par la loi de Faraday. Par contre, on peut s'attendre à des chocs multiples et à des rendements plus élevés avec des électrons de grande vitesse. En général, le rendement

(1) *Ann. de Phys.*, 4e série, 78, 1925, p. 113.

correspond à une efficacité thermodynamique ne dépassant pas 2 % (1). A. de Hemptinne (2), en étudiant la vitesse de réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène et l'oxyde de carbone, et la vitesse d'hydrogénation des pellicules d'huiles non saturées, arrive à la conclusion que la réaction est ionique et que la loi de Faraday est valable pour les gaz sous faible pression. Newsom (3) arrive à une conclusion analogue relativement à la formation de l'ozone sous très basses pressions, en employant des électrodes recouvertes d'oxyde de cuivre catalytiquement inactif. La réaction peut être représentée par l'équation

$$3O_2 + 4\varepsilon \rightarrow 2O_3.$$

Sous pression plus élevée, il y a des chocs multiples et le nombre de molécules produites par chaque électron augmente.

Sous la pression atmosphérique, dans la « corona » obtenue avec un courant continu de haute tension, le rapport $\frac{M}{n}$ du nombre de molécules d'ozone au nombre d'électrons peut atteindre des valeurs élevées, comme le montrent les données suivantes :

Auteur....	Kunz et Rideal (4).	Warburg (5).	Anderegg (6).
Cylindre +..... / Fil —.....	90,54	86,52	36,35
Cylindre —..... / Fil +.....	48,29	34,20	30,0

Il est à remarquer que l'ozone est rapidement détruit pendant le passage de la décharge silencieuse, même si l'on emploie des électrodes inertes, en aluminium par exemple.

De nombreuses réactions plus compliquées peuvent se produire sous l'action de la décharge silencieuse. Dans bien des cas, lorsque tous les produits sont gazeux, on aboutit à des équilibres électriques qui peuvent être comparés aux valeurs déduites de

(1) Daniels et Keene, *Am. Elektroch. Soc.*, 1923, p. 141.
(2) *Bull. Ac. Roy. Belg.*, 5, 1919, p. 5, 101 et 521.
(3) *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 2035.
(4) *J. Phys. Chem.*, 34, 1930, p. 379.
(5) *Ann. de Phys.*, 13, 1904, p. 464.
(6) *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 2581.

considérations thermodynamiques, se rapportant à des équilibres chimiques identiques considérés à des températures équivalentes.

La combinaison de l'hydrogène avec le chlore, le brome et l'iode, aboutissant aux hydracides halogénés, semble toujours conduire à des équilibres bien définis. Ceux-ci ont été étudiés par Moser (1) qui a obtenu dans le cas de la réaction $H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl$ un équilibre correspondant à 2000° K. Avec le brome, Canfield et Hayes (2) sont arrivés à un équilibre correspondant à 2800° K. Warburg (3) a étudié la synthèse de l'acide iodhydrique et il indique que sa formation est déterminée par des chocs d'ions, hypothèse qu'il avait déjà avancée à propos de l'ozone. Il n'est pourtant pas arrivé à des équilibres bien définis.

L'ammoniaque est facilement décomposé par la décharge silencieuse, mais sa synthèse à partir de l'azote et de l'hydrogène n'a pas été établie d'une façon aussi évidente. Davies (4) semble avoir obtenu un équilibre correspondant à la température thermodynamiquement équivalente de 900° K. Warburg (5) trouve que la synthèse de l'ammoniaque paraît se poursuivre uniquement à la surface des parois en verre de l'ozonateur, mais ni Newsom (6) ni Gunther-Schultze (7) n'ont pu obtenir la combinaison de l'azote et de l'hydrogène. Le cas est donc assez analogue à celui de l'hydrogène actif ou hyzone.

Warburg et Leithaüser (8), ainsi que Gunther-Schultze (9), ont démontré la synthèse du bioxyde d'azote dans la zone de décharge. On a soutenu, d'autre part, qu'il était possible de préparer de l'eau oxygénée pure à partir d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène à 95 % de l'un ou l'autre de ces gaz, en maintenant dans l'air liquide le tube de décharge.

Löb (10) a décrit les nombreuses réactions de chimie organique

(1) *Z. Elektroch.*, 16, 1910, p. 613.
(2) *Proc. Iowa Acad. Sc.*, 1925, p. 32.
(3) *Loc. cit.*
(4) *Z. Phys. Chem.*, 64, 1908, p. 657.
(5) *Phys. Zeit.*, 40, 1926, p. 557.
(6) *Loc. cit.*
(7) *Z. Elektroch.*, 30, 1924, p. 386.
(8) *Ann. d. Phys.*, 20, 1906, p. 743; 23, 1907, p. 209.
(9) *Loc. cit.*
(10) *Loc. cit.*

étudiées à la fin du dernier siècle par Berthelot et d'autres auteurs. L'intérêt renouvelé qu'ont suscité certaines de ces réactions a provoqué de nouvelles recherches.

La réaction $2CO_2 \rightleftharpoons O_2 + 2CO$ est apparemment réversible, bien que des réactions secondaires puissent amener la disparition de l'oxygène et de l'oxyde de carbone. Collie [1] a obtenu une dissociation de 70 %. Moser et Igarischev [2] et Wendt et Farnsworth [3] sont arrivés à un équilibre correspondant à la température thermodynamiquement équivalente de 2500° K.

L'oxyde de carbone se décompose dans la « corona » en donnant, d'après Brodie et Berthelot, l'oxyde C_4O_3. Crespi et Lunt [4] ont signalé la formation d'un oxyde analogue auquel Ott [5] attribue la formule de l'anhydride malonique C_3O_2.

En présence de vapeur d'eau, on a une série compliquée de réactions. L'équilibre du gaz à l'eau [6] $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ est atteint aisément. Lunt signale la production simultanée de méthane mais non pas de formaldéhyde et d'acide formique, ce qui est en contradiction directe avec les résultats de Berthelot, Losanitch, Löb et de Hemptinne. Remarquons en passant que ces derniers ont obtenu de la formaldéhyde, des sucres, des hydrates de carbone, de la thioformaldéhyde, du chlorure de formyle, du sulfure et de l'oxysulfure de carbone, également de la formamide et, à partir de l'eau et de l'azote, du nitrate d'ammonium.

Sous pression réduite, la décharge silencieuse passe facilement en décharge par nappe lumineuse (glow discharge), dans laquelle de nombreuses réactions peuvent se poursuivre facilement. Leur mécanisme n'est pourtant pas clairement établi.

Il a été démontré au Service de recherches de la General Electric Co [7] et par Newman [8] que la disparition des gaz dans les tubes de décharge est liée à la formation d'ions, sauf dans le cas

---

(1) *J. Chem. Soc.*, 1901, p. 465 et 1063.
(2) *Z. Elektroch.*, 16, 1910, p. 613.
(3) *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2444.
(4) *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 2052.
(5) *Ber.*, 58, 1925, p. 772.
(6) Lunt, *Proc. Roy. Soc.*, 108 A, 1925, p. 172.
(7) *Phil. Mag.*, 40, 1920, p. 585.
(8) *Proc. Phys. Soc.*, 1921, p. 3373.

de l'hydrogène qui se dissocie en atomes. Dans le cas de l'oxyde de carbone, par exemple, ces auteurs formulent comme suit le mécanisme de la réaction :

(1) $$CO \rightarrow CO^{+},$$

(2) $$CO^{+} + O \rightarrow C + O_2.$$

Nous avons déjà mentionné une autre interprétation, basée sur l'action des ions positifs excités.

Même les gaz rares semblent pouvoir former des complexes instables, par l'intermédiaire d'ions ou d'atomes excités. On a ainsi supposé que la formation de l'hélium métastable s'effectue suivant le mécanisme (1)

(1) $$He \rightarrow He',$$

(2) $$2He' \rightarrow He_2.$$

Il est possible que Hg He et WHe, signalés respectivement par Manley et Boomer, soient des composés de ce type (2). L'identification de certains composés instables peut être effectuée par la méthode des rayons positifs, et l'énergie mise en jeu peut être calculée en se basant sur la théorie développée d'abord par Kossel et étendue ensuite par Born et Hund (3). Le tableau suivant indique quelques-uns de ces produits, ainsi que les valeurs approximatives de l'énergie mise en jeu, exprimé en volts-électrons :

$$H_2O + H^{+} \rightarrow H_2O^{+} + 8,$$
$$OH^{-} + H^{+} \rightarrow H_2O + 16{,}4,$$
$$O^{=} + H^{+} \rightarrow OH^{-} + 24{,}4,$$
$$N^{-} + H^{+} \rightarrow NH^{=} + 24,$$
$$NH^{=} + H^{+} \rightarrow NH_2^{-} + 18,$$
$$NH_2^{-} + H^{+} \rightarrow NH_3 + 13,$$
$$HCl + H^{+} \rightarrow H_2Cl^{+} + 8,$$
$$H_2Cl^{+} + H^{+} \rightarrow H_3Cl^{++} + 1{,}7.$$

---

(1) Compton et Silly, *Astrophys. J.*, 50, 1920, p. 1. — Franck et Knipping, *Z. f. Phys.*, 1, 1920, p. 320. — Curtis, *Proc. Roy. Soc.*, 101 A, 1922, p. 38.

(2) *Voir* aussi Gunther-Schultze, *Phys. Zeit.*, 28, 1924, p. 124.

(3) *Z. f. Phys.*, 12, 1925, p. 32.

LES DÉCHARGES PAR ÉTINCELLE ET PAR ARC.

Dans des décharges de ce genre, les actions thermiques peuvent introduire des complications supplémentaires. En effet, l'identification des produits d'origine purement électrique est souvent rendue difficile par la formation ou la destruction thermique de ces produits.

Mentionnons le cas très simple d'un élément se dissociant en ion positif et en électron, par exemple : $K \rightarrow K + \varepsilon$. Cette réaction se produit aisément dans les décharges par étincelle et par arc, et elle peut être provoquée soit par une radiation, comme dans l'effet photo-électrique, soit par l'agitation thermique, soit par les chocs d'électrons. Mais aucune de ces causes ne semble suffisante pour expliquer à elle seule le mécanisme de la réaction.

On sait que l'hydrogène actif se forme facilement dans ces décharges. On admet que son constituant principal est la forme atomique (Stern et Volmer), mais il est certain qu'on est également en présence d'autres formes telles que H^+, H_3^+ et H', dont les quantités relatives dépendent de la nature de la décharge et des propriétés catalytiques des parois du récipient, ainsi que de la présence de petites quantités d'impuretés, spécialement de gaz électronégatifs ou de gaz pouvant se décomposer en atomes ou radicaux possédant de l'affinité pour l'électron. On doit à Wood [1] d'avoir montré que le rendement en hydrogène atomique est extrêmement faible si l'on emploie un tube en verre sec, mais que si l'on « empoisonne » les parois par de la vapeur d'eau, on ralentit la recombinaison des atomes d'hydrogène, recombinaison catalysée par les parois, de sorte que des traces de vapeur d'eau permettent d'arriver à des rendements élevés. En ce qui concerne la production dans la décharge d'espèces chimiquement actives, en présence de petites quantités de gaz électronégatifs ou doués d'affinité pour l'électron (H_2O, H_2S, O_2), deux interprétations sont possibles : *a*. la formation réelle des espèces actives est liée à la présence de ces gaz; *b*. la production « apparente » des espèces

(1) *Phil. Mag.*, 42, 1921, p. 729 et suiv.

actives est due, dans tous les cas, à l'empoisonnement d'un catalyseur (parois du tube, les électrodes ou des particules détachées des électrodes), le catalyseur pouvant agir soit sur la recombinaison, soit sur la destruction de ces espèces. Nous nous sommes déjà occupés de cette question, et l'on trouve dans les publications relatives à ce phénomène d'autres exemples très variés. Paneth [1], par exemple, qui faisait jaillir l'étincelle entre des électrodes en étain, n'a pu obtenir $Sn H_4$ qu'en présence de petites quantités de méthane.

Les travaux de Strutt, Tiede et Domke sur l'azote actif, ainsi que les recherches plus étendues de Bonhœffer, constituent l'exemple le plus connu de la nécessité apparente d'une trace de gaz électronégatif pour préparer la forme luminescente de l'azote actif. Pirani [2] a montré que dans la décharge lumineuse continue (direct glow discharge) entre une cathode en pointe et une plaque, passant dans l'azote sous une différence de potentiel constante, la variation du courant avec le temps était très différente en l'absence et en présence de petites quantités de gaz électronégatifs tels que O_2 ou H_2O. Ce savant a pu déceler par cette méthode $5{,}10^{-4}$ % de O_2. Les substances formées dans la décharge par arc sous basse pression sont généralement identifiées par l'analyse du spectre. Le simple examen du spectre suffit dans le cas d'atomes et d'atomes incomplets (stripped atoms), mais dans le cas des molécules complexes, c'est l'analyse du spectre de bandes qui permet de déterminer le moment d'inertie et, par suite, la constitution probable de la molécule.

Ainsi, dans l'arc d'hydrogène en présence de vapeur de potassium sous 1^{mm} et avec 16 volts, on a la formation de KH [3]. De même, le chlorure d'argent se décompose dans l'arc d'hydrogène, et l'analyse du spectre de bandes révèle la formation d'un composé, Ag H probablement [4].

Il est à remarquer ensuite que pendant le passage de l'arc il y a non seulement émission abondante d'électrons et d'ions

---

(1) *Z. Phys. Chem.*, 100, 1922, p. 367.
(2) *Chem. Zeit.*, 1, 1921, p. 200.
(3) *Rush.*, VII, 1926, p. 1, 97, 109.
(4) Bengtssen et Svensson, *C. R. Acad. Sc.*, 180, 1925, p. 330.

positifs issus des électrodes, mais que de plus la température de certaines régions ou de certains points des électrodes devient très élevée, phénomène qui se produit fréquemment avec les arcs de haute tension et toujours avec ceux de basse tension, surtout dans le cratère positif d'un arc continu.

Ces points chauds sont le siège d'une volatilisation des électrodes, et de fines particules qui en proviennent, ou qui résultent d'une réaction chimique avec les gaz présents, se répartissent dans la zone de réaction. Ainsi, le faible rendement de l'arc en bioxyde d'azote, lorsqu'on substitue des électrodes de cuivre aux électrodes de charbon, d'aluminium ou de fer, est dû probablement aux propriétés catalytiques de l'oxyde de cuivre présent dans le gaz; par contre, bien des réactions se rattachant à la disparition (« clean up ») des gaz dans les ampoules des lampes, doivent être attribuées aux actions s'exerçant entre les électrodes et les espèces chimiques normales ou actives se trouvant dans la phase gazeuse.

Avec du charbon impur, on observe souvent dans l'arc des stries diversement colorées. Il est certain que celles-ci sont dues en partie aux spectres émis par les atomes ionisés (stripped) à des degrés différents par l'agitation thermique, dans les diverses zones de température, le degré d'ionisation dépendant de l'affinité des divers ions pour l'électron, conformément aux conditions découlant de l'isochore de réaction appliquée pour la première fois aux équilibres gazeux par Saha. Les stries sont dues aussi, en partie, comme l'a remarqué A. del Campo [1], aux oxydations et réductions qui se produisent en divers points de l'arc. On a des réductions au voisinage des électrodes, l'oxydation étant empêchée jusqu'à une certaine distance par le carbone gazeux et ses oxydes, tandis que plus loin il y a oxydation complète.

Dans le cas d'un gaz monoatomique et avec un arc de basse tension, il semble se produire une action ionisante cumulative [2] par chocs électroniques successifs. L'atome est d'abord amené à l'état excité, et l'ionisation complète résulte ensuite d'un autre choc électronique.

On a souvent suggéré que les équilibres qui s'établissent dans

---

[1] *Anal. Fis. Quim.*, 17, 1919, p. 247.

[2] COMPTON, *Phys. Rev.*, 15, 1920, p. 476; 20, 1922, p. 183.

l'arc sont purement thermiques. Le cas le plus fréquemment étudié est celui de la formation du bioxyde d'azote à partir de l'azote et de l'oxygène suivant la réaction

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO.$$

Le point de vue d'après lequel l'équilibre atteint dans l'arc est de nature purement thermique a été soutenu par Nernst (1), Jellineck (2), Muthman et Hofer, Le Blanc et Muranen (3), Grauet Russ (4), Foerster (5) et Lee, et Beyer (6). Brodie (7) a obtenu dans l'arc un rendement de 8 % de NO, thermodynamiquement équivalent à celui qui correspond à 2700° C. Haber et Kœnig (8) sont arrivés aux concentrations suivantes en opérant sous basse pression et avec un arc de haute tension refroidi par de l'eau :

Gaz.	Pression en mm. Hg.	Courant en milli-amp.	V en volts.	Débit en litres-heure.	NO en %.	Électrodes.
Air...	86	350	3.700	1,0	9,8	filament de Nernst
50 N^2.	103	360	4.800	0,8	14,4	»
18 » .	62	»	2.100	0,9	11,1	»
25 » .	99	320	4.600	0,75	12,8	»
NO...	100	»	»	1,0	14,5	»

Une concentration de 12,5 % est thermodynamiquement équivalente à celle qu'on aurait à la température de 4600° C. Cela rend extrêmement douteuse la conception purement thermique de l'équilibre, car il est peu probable que la température réellement atteinte puisse jamais dépasser 3000° C.; elle est plutôt voisine de 2500° C. La nécessité de modifier la conception thermique a été mise en relief par les recherches de Morden (9) et

(1) *Z. anorg. Ch.*, 49, 1906, p. 213; *Z. Elektroch.*, 12, 1906, p. 517.
(2) *Z. anorg. Ch.*, 49, 1906, p. 229.
(3) *Z. Elektroch.*, 13, 1907, p. 297
(4) *Ibid.*, 13, 1907, p. 345.
(5) *Ibid.*, 12, 1906, p. 536.
(6) *Ibid.*, 13, 1907, p. 297.
(7) *Ibid.*, 11, 1905, p. 752.
(8) *Ibid.*, 13, 1907, p. 725; 14, 1908, p. 689.
(9) *Trans. Amer. Electroch. Soc.*, 1908 et 1913.

de Holweck et Kœnig (1). En utilisant des arcs courts, jaillissant entre des électrodes refroidies par l'eau et en opérant sous des pressions de 300 à 800^{mm}, ces auteurs ont montré que pour un arc de longueur donnée, le rendement en bioxyde d'azote croît avec l'intensité du champ lorsqu'on évite toute augmentation notable de la température. Nous trouvons ici une preuve évidente de ce que le rendement en bioxyde d'azote résultant d'un équilibre thermique est plus faible que celui fourni par l'arc lui-même.

Briner et Durand (2) et Guye (3) ont cherché à surmonter cette difficulté liée aux rendements élevés, tout en maintenant la conception de l'équilibre thermique, en supposant que l'équilibre à envisager est non pas

(1) $$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO,$$

mais

(2) $$2N + O_2 \rightleftharpoons 2NO,$$

ou bien

$$N_2 + 2O \rightleftharpoons 2NO.$$

Il est clair cependant que cette hypothèse ne résout pas le problème, car si l'on remplace (1) par (2), l'équilibre est défini par la réaction

(3) $$2N \rightleftharpoons N_2$$

et si l'équilibre (1) conduisait à un rendement en bioxyde d'azote différent de celui résultant de la combinaison de (2) et (3), on pourrait concevoir un cycle produisant une quantité illimitée d'énergie. Nous devons conclure avec Haber (4) que les rendements élevés doivent être attribués à quelque processus électrique de l'arc. Cette manière de voir se trouve étayée par les travaux de Warburg et de Gunther-Schultze, relatifs à la synthèse du bioxyde d'azote dans la décharge silencieuse. Chapman et Goodman ont encore montré qu'il se forme du bioxyde d'azote lorsqu'on

(1) *Z. Elektroch.*, 16, 1901, p. 369 et 803.
(2) *J. Ch. phys.*, 1909, p. 71.
(3) *Bull. Soc. Chim. Paris*, 1904.
(4) *Z. Elektroch.*, 13, 1907, p. 775; 14, 1908, p. 689.

fait passer la décharge dans de l'azote sous faible pression, en utilisant un tube en silice imprégné d'oxygène.

Également dans le cas de la synthèse de l'ammoniaque, Deville [1] Maxted [2], Briner et Metteler [3], et Briner et Baerfuss [4], ont obtenu des rendements élevés par les procédés de l'étincelle et de l'arc. Hamburger [5], en opérant dans un tube en silice avec un arc sous faible pression (12^{mm}), a pu obtenir jusqu'à $0^g,109$ NH_3 par kilowatt-heure. On admet généralement que l'azote est activé plus difficilement que l'hydrogène, mais plus facilement que l'oxygène, et un grand nombre d'auteurs supposent que c'est la forme atomique qui constitue l'espèce active.

Cependant, à la lumière des résultats obtenus avec la décharge silencieuse, cette conclusion semble reposer sur une base assez fragile. Il est possible que les ions moléculaires prennent une part importante dans cette réaction. Remarquons que la formation de l'ammoniaque dans la flamme oxhydrique refroidie, observée par Tominaga [6], pourrait s'expliquer par des réactions du type :

$$(1) \qquad N_2 \rightarrow N_2^+, \qquad N_2^+ + 2H_2 \rightarrow H_2N_2^+H_2,$$

$$(2) \qquad O_2 \rightarrow O_2^-, \qquad O_2^- + 2H_2 \rightarrow H_2O_2^-H_2,$$

$$(3) \qquad H_2N_2^+H_2 + H_2O_2^-H_2 \rightarrow H_2O_2 + 2NH_3.$$

L'eau oxygénée est certainement le premier produit d'oxydation de l'hydrogène.

Quelques points intéressants sont à signaler au sujet de la décharge par étincelle. On suppose généralement que c'est l'énergie thermique de l'étincelle qui provoque l'inflammation des gaz ou qui effectue les réactions thermiques telles que $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$. Dans le cas de la décomposition de l'anhydride carbonique, Jolibois [7] a pu utiliser jusqu'à 20 pour 100 de l'énergie thermique disponible. Il est à remarquer, d'autre part, que déjà en 1817 [8]

---

(1) *C. R. Acad. Sc.*, 60, 1865, p. 317.
(2) *J. Chem. Soc.*, 113, 1918, p. 168 et 386; 115, 1919, p. 115
(3) *C. R. Acad. Sc.*, 144, 1907, p. 694.
(4) *Helv. Chim. Acta*, 2, 1919, p. 95.
(5) *Chem. Weekblad*, 15, 1918, p. 931.
(6) *Z. Elektroch.*, 30, 1924, p. 528.
(7) *C. R. Acad. Sc.*, 1926, p. 1821, 1026.
(8) *Phil. Trans.*

Davy a observé que de petites quantités d'éthylène empêchent l'inflammation d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène par des étincelles de faible intensité. On sait, grâce aux expériences de Thompson relatives à l'effet thermionique, que l'explosion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène se produit en même temps que l'émission thermionique intense émanant du filament chauffé. Il est dès lors fort possible que le pouvoir « anticatalytique » de l'éthylène doive être attribué plutôt à une modification de la décharge électronique, modification résultant de l'adsorption de ce gaz par les électrodes, qu'à son action « antioxygène » sur les peroxydes instables, comme cela a été admis par Moureu et Dufraisse (1).

L'oxygène actif. — Fischer et Hene (2) supposent que dans la synthèse par l'arc du bioxyde d'azote, il se produit une forme active de l'oxygène autre que l'ozone. Kœnig et Elod (3) ont observé, d'autre part, une faible luminescence retardée de l'oxygène ayant passé sous faible pression dans la décharge par étincelle. Ils indiquent, de plus, qu'on obtient du bioxyde d'azote en mélangeant de l'oxygène luminescent avec de l'azote actif, dont la nature sera discutée plus loin. Mais ni Lord Rayleigh, ni le Dr. Willey et l'auteur n'ont pu reproduire ce résultat, bien qu'il soit possible d'obtenir une luminescence retardée de l'oxygène.

L'azote actif. — La forme bien connue de l'azote luminescent produit dans l'azote par l'étincelle condensée, sous une pression de 1 à 10^{mm}, ou par des courants de Tesla, sous quelques dixièmes de millimètre, est actif au point de vue chimique. Sa nature est encore inconnue. L'analyse de son spectre de bandes (Birge) et le rayonnement émis lorsqu'il entre en contact avec un métal, le mercure par exemple, peuvent conduire à la conclusion que la luminescence est due à la recombinaison des atomes d'azote. Cette manière de voir est renforcée par les résultats de Angerer, Willey et Bonhœffer, d'après lesquels la disparition de l'azote

(1) *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1.
(2) *Ber.*, 45, 1912, p. 3652.
(3) *Ibid.*, 46, 1913, p. 2998; 47, p. 519.

actif suit la loi des réactions bimoléculaires. On peut toutefois opposer à cette conclusion la faible valeur de l'énergie, 2 volts seulement, trouvée par Willey et Rideal (1), et le fait que l'azote actif est incapable de décomposer les gaz dont l'incrément d'énergie critique est supérieur à 2,2 volts, H Cl, H_2O et CH_4 par exemple.

La relation entre la vitesse de destruction de l'azote actif et la pression du gaz n'a pas encore été établie d'une façon complète. D'après Bonhœffer, cette vitesse n'augmente pas avec la pression, contrairement à ce qui aurait lieu pour une réaction bimoléculaire simple telle que

$$N + N \rightarrow N_2 + h\nu.$$

L'union d'atomes en molécules homéopolaires n'est généralement pas accompagnée d'une émission d'énergie radiante, et par conséquent cette façon de représenter le mécanisme de la destruction de l'azote actif est quelque peu anormale. Saha et Sur concluent à ce que l'azote actif est constitué par des molécules métastables. Willey et Elterton, contrairement à Bonhœffer, trouvent que la vitesse de décomposition de la forme active dépend à un large degré de la pression de l'azote, et ils supposent que la vitesse de destruction est régie par l'expression

$$-\frac{dN}{dt} = k(N_a)^2(N_2)^3.$$

On a suggéré que l'azote actif contient deux constituants en équilibre :

$$N + N_2 \rightleftharpoons N_3$$

et que la luminescence est provoquée par des chocs de trois particules, par exemple :

$$2N_3 + N_2 \rightarrow 4N_2 + h\nu.$$

On invoque à l'appui de cette hypothèse le fait qu'en chauffant le tube dans lequel passe l'azote actif, on observe sur un parcours de quelques centimètres la disparition de la luminescence, mais que celle-ci reprend ensuite avec une intensité normale. On peut interpréter ce fait en supposant que l'oxygène libérée en petite

(1) *J. Chem. Soc.*, 82, 1926, p. 1804 et 1927, p. 669, 901.

quantité par le chauffage du tube détruit les molécules complexes N_3, mais qu'il est sans action sur les atomes d'azote qui continuent à produire la forme chemiluminescente N_2.

Laboratoire de Chimie physique,
Cambridge (Angleterre),
le 1er décembre 1927.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. RIDEAL.

M. Rideal. — Je me bornerai à développer quelques points de mon Rapport qui me paraissent se prêter le mieux à la discussion.

Tandis que les décharges par étincelles et par arc sont accompagnées d'effets thermiques et photochimiques qui rendent très difficile l'interprétation des résultats, il me semble que la décharge électronique obscure constitue, au contraire, un moyen précieux pour étudier les réactions provoquées par le passage du courant, car si l'on utilise un émetteur thermionique dégageant facilement des électrons (cathode de Wehnelt), on peut opérer à basse température. De plus, la méthode des potentiels croissants, combinée avec l'analyse spectroscopique et chimique, permet de déterminer la nature des particules réagissantes et des produits formés. Remarquons que cette identification est impossible dans l'étude des réactions provoquées par les particules α.

Le dispositif expérimental employé dans ces recherches consiste en un triode de construction spéciale. On utilise deux types de grilles : soit une hélice, soit un tube perforé de petits trous.

L'hélice produit un courant abondant d'électrons, mais ceux-ci ont des vitesses très variables. Le second type de grille donne, au contraire, peu d'électrons, mais leur vitesse est pratiquement uniforme. On emploiera donc le premier dispositif dans les expériences préliminaires destinées à déterminer l'ordre de grandeur des voltages nécessaires, et le second dans les mesures définitives.

Les réactions les plus importantes qui ont été étudiées par cette méthode sont les suivantes :

1. $$2CO \rightarrow C + CO_2.$$
2. $$CO + H_2 \rightarrow H_2CO \rightarrow (H_2CO)n.$$

Si l'on trace le graphique donnant la variation de la vitesse de réaction en fonction du voltage, on obtient une courbe présentant des brisures aux points correspondant à 14,3, 19,5 et 29 volts. Le point 14,3 volts indique la formation d'ions positifs CO^+.

Lorsqu'on arrive à 19,3 volts, on voit apparaître un spectre de bandes révélant l'existence d'ions excités $CO^{+\prime}$. La réactivité chimique de ces ions excités est plus grande que celle des ions ordinaires, ce qui s'explique le plus simplement, me semble-t-il, en admettant que $CO^{+\prime}$ possède un électron déplacé, circulant sur une orbite déformée dont l'aire est environ sept fois plus grande que celle de l'orbite normale. Enfin, lorsqu'on atteint une trentaine de volts, on a la dissociation de l'hydrogène avec production d'ions positifs pouvant réagir facilement avec l'oxyde de carbone.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que des réactions se produisant entièrement en phase gazeuse. Dans certains cas interviennent également des réactions hétérogènes. Ainsi, en l'absence de grandes surfaces métalliques, il ne se forme pas d'ammoniaque dans un mélange d'hydrogène atomique et d'azote. C'est probablement à ces phénomènes catalytiques qu'il faut attribuer les contradictions que l'on rencontre dans les publications relatives au sujet qui nous occupe. Je remarquerai encore que l'étude de la variation de la vitesse de réaction avec la pression conduit à une courbe permettant de calculer que la durée de vie moyenne d'une molécule excitée est supérieure à 10^{-7} ou 10^{-8} seconde, ce qui est la durée de vie moyenne des ions.

Je crois qu'il serait très intéressant d'étudier d'autres réactions se produisant dans la décharge obscure, en particulier celles entre l'hydrogène et les halogènes. En effet, on peut obtenir par cette voie des rendements suffisants pour pouvoir soumettre les produits formés non seulement à l'analyse spectroscopique, mais aussi à l'analyse chimique. La méthode ne présente d'ailleurs aucune difficulté expérimentale sérieuse.

M. Briner. — Nous avons été introduits de façon fort instructive, par le Rapport de M. Rideal et ses indications complémentaires, dans un domaine particulièrement complexe et difficile de la Chimie, celui de l'action chimique des décharges électriques. C'est justement en raison de sa complexité et de sa difficulté que ce sujet peut bénéficier largement des échanges d'idées qui se produisent dans les Conseils de Chimie Solvay.

Puisque M. Rideal nous a fait l'honneur de mentionner les

travaux faits à Genève sur cette question, je demande la permission de présenter quelques remarques.

Tout d'abord, je tiens à déclarer mon complet accord avec M. Rideal sur le point suivant : les actions purement thermiques ne peuvent produire à elles seules les phénomènes chimiques engendrés par les décharges électriques. Je crois d'ailleurs que cela est admis par tout le monde aujourd'hui.

Je voudrais rappeler brièvement comment nous avons été amenés à compléter et à améliorer quelque peu, je pense, le mécanisme thermique invoqué pour expliquer ces phénomènes.

Dans les travaux que nous avons faits en collaboration avec MM. Mettler et Durand sur la fixation de l'azote sous forme d'oxyde et d'ammoniac, nous avons été frappés par certaines analogies, notamment par le fait que les deux composés s'obtiennent avec des concentrations et des rendements voisins. Or, l'oxyde d'azote est un corps endothermique (au sens ordinaire du mot tout au moins), tandis que l'ammoniac est exothermique. Pour expliquer malgré cela l'analogie que je viens de signaler, nous avons fait l'hypothèse, un peu simpliste il est vrai mais parlant bien à l'esprit, que ces deux composés se forment tous les deux à partir des atomes, c'est-à-dire par des processus fortement exothermiques.

Pour expliquer le mécanisme des phénomènes, il suffit dès lors de se rappeler qu'un système gazeux parcouru par la décharge électrique n'est pas thermiquement homogène, mais qu'il est constitué par toute une série de zones de températures différentes, et doit donc se comporter en somme comme un système chaud-froid. Supposons, pour simplifier, que ces zones de température soient réduites à deux, l'une au centre, là où jaillissent les décharges par étincelles ou par arc et où règnent des températures assez élevées pour dissocier les molécules N_2, O_2 et H_2, l'autre comprenant le reste de l'enceinte.

Les atomes formés dans la première zone se recombineront en molécules N_2, O_2, H_2 et aussi, occasionnellement, en molécules NO (dans le cas du système $N_2 — O_2$) ou en molécules NH_3 (dans le cas du système $H_2 — N_2$). Toutes ces espèces moléculaires se formeront par des réactions fortement exothermiques, diffuseront dans toute l'enceinte et seront soustraites aux influences

destructives en arrivant dans les régions suffisamment froides. On ne se trouvera donc pas en présence d'un état d'équilibre véritable mais d'un équilibre statistique, et la concentration de l'oxyde d'azote ou de l'ammoniac sera conditionnée, dans une certaine mesure, par la distribution des zones de température dans le système.

On pourra ainsi obtenir, dans certaines régions de l'enceinte, des concentrations moyennes d'ammoniac de quelques pour cent, alors que la concentration serait nulle si tout le système était à la température de la zone centrale. On sait, en effet, qu'au-dessus de 1000° l'équilibre correspond à une teneur en ammoniac à peu près nulle. De même pour l'oxyde d'azote, on peut concevoir que sa concentration moyenne dans l'enceinte soit supérieure à la concentration d'équilibre correspondant à la température de la région centrale très chaude. Ces considérations me paraissent répondre à l'objection soulevée par M. Rideal à la page 28 de son Rapport. A l'époque, notre explication a eu l'agrément de notre regretté collègue et maître, M. le professeur Ph.-A. Guye, qui l'a développée dans la partie consacrée à l'acide nitrique de l'Ouvrage *Principes et Applications de l'Électrochimie*, écrit en collaboration avec M. Dony-Hénault et M. Gall.

Permettez-moi d'ajouter ici à ce sujet qu'il ne faut pas compter obtenir pour l'oxyde d'azote, et d'une façon générale pour les composés endothermiques, des concentrations de plus en plus élevées en chauffant de plus en plus un système dont la température resterait uniforme dans toutes ses parties. C'est à tort qu'on l'a cru, pour l'oxyde d'azote par exemple, en se basant sur l'extrapolation des concentrations d'équilibre trouvées pour ce composé par Nernst et ses élèves. En effet, NO se forme et se décompose thermiquement par plusieurs processus; celui considéré dans les extrapolations en question est le suivant :

$$(1) \qquad N_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO,$$

régi par les équations

$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}, \qquad \frac{d\,\mathrm{Log}\,K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2},$$

où Q est la chaleur de la réaction $N_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO + Q\,(-43200^{cal})$.

D'après ces relations, on pourrait s'attendre à un accroissement continu de la concentration du bioxyde d'azote avec la température croissante, et certains auteurs (Haber et König) ont indiqué qu'on atteindrait 25 pour 100 de NO aux températures de l'ordre de 9000°. Or, au-dessus de 2000° commence, comme nous l'avons fait observer (1), la dissociation des molécules d'azote et d'oxygène en atomes, et l'on devra tenir compte des processus de formation et de destruction du bioxyde d'azote faisant intervenir les atomes d'oxygène et d'azote, par exemple suivant la réaction

$$(2) \qquad N + O \rightleftharpoons NO,$$

justiciable des relations

$$K' = \frac{[NO]}{[N][O]}, \qquad \frac{d \operatorname{Log} K'}{dT} = -\frac{Q'}{RT^2},$$

où Q' est la chaleur de la réaction

$$N + O \rightarrow NO + Q'.$$

Nous avons calculé à l'époque pour Q' la valeur approximative de 160 000^{cal}. Une estimation plus précise (2), faite récemment sur la base des potentiels d'ionisation, a conduit au chiffre 175 000. Il suffit de confronter ces valeurs avec la chaleur de formation négative ($Q = -43\,200^{cal}$) du bioxyde d'azote à partir des molécules N_2 et O_2 pour se rendre compte du fait que la dissociation de ces molécules en atomes va bouleverser complètement les phénomènes aux températures de plus en plus élevées.

Dès lors, la formation et la destruction du bioxyde d'azote s'effectuera de plus en plus suivant l'équation (2), et l'on comprend facilement que la concentration du NO doive diminuer à partir d'un certain moment lorsqu'on élève la température. Il suffit de considérer le système à une température assez haute pour que les molécules O_2 et N_2 soient entièrement dissociées : la réaction (1) n'interviendra plus, et la formation du NO ne se fera qu'à partir

(1) E. Briner, *J. Ch. phys.*, 12, 1914, p. 109 et 13, 1915, p. 465.
(2) Hogness et Lunn, *Phys. Rev.*, 30, 1927, p. 26.

des atomes O et N, suivant le processus (2) fortement exothermique; la concentration du NO devra donc diminuer rapidement avec la température croissante. En résumé, la concentration du bioxyde d'azote passera par un maximum à une certaine température, et cela se produira pour tous les composés dits endothermiques (qui ne sont d'ailleurs considérés comme tels que parce qu'on envisage leur formation à partir des molécules). Il est à remarquer, d'autre part, que les concentrations réalisées au maximum seront bien inférieures à celles que font prévoir les extrapolations auxquelles nous avons fait allusion. La concentration d'un composé endothermique que l'on peut atteindre dans un système thermiquement homogène porté à des températures croissantes, est donc toujours limitée; mais avec un système chaud-froid on est moins exposé à ces limitations, pour la raison indiquée plus haut.

Il y a encore d'autres phénomènes qui nous ont convaincus, depuis nos premiers travaux, que les actions thermiques ne pouvaient rendre compte à elles seules des synthèses effectuées par la décharge électrique, même lorsqu'elle agit sous forme d'arc. Ce sont, notamment, les pressions optima pour lesquelles les rendements ou les concentrations passent par des maxima. Ainsi, nous avons observé un optimum de ce genre vers 100^{mm} Hg dans la formation de l'ammoniac par la décharge électrique. M. Haber et ses collaborateurs ont pareillement enregistré des concentrations maxima allant jusqu'à 14,5 pour 100 de NO, aux pressions de 100^{mm} Hg environ.

Or, l'existence de ces pressions optima est difficilement conciliable avec les phénomènes thermiques, même si l'on fait intervenir les atomes. Au contraire, dans le passage de l'électricité au travers des gaz et dans les phénomènes d'ionisation en général, des pressions optima se manifestent d'une manière bien marquée.

On doit considérer aussi le fait que des rendements maxima ne se produisent pas toujours pour les mélanges renfermant les constituants dans les proportions suivant lesquelles ils réagissent. Si M. Haber et ses élèves ont obtenu les plus fortes concentrations d'oxyde d'azote avec le mélange équimoléculaire d'azote et d'oxygène, nous avons reconnu, par contre, avec M. Baerfuss, que dans un système azote-hydrogène soumis à l'arc jaillissant

entre électrodes de platine, le rendement maximum en ammoniac s'obtient, sous 100^{mm} Hg, pour un mélange renfermant 5 volumes d'azote pour 1 volume d'hydrogène, tandis que la synthèse chimique exige 1 volume d'azote pour 3 volumes d'hydrogène.

Enfin, ce qui est tout à fait péremptoire, on est parvenu à synthétiser l'ammoniac par des chocs électroniques, c'est-à-dire par voie purement électrique. M. Rideal a signalé toute une série de travaux à ce sujet, en particulier les siens propres. Nous relèverons, parmi ces travaux, ceux de MM. Storch et Olsen, qui ont constaté par la méthode des chocs électroniques une influence favorable de l'azotation, ce qui est à rapprocher des rendements optima que nous avons obtenus dans les recherches citées plus haut. Tout récemment, MM. Schwab et Lœb ont réussi à synthétiser pareillement l'oxyde d'azote, par la même méthode des chocs électroniques.

A la suite de ces constatations, nous avons été amenés à développer dès 1914 [1] la thèse suivant laquelle les actions chimiques exercées par les décharges électriques ont une triple origine : thermique, électronique et photochimique. Il est clair que dans ces actions chimiques interviendront aussi les formes actives des éléments dont il est question dans le rapport de M. Mund.

Je voudrais dire quelques mots en terminant de la possibilité d'améliorer les rendements énergétiques des synthèses chimiques réalisées au moyen des décharges électriques.

Jusqu'à présent, et c'est un des grands reproches adressés à cette méthode de synthèse, les rendements énergétiques ont été considérés comme très mauvais. Dans la fixation de l'azote par le procédé à l'arc, l'énergie utilisée à la formation de l'oxyde d'azote ne représente guère que 3 pour 100 de l'énergie dépensée. Mais je citerai le cas de l'ozone qui réhabilite, dans une certaine mesure, l'action synthétique des décharges électriques contre la mauvaise presse qu'elle a eue jusqu'ici. Dans les recherches que nous avons faites en 1917-1918, en collaboration avec M. Pinkus, en associant à des réductions de pression convenables des températures suffisamment basses, de façon à soustraire les molécules d'ozone aux actions destructives, nous sommes parvenus à porter

(1) E. Briner, *J. Ch. phys.*, 14, 1914, p. 526.

le rendement à 130^{g} d'ozone par kilovolt-ampère-heure, au lieu des 30 ou 40^{g} qu'on obtient dans les conditions ordinaires. Dans des recherches récentes, faites en collaboration avec M. Susz, nous avons encore dépassé le rendement précédent et atteint 170^{g} au kilovolt-ampère-heure.

Nous avons employé le terme « kilovolt-ampère-heure » parce que dans les recherches du genre qui nous occupe, on mesure l'intensité i du courant traversant l'effluveur et la différence de potentiel e aux bornes de l'instrument, et l'on rapporte généralement les quantités d'ozone formé au produit ie. Mais lorsqu'il s'agit d'un courant alternatif, on sait que la puissance P réellement consommée n'est qu'une fraction de ce produit et s'exprime par la relation

$$P = ei\cos\varphi,$$

où $\cos\varphi$ est le « facteur de puissance » et où l'angle φ représente la différence de phase entre le courant et la tension. Or, dans un travail que nous avons effectué dernièrement avec MM. Boissonas et Susz, nous avons reconnu par des mesures calorimétriques directes (1) effectuées jusqu'à la température de -40^{0}, que ce coefficient de puissance est généralement inférieur à 0,3 (2). Si ce coefficient se maintient à cet ordre de grandeur aux températures inférieures, il faudrait donc tripler les rendements indiqués plus haut pour rapporter les quantités d'ozone formé à l'énergie réellement consommée dans l'effluveur, exprimée en kilowatt-heure. On arriverait ainsi à des valeurs de l'ordre de 500^{g} d'ozone au kilowatt-heure, correspondant à 30 pour 100 du rendement théorique qui est de 1500^{g} au kilowatt-heure. Le rendement énergétique dans ce cas ne serait donc pas si mauvais qu'on le croyait.

En résumé, je pense que par des recherches du genre de celles dont M. Rideal nous a donné un aperçu, et par d'autres encore,

(1) La méthode calorimétrique a été utilisée auparavant par plusieurs expérimentateurs, notamment par v. Wartenberg et Treppenhauer (*Z. f. Elektroch.*, 31, 1925, p. 625) qui, faisant varier la pression et non la température, ont trouvé pour $\cos\varphi$ des valeurs allant de 0,25 à 0,38.

(2) Des mesures de $\cos\varphi$ sur de plus grands intervalles de température et de pression sont actuellement en voie d'exécution aux laboratoires de Chimie théorique et technique de l'Université de Genève.

notre connaissance du mécanisme de l'action des décharges électriques ira en s'améliorant, ce qui sera tout profit pour la Science et ses applications.

M. Rideal. — Le fait que l'on obtient les meilleurs rendements en ammoniac avec un mélange contenant 5 molécules d'azote pour 1 molécule d'hydrogène s'explique peut-être par la différence des potentiels critiques. Si l'on calcule par la théorie cinétique les probabilités des chocs électroniques efficaces contre une molécule N_2 et une molécule H_2, on trouve que ces probabilités sont justement dans le rapport 1 : 5. En effet, les potentiels critiques sont respectivement :

$$30 \text{ volts pour } N_2 \rightarrow N^+,$$
$$13 \text{ volts pour } H_2 \rightarrow H^+.$$

Si les probabilités d'ionisation des molécules H_2 et N_2 sont données par la loi de Boltzmann, on a le rapport

$$e^{-\frac{30}{13}} = e^{-2,3} = \frac{1}{5} \text{ environ.}$$

M. Briner. — Je ne crois pas que cette interprétation soit suffisante, car pour obtenir le rendement optimum en ammoniac, il faut réaliser les trois conditions : 1° une concentration optima de l'azote; 2° une pression optima; 3° des électrodes en platine.

M. Mund. — Ainsi que M. Rideal vient de nous le montrer de la manière la plus convaincante, la méthode des électrons accélérés, combinée aux données de la spectrographie, est capable de fournir sur le mécanisme intime des effets chimiques des décharges des renseignements que l'on chercherait vainement à obtenir en étudiant l'action soit de l'effluve, soit de l'arc, soit des particules α. Je voudrais cependant faire observer que, dans ce dernier domaine, on a déjà obtenu quelques indications assez précises sur le rendement des actions chimiques provoquées par les ions. Il existe une série de réactions pour lesquelles le rapport M : I du nombre de molécules transformées chimiquement au nombre d'ions produits est exactement connu, et ce rapport présente parfois des valeurs constantes et suggestives au point de vue du

mécanisme de la réaction. On peut espérer que les perfectionnements de la technique expérimentale conduiront à donner à la méthode des électrons accélérés le même caractère quantitatif.

En ce qui concerne le calcul d'orientation par lequel M. Rideal arrive à l'évaluation de la grandeur des ions complexes (clusters) qui se forment en phase gazeuse, je ferai observer que ce calcul ne tient compte que de la polarité induite des molécules. Dans une conférence à la Société Chimique de Belgique, en février 1927, j'ai moi-même indiqué un calcul analogue basé sur le moment permanent des molécules. Dans le cas de l'acétylène, qui a été examiné dans le Rapport de M. Rideal, il convient de tenir compte à la fois de l'attraction résultant de la polarité induite et de la polarité permanente, puisque ce gaz possède un moment permanent d'environ $0{,}2.10^{-18}$. Les deux effets étant du même ordre de grandeur et devant d'ailleurs s'ajouter, il est clair que la concordance numérique entre le résultat du calcul de M. Rideal et le résultat des mesures de Mund et Koch (répétées et confirmées par Lind) ne saurait avoir de signification bien précise.

Cette conclusion est d'ailleurs confirmée par l'ensemble des valeurs obtenues jusqu'ici pour le rapport M : I dans différentes réactions. D'une part, le moment permanent et la polarité induite conduiraient à des grandeurs d'ions complexes correspondant à l'association d'une dizaine ou d'une vingtaine de molécules au moins; d'autre part, le nombre de molécules qui réagissent par ion formé est souvent beaucoup plus petit. On peut en conclure que les molécules contenues dans l'ion complexes sont loin d'entrer toutes en réaction, en sorte que dans le cas de l'acétylène le nombre de 20 molécules par paire d'ions ne doit être considéré que comme assignant une limite inférieure à la grandeur de l'ion complexe.

Je voudrais, pour terminer, demander à M. Rideal si ses recherches permettent de répondre à la question suivante : Si de nombreuses molécules se réunissent autour d'un ion, on peut se demander si ces molécules pourront réagir entre elles seulement au moment de la neutralisation de la charge (par recombinaison avec un électron ou un ion de signe contraire), ou si, au contraire, la réaction en question est possible avant la neutralisation (cette neutralisation, en dispersant le « cluster », mettant fin à toute réaction ultérieure). La première de ces alternatives a été exclu-

sivement envisagée par Lind, la seconde a été considérée comme possible par moi-même. On pourrait objecter à cette dernière manière de voir qu'elle exigerait que la vitesse de réaction fût proportionnelle à chaque instant au nombre d'ions présents dans le gaz, et non pas, comme l'expérience l'a montré dans plusieurs cas, au nombre de paires d'ions formées par unité de temps. Cette objection tomberait toutefois si les recombinaisons en l'absence d'un champ électrique se produisaient surtout entre ions engendrés par la même particule α, car dans ce cas l'effet chimique resterait proportionnel à l'intensité d'irradiation. Il m'intéresserait beaucoup de savoir si les recherches de M. Rideal sont de nature à ajouter quelque élément nouveau à la discussion de ce problème.

M. Rideal. — On peut déterminer le rapport du nombre des molécules transformées au nombre d'électrons traversant le tube de décharge. Dans les conditions les meilleures, on voit se vérifier la loi de Faraday, un électron correspondant à une molécule ayant réagi. C'est notamment le cas de la formation de l'ammoniac. Mais on obtient le plus souvent des rendements chimiques notablement plus faibles que ne le ferait prévoir la loi de Faraday. Dans le cas de la formation de CO_2 à partir de CO, par exemple, le rendement n'est que de 10 pour 100 environ, peut-être même de 1 pour 100 seulement si l'on tient compte de la formation des clusters.

On a essayé d'obtenir dans la décharge obscure des rendements supérieurs à ceux prévus par la loi de Faraday, ce qui aurait démontré l'existence de clusters dans le gaz réagissant. On n'a enregistré jusqu'ici dans cette voie aucun résultat positif, ce qui tient sans doute au fait que l'on a travaillé à des températures trop élevées et avec des pressions trop faibles.

M. Donnan. — Au cours des sept dernières années, nous avons fait à l'*University College* de Londres un certain nombre de recherches sur les actions chimiques des décharges silencieuses, et nous avons proposé une théorie de ces actions. Les phénomènes étant souvent très compliqués, je crois avec M. Rideal que le seul moyen permettant de poursuivre cette étude est la méthode de Franck.

Je voudrais maintenant faire quelques remarques relatives au Rapport de M. Rideal.

1° M. Paneth a montré, il est vrai, qu'on obtient des traces d'hydrogène sulfuré par passage de l'effluve dans de l'hydrogène, et que cela était dû probablement à des traces de soufre contenu dans les parois en verre de l'effluveur. Si cet auteur n'a pas réussi à constater la formation d'hydrogène actif, c'est, je pense, parce qu'il a travaillé à des pressions gazeuses trop élevées. Elliott a montré, en effet, dans mon laboratoire, que l'hydrogène actif se forme seulement à des pressions inférieures à 5^{cm} environ.

2° M. Rideal semble d'avis que l'équation de la page 17, à supposer qu'elle soit valable, ne s'applique qu'à l'hydrogène; or, elle est tout à fait générale. Le fait que Paneth n'a pas réussi à obtenir de l'hydrogène actif n'infirme nullement la théorie, mais indique seulement que les chocs efficaces étaient peu fréquents dans les expériences de cet auteur.

Il est intéressant de remarquer que notre théorie conduit à une expression de même forme que l'équation empirique de Kirkby citée par M. Rideal. Ceci semble indiquer que dans les expériences de Kirkby la transformation initiale consistait dans la formation de molécules ou d'atomes actifs, probablement d'hydrogène, suivie d'une réaction beaucoup plus rapide conduisant à l'eau.

3° En discutant les réactions : $CO + H_2O$ et $CO_2 + H_2$, M. Rideal a oublié de dire que les auteurs qu'il cite comme ayant obtenu de la formaldéhyde et de l'acide formique ont utilisé des décharges de basse fréquence (comme celle d'une bobine d'induction). Lunt a travaillé, au contraire, avec des fréquences de 1 à 5.10^7 périodes, et ses résultats constituent le seul exemple connu de l'influence de la fréquence sur la nature de la réaction produite dans l'effluveur.

4° Je remarquerai enfin que M. Rideal n'a pas mentionné les recherches de Joshi, faites dans mon laboratoire, relatives à la décomposition du protoxyde d'azote N_2O dans la décharge silencieuse. Les résultats obtenus indiquent que la vitesse de décomposition est celle prévue par la théorie à laquelle nous avons fait allusion.

M. Berthoud. — Je me permettrai une simple question concernant l'existence de la forme triatomique de l'hydrogène. M. Rideal a signalé les résultats négatifs de Paneth qui a cherché en vain à préparer cette forme active, et M. Donnan vient de suggérer une cause possible de cet insuccès. Dans un travail paru récemment, Smallwood et Urey n'ont pas réussi non plus à obtenir la modification active H_3, et ils estiment avec Paneth que les résultats contraires d'autres expérimentateurs sont illusoires et dus au fait qu'on n'a pas pris toutes les précautions nécessaires pour éviter les causes d'erreurs, et notamment les impuretés dans les gaz sur lesquels les expériences ont été faites.

D'autre part, M. Rideal mentionne les molécules neutres H_3 parmi les espèces dont l'existence a été mise en évidence dans l'hydrogène soumis aux décharges obscures. Il m'intéresserait de savoir si M. Rideal envisage réellement l'existence de ces molécules comme démontrée.

M. Rideal. — Seuls les ions H_3^+ ont une existence certaine. Celle des molécules neutres H_3 n'est pas prouvée; il est possible qu'elles apparaissent transitoirement et que leur durée de vie soit extrêmement brève.

M. Dony-Hénault. — A la fin de cet intéressant débat théorique, je voudrais profiter de la compétence spéciale de nos collègues pour discuter brièvement le problème expérimental de l'effluve électrique comme agent de synthèses chimiques.

En ce laboratoire même où vous siégez, nous avons poursuivi sans interruption de 1902 à 1904, à la demande d'Ernest Solvay, des recherches sur ce terrain difficile, et nous avons conclu à cette époque à l'infériorité de l'effluve comme agent synthétique des réactions organiques.

La raison peut-être principale de cette infériorité — mais il y en a d'autres [1] — est que l'effluve peut donner généralement plusieurs réactions qui se superposent, comme c'est le cas, par exemple, pour le système $CO + H_2$. Cela est dû à l'hété-

[1] Dony-Hénault, Gall et Guye, *Principes et applications de l'Électrochimie*, Paris, 1914, p. 566.

rogénéité physique de la zone effluvée, et il est aussi difficile de privilégier l'une de ces réactions que de reproduire d'une expérience à l'autre les mêmes rendements. Notre collègue Briner nous annonce une reviviscence de la synthèse par l'effluve, et nous ne pouvons que nous en réjouir. Mais dans le cas de l'ozone dont il a parlé en particulier, la possibilité d'une autre réaction que $3\,O_2 \rightarrow 2\,O_3$ n'existe précisément pas (abstraction faite de la formation hypothétique de O_4).

Ce que j'ai lu dans les beaux Rapports de MM. Rideal et Mund et ce que j'ai entendu au cours de la discussion, en particulier l'intervention de M. Briner, m'incite à poser la question suivante :

Puisque, d'une part, le refroidissement de certaines zones de l'effluveur peut soustraire les produits instables à la décomposition, comme cela a été démontré notamment par les expériences de Briner sur l'ozone; puisque, d'autre part, les actions catalytiques des surfaces interviennent dans les réactions en question, ne peut-on pas imaginer, comme disposition expérimentale nouvelle digne d'être étudiée de près, l'emploi dans la zone effluvée de corps solides non conducteurs, à grand pouvoir adsorbant, par exemple le silicagel qui possède ce pouvoir au plus haut degré ?

Il y a trois ans, j'ai commencé des expériences dans cette voie, mais je n'ai pas eu le loisir de les poursuivre. Je me suis assuré qu'une mince couche de silicagel granuleux recouvrant le pôle inférieur d'un dispositif de décharge par étincelles empêche la production de cette forme de décharge et que l'effluve seul peut traverser la couche en question. On peut donc admettre que l'effluve circule *autour des grains*, et comme le pouvoir adsorbant de ceux-ci s'exerce énergiquement selon les lois ordinaires, les molécules engendrées doivent pouvoir s'y réfugier très rapidement. L'action de la couche de silicagel serait à ce point de vue tout à fait comparable à une condensation par réfrigération très énergique, par l'air liquide par exemple.

Il semble donc, à première vue, que l'on puisse obtenir par ce moyen un rendement plus favorable de certains produits et même un classement sélectif des molécules engendrées par la décharge. On entrevoit ainsi la possibilité de faire circuler en chute libre ou réglée des grains de silicagel à travers une zone effluvée,

pendant un temps convenable, de façon à enlever immédiatement un des produits formés dans l'effluveur. Quant au pouvoir catalytique, il ne paraît pas douteux que pour les synthèses n'engendrant point de substances conductrices, on pourrait le faire varier dans une large mesure en modifiant le silicagel lui-même, par exemple en lui faisant absorber des vapeurs condensables. Au surplus, on pourrait peut-être utiliser d'autres substances pulvérulantes et non conductrices. J'aurais l'intention de reprendre à nouveau ces expériences si les objections de mes collègues — que je recueillerai avec autant de reconnaissance que des suggestions nouvelles — ne m'en détournent pas.

Puis-je encore demander à M. Rideal si l'intéressant dispositif à filament, servant à mesurer les potentiels d'accélération, fournit des courbes se reproduisant avec une entière régularité dans plusieurs expériences successives ?

M. Rideal. — Les résultats sont reproductibles à 0,2 volt près.

M. Briner. — Un effluveur contenant des substances isolantes telle que la porcelaine a déjà été breveté, je crois, en vue de la synthèse de l'ammoniac. L'idée si ingénieuse de M. le professeur Dony ne devrait certainement pas être abandonnée, et de nouvelles recherches dans cette voie seraient très souhaitables.

LES

FORMES ACTIVES DES ÉLÉMENTS

PAR M. W. MUND

INTRODUCTION.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est peut-être difficile de définir avec précision la notion de forme active d'un corps simple. On sait, depuis longtemps, que certains éléments présentent plusieurs états allotropiques plus ou moins stables, doués de réactivités chimiques différentes. Grande dans le cas du phosphore et de l'oxygène, la différence d'activité entre les variétés allotropiques devient petite dans le cas du carbone. Pour faire brûler celui-ci dans l'oxygène, soit comme graphite, soit comme diamant, il faut des températures dont l'écart ne dépasse pas 100° C.

Ces formes actives, assez stables pour avoir pu être depuis longtemps isolées et étudiées d'une manière très complète, constituent l'un des termes extrêmes d'une série continue. L'autre extrême est représenté par certains états si peu durables que leur observation directe est rendue impossible, états dont l'existence ne peut cependant être mise en doute si l'on admet les théories modernes concernant l'origine des spectres et le mécanisme intime des réactions chimiques. En effet, chaque longueur d'onde émise ou absorbée révèle une transformation brusque subie par un certain nombre d'atomes ou de molécules. Cette transformation s'accompagne d'une perte ou d'un gain d'énergie, W, lié à la longueur d'onde λ par la relation

$$W = \frac{hc}{\lambda}.$$

en désignant par c la vitesse de la lumière, et par h la constante de Planck ($6{,}55 \times 10^{-27}$ erg-sec).

Étant bien entendu que W n'est pas une simple variation de l'énergie cinétique de translation, on se trouve amené à cette conclusion que, pour chaque atome et pour chaque molécule, il existe, à côté d'un état normal d'énergie W_0 un nombre très grand peut-être, mais cependant fini d'états d'énergie différente. La molécule et l'atome ne peuvent céder ou recevoir de l'énergie (autre que l'énergie cinétique de translation) que par quantités égales à la différence d'énergie entre deux des états possibles. Ces derniers, à l'exception de l'état normal, sont généralement très instables. Le plus souvent, leur durée moyenne d'existence est de l'ordre du cent millionième de seconde. Les propriétés chimiques des molécules considérées dans un autre état que leur état normal, ne peuvent, pour cette raison, être étudiées expérimentalement, sauf dans certains cas très particuliers. Néanmoins, tout porte à croire que ces propriétés sont différentes de celles de la molécule normale, laquelle serait même le plus souvent incapable de participer comme telle à aucune réaction chimique.

En effet, étant donné un mélange de deux gaz a et b susceptibles de donner lieu à une réaction bimoléculaire, la théorie cinétique permet de calculer le nombre de chocs par seconde qui se produisent entre molécules a et b. Ce nombre est, en général, beaucoup plus grand que celui des molécules chimiquement transformées. Il peut se calculer de la manière suivante : Supposons qu'une molécule a traverse avec la vitesse u un cube dont l'arête a une longueur de 1^{cm}. Si la direction de translation de a est normale à une paire de faces, le temps pendant lequel la molécule séjourne dans le cube est de $\frac{1}{u}$. Si σ_a et σ_b sont les diamètres des molécules a et b, tout se passe comme si la molécule a étant réduite à un point, chaque molécule b se présentait comme un disque circulaire de surface $\pi\sigma^2$ en désignant par σ un diamètre moléculaire moyen $\frac{\sigma_a + \sigma_b}{2}$. Puisque chaque centimètre cube renferme un certain nombre C_b de molécules b que nous supposerons immobiles, la surface totale barrée par l'ensemble de ces molécules b sera de $C_b\,\pi\sigma^2$ alors que la section du cube dont la molécule a est supposée ne pas sortir, n'est que de 1^{cm}. En parcou-

rant une distance de 1^{cm}, la molécule a a donc $C_b \pi\sigma^2$ plus de chances de rencontrer une molécule b que de ne pas en rencontrer.

En d'autres mots, en traversant le cube, elle fera en moyenne $C_b \pi\sigma^2$ rencontres. Si chaque centimètre cube renferme, non pas une, mais C_a molécules a de vitesse u, le nombre de collisions entre molécules d'espèces différentes y sera de $C_a C_b \pi\sigma^2$ pendant chaque intervalle de temps $\frac{1}{u}$ et $C_a C_b \pi\sigma^2 u$ pendant chaque seconde. Un calcul plus exact faisant intervenir la loi de distribution des vitesses de Maxwell conduirait à la valeur $\frac{4}{3} C_a C_b \pi\sigma^2 \bar{u}$, en désignant par $\bar{u}$ la vitesse quadratique moyenne.

Celle-ci s'exprime par la relation bien connue

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

où M est la masse moléculaire. Nous sommes ainsi amenés à représenter par

$$\frac{4}{3} \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{3R}{M}} \sqrt{T}\, C_a C_b,$$

le nombre des collisions (ab) par centimètre cube et par seconde.

Le nombre de molécules a qui se transforment chimiquement par centimètre cube et par seconde, est la vitesse de réaction exprimée par $-\frac{dC_a}{dt}$. On aura, en désignant par k_0 la constante

$$\frac{4}{3} \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{3R}{M}}$$

et en introduisant un coefficient α généralement très petit et fort sensible aux variations de température

$$-\frac{dC_a}{dt} = \alpha k_0 \sqrt{T}\, C_a C_b.$$

Le produit $k_0 \alpha \sqrt{T}$ n'est autre, comme on voit, que le coefficient k de Guldberg et Waage dans l'équation

$$-\frac{dC_a}{dt} = k C_a C_b.$$

Or, suivant une loi expérimentale établie par Arrhénius, les

variations de k en fonction de la température peuvent souvent s'exprimer par une équation de la forme

$$\ln k = B - \frac{A}{RT},$$

c'est-à-dire

$$k = e^{-\frac{A}{RT}} e^{B} = \alpha \sqrt{T} k_0.$$

Cette relation peut être considérée comme résultant de l'intégration de l'équation différentielle

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2},$$

analogue à l'équation de l'isochore de réaction de Van't Hoff.

Ce résultat suggère l'idée de considérer la constante de vitesse k comme une constante d'équilibre et la constante A comme une énergie de transformation moléculaire. C'est par cette voie qu'on se trouve amené à la notion aujourd'hui classique, introduite par Arrhénius, de formes moléculaires chimiquement actives. Tout d'abord, si le gaz renferme deux espèces moléculaires différentes a et b, nous poserons

$$k = e^{B} k_a k_b$$

et

$$A = A_a + A_b.$$

Cela revient à considérer l'équation différentielle précédente comme résultant de l'addition membre à membre des trois équations

$$\frac{d \ln k_a}{dT} = \frac{A_a}{RT^2}, \qquad \frac{d \ln k_b}{dT} = \frac{A_b}{RT^2} \qquad \text{et} \qquad \frac{d \ln e^{B}}{dT} = 0.$$

Envisageons la première d'entre elles. La constante k_a est le rapport de la concentration des molécules a' actives, à la concentration des molécules a ordinaires. Ce rapport est très petit. Les molécules a' ne diffèrent des molécules a que par un supplément d'énergie (cinétique ou interne) égal à A_a. Si l'on admet que seules les molécules actives des deux espèces sont susceptibles de réagir au moment d'une collision et que la probabilité pour qu'à ce moment elles réagissent en effet, s'exprime par un coefficient

stérique β indépendant de la température, on obtient l'égalité

$$x = \beta k_a k_b,$$

d'où l'on déduit, en tenant compte des égalités précédentes

$$x = \beta k e^{-B} = \beta e^{-\frac{A}{RT}},$$

$$\sqrt{T}\, k_0 = \frac{e^B}{\beta}.$$

Cette dernière relation nous montre que la théorie de l'équilibre tautomérique entre formes moléculaires actives et inertes ne se concilie pas rigoureusement avec l'égalité empirique

$$\ln k = B - \frac{A}{RT}.$$

En effet, nous sommes conduits à égaler e^B à $\beta k_0 \sqrt{T}$, c'est-à-dire à une grandeur proportionnelle à la racine carrée de la température. Cependant, il est permis de ne pas tenir compte de cette contradiction étant donné que les variations de k avec la température sont incomparablement plus rapides que les variations de $\beta k_0 \sqrt{T}$, en sorte qu'au point de vue pratique, cette dernière grandeur peut, en effet, se remplacer par une constante.

Il est intéressant de noter que l'énergie d'activation A d'une réaction, moins l'énergie d'activation A′ de la réaction inverse, n'est autre chose que la chaleur absorbée dans la première des réactions considérées. Cela résulte directement de la comparaison de l'équation d'Arrhénius avec l'équation de Van't Hoff. Si $K = \frac{k}{k'}$ il faut que l'on ait $\Delta U = A - A'$.

Entre les deux cas extrêmes que représentent d'une part les éléments à variétés allotropiques très stables, d'autre part les états d'activation hypothétiques de très courte durée, s'intercale une série de faits relatifs principalement à l'hydrogène et à l'azote. Ces éléments peuvent être amenés par des méthodes diverses en de certains états caractérisés par une grande réactivité chimique et par une stabilité relative. Beaucoup moins stables que, par exemple, l'ozone, ces formes actives présentent une durée d'existence assez grande à côté de la durée ordinaire des états d'activation réactionnelle. A cause des rapports qu'elles

pourraient néanmoins présenter avec ces derniers, leur étude expérimentale, rendue possible par leur apparition un peu moins éphémère, offre actuellement un grand intérêt théorique. C'est là, si je ne me trompe, la raison qui a fait inscrire cette question au programme du présent Conseil de Chimie.

PREMIÈRE PARTIE.

L'HYDROGÈNE ACTIF.

I. — Méthodes d'obtention.

La variété des conditions dans lesquelles l'activation de l'hydrogène a pu être observée n'a rien de surprenant. Tout d'abord, il est presque certain qu'il existe plusieurs formes d'hydrogène actif aussi distinctes que le seraient des atomes isolés et des molécules triatomiques. Ensuite, il est fort compréhensible que chacune de ces formes, qu'elle soit de nature mono- ou triatomique, puisse être produite par des voies différentes. Il suffit de songer à la multiplicité des méthodes qui permettent d'ozoniser l'oxygène. Afin de ne pas préjuger de la question délicate qui, dans chaque cas, se pose quant à la nature des produits obtenus, et que nous examinerons plus loin, nous ne pouvons ici classer les méthodes d'activation en nous plaçant à ce point de vue. Nous serons ainsi forcés de confondre dans une même catégorie des expériences dont le résultat nullement douteux est la simple dissociation de la molécule d'hydrogène et des expériences qui, dans l'opinion de leurs auteurs, suggèrent l'existence d'une molécule d'hydrogène analogue à l'ozone.

Le moyen le plus fréquemment employé pour activer l'hydrogène est de faire passer dans ce gaz une décharge électrique dans des conditions variant largement d'un expérimentateur à l'autre.

Les premiers essais basés sur l'application de cette méthode sont dus à A. de Hemptinne (1). Cet auteur envoyait un courant d'hydrogène sous pression atmosphérique dans l'espace annulaire d'une épaisseur de $0^{cm},3$ compris entre deux tubes de verre

concentriques et sillonné par des effluves énergiques. Au sortir de cet effluveur, après un trajet de quelques centimètres, le gaz barbotait dans différents réactifs destinés à mettre en évidence les propriétés spéciales qu'il pouvait avoir acquises. Avec l'acide oléique, une diminution de l'indice d'iode fut constatée, une solution de $Fe\,Cl_3$ et une solution de $KMn\,O_4$ furent réduites. Toutefois, les expériences ultérieures du même auteur montrèrent que ces effets étaient dus, au moins en grande partie, à la présence de traces d'oxygène et à la formation d'eau oxygénée dans l'effluve. En opérant avec de l'hydrogène parfaitement sec et pur, aucun effet de réduction ne fut plus obtenu.

Plus récemment, cependant, Wendt et Landauer (2) ont réussi à activer par l'effluve à la pression atmosphérique de l'hydrogène parfaitement pur. Celui-ci traverse un tube en pyrex dans l'axe duquel se trouve tendu un fil de platine relié à une des bornes d'un transformateur statique. La tension appliquée était de 22 000 V. L'activation se révèle par le fait que l'hydrogène, au sortir du tube, se combine appréciablement au soufre dès la température ordinaire.

Les mêmes auteurs ont observé des effets analogues en faisant passer, comme l'avait fait de Hemptinne, de l'hydrogène dans un effluveur de Berthelot et en le traitant par des décharges de haute fréquence produites au moyen d'un montage de Tesla.

Venkataramaiah (3) décrit l'activation obtenue à l'aide d'un arc de haute tension produit dans l'hydrogène par une bobine d'induction et jaillissant entre électrodes d'argent distantes de $1^{cm},2$.

Les meilleurs rendements ont été obtenus lorsque la décharge électrique traversait l'hydrogène sous pression considérablement réduite. Wendt et Landauer ont employé des pressions d'hydrogène de 2 à 8^{cm} de Hg dans un tube de Geissler actionné par environ 2000 V.

Les pressions choisies par Wood (4) et par Bonhoeffer (5) sont comprises entre 0,01 et $0^{cm},1$. Dans le but de diminuer le spectre secondaire et le spectre continu qui, dans l'examen spectroscopique d'un tube de Geissler ordinaire renfermant de l'hydrogène, masquent les lignes de la série de Balmer au delà de la douzième, Wood avait imaginé de se servir d'un tube fort long deux fois

recourbé. Dans le tronçon central de ce tube, c'est-à-dire à grande distance des électrodes, lesquelles étaient logées dans les renflements terminaux, la série de Balmer put en effet être suivie jusqu'à la vingtième ligne, les spectres secondaire et continu se trouvant, dans les circonstances les plus favorables, réduits au $\frac{1}{10}$ de leur intensité habituelle. Les spectres de lignes étant suivant l'opinion universellement admise, émis par les atomes isolés, alors que les spectres des bandes et les spectres continus sont dus aux molécules, il était naturel de voir dans le renforcement de la série de Balmer accompagné d'un affaiblissement des spectres moléculaires, l'indice d'une dissociation notable de l'hydrogène. Cet état de dissociation avancée, assez précaire, ne s'établit d'ailleurs qu'en l'absence de catalyseurs capables de provoquer une recombinaison rapide des atomes séparés par la décharge. Dans un tube de Geissler ordinaire, les électrodes métalliques jouant ce rôle de catalyseur empêcheraient la disparition du spectre secondaire. Ces intéressantes expériences de Wood sur lesquelles nous aurons à revenir, concernent la question de l'hydrogène actif en ce que Wood lui-même a pu voir se produire accidentellement certains effets chimiques auxquels l'hydrogène ne donne pas lieu dans son état habituel. Ainsi, une petite quantité d'oxyde d'étain provenant d'un peu de cire à cacheter introduite par hasard dans le tube, était partiellement réduite en métal. Grâce au tube de Wood Bonhoeffer a pu se livrer récemment à une étude systématique des propriétés curieuses de l'hydrogène activé par cette méthode.

L'activation par l'effluve, par l'arc et par la décharge traversant le gaz sous pression réduite, étant sans doute provoquée par le choc électronique, il s'imposait de rechercher, à l'aide d'une technique semblable à celle introduite par Franck et Hertz, quelle énergie cinétique un électron doit posséder pour pouvoir activer une molécule d'hydrogène. C'est dans cette voie que se sont orientés plusieurs travaux récents. Certains d'entre eux, toutefois, ne seront pas mentionnés ici parce qu'ils ne comportent pas la constatation directe d'un état d'activité chimique anormale, ou parce qu'ils ne concernent que le mélange de l'hydrogène avec un autre gaz. Dans ce dernier cas, rien ne prouve que les états d'activation provoqués ont une stabilité plus grande que celle des états anormaux de très courte durée. Hughes (6) a fait pénétrer des

électrons, accélérés par des voltages croissants, dans de l'hydrogène très raréfié. Celui-ci était contenu dans une ampoule communiquant avec une jauge de Mac Léod et avec un tube en U plongé dans l'air liquide. A la température de ce dernier, les formes chimiquement actives de l'hydrogène se condensent, ainsi que nous verrons plus loin. Cette condensation révélée par une diminution de la pression mesurée à la jauge commence à partir d'un potentiel accélérateur d'environ 13 volts. La vitesse à laquelle le gaz disparaît augmente à partir de ce seuil et atteint un maximum vers 70 volts. De 150 à 300 volts, une légère diminution de la vitesse de condensation peut être constatée. On sait qu'un électron (dont la charge est de $4{,}78.10^{-10}$ u. e. s.) parcourant dans un champ une distance à laquelle correspond une différence de potentiel de 1 volt, subit un accroissement d'énergie cinétique exprimé en ergs par

$$W = \frac{4{,}78.10^{-10}}{300} = 1{,}59\ .10^{-12},$$

et en petites calories par

$$W = \frac{1{,}59.12^{-12}}{4{,}185.10^{7}} = 3{,}804.10^{-20}.$$

Dès lors, si 13 volts sont nécessaires pour produire l'activation d'une molécule, l'énergie d'activation d'une molécule-gramme est de

$$13 \times 3{,}804.10^{-20} \times 6{,}06.10^{23} = 13 \times 23\,052 = 299\,676^{cal}.$$

Tout récemment, Glockler Baxter et Dalton (7), étudiant à leur tour l'action d'électrons accélérés sur l'hydrogène, constatent qu'une activation, révélée par la réduction à froid du Cu O, se produit dès le potentiel de 11,6 volts qui est un potentiel de résonance de l'hydrogène.

Il est fort remarquable que l'énergie d'activation par choc électronique la plus faible que ces expériences aient révélée, à savoir

$$11{,}6 \times 23\,000 = 267\,000 \text{ cal. par mol.-gr.},$$

dépasse en tout cas de beaucoup l'énergie requise pour dissocier la molécule de H_2 en atomes.

Cette énergie, ainsi qu'il résulte de plusieurs méthodes de calcul

que nous aurons à exposer plus loin, est de l'ordre de grandeur de 100 000[cal], correspondant à environ 4 volts. Présentée sous la forme de force vive d'un électron heurtant la molécule, cette énergie n'est pas acceptée par cette dernière. Ainsi qu'il résulte, d'ailleurs, des expériences bien connues de Franck, un électron accéléré par 4 volts et rencontrant une molécule de H_2, rebondit suivant les lois du choc élastique. Il semblerait, d'après cela, qu'il fût permis de distinguer comme étant en quelque sorte d'espèces différentes, l'énergie électronique et l'énegie vibratoire d'une molécule. La première dépend des orbites quantifiées sur lesquelles gravitent les électrons de la molécule. Elle varie sous le choc d'un électron accéléré venant du dehors si la force vive de celui-ci atteint ou dépasse la variation d'énergie correspondant au transport d'un électron de la molécule sur une autre orbite quantifiée. La seconde, à laquelle se rattacherait l'énergie avec laquelle les atomes sont liés entre eux au sein de la molécule pourrait être indifférente à l'apport d'une quantité d'énergie supérieure à la grandeur d'une de ses variations possibles, lorsque cet apport d'énergie affecte la forme de force vive électronique. Cela étant, on comprend tout l'intérêt suscité par l'expérience suivante de Franck et Cario (8).

Rappelons que la vapeur de mercure présente un potentiel critique à 4,9 volts. Celui-ci, reconnu comme potentiel de résonance, correspond, en vertu de la relation

$$\lambda = \frac{hc}{W} = \frac{hc}{Ve} = \frac{12\,345}{V},$$

à la longueur d'onde 2536,7 U. A. Exposé seul à un rayonnement ultraviolet comprenant cette longueur d'onde, l'hydrogène ne présente pas trace d'activation. (Il en est de même pour d'autres régions de l'ultraviolet, et non seulement pour celles que l'hydrogène n'absorbe pas, mais aussi, d'après les essais de Wendt et Landauer, pour la région de Schuman.) Au contraire, lorsqu'on incorpore à l'hydrogène une faible proportion de vapeur de mercure, et qu'on expose ce mélange à l'action de rayons de la longueur d'onde de 2536,7 U. A., on constate que l'hydrogène atteignant par diffusion les oxydes de cuivre et de tungstène les réduit dès la température ordinaire.

On observe, d'autre part, que, mêlée à l'hydrogène, la vapeur de Hg, tout en continuant à absorber la raie $\lambda = 2536{,}7$, ne donne plus lieu, comme à l'état pur, au phénomène de résonance, c'est-à-dire ne réémet pas la raie absorbée.

C'est ce que Cario et Franck expliquent en admettant (en harmonie avec la théorie des chocs de deuxième espèce de Klein et Rosseland) que l'énergie (4,9 volts) reçue par l'atome de Hg lors de l'absorption de la raie $\lambda = 2536{,}7$, et réémise sous forme d'énergie rayonnante, lorsque la vapeur de mercure est pure, est retenue assez longtemps (environ 10^{-7} sec selon Wien) par l'atome de Hg, pour que dans un mélange de Hg et de H_2, une collision avec une molécule de H_2 ait beaucoup de chances de survenir avant la réémission. Dans cette éventualité, une partie (environ 4 volts) de l'énergie que l'atome de Hg est susceptible d'abandonner, se transporte sur la molécule de H_2 et en provoque la dissociation en atomes. L'activité chimique de ces derniers se manifeste par la réduction des oxydes de Cu et de Wo.

L'expérience de Franck et Cario a été complétée par Compton et Duffendack (9). Ces auteurs ont étudié (par la réduction du Cu O) la dissociation subie dans les arcs de bas voltage par l'hydrogène pur et par l'hydrogène renfermant de la vapeur de mercure. Dans le second cas, la vitesse de réduction observée lorsque la tension de l'arc n'était que de 5 volts dépassait environ dix fois la vitesse maxima observée dans le premier cas où la réduction ne devenait sensible qu'au delà de 13 volts.

Il existe bien d'autres exemples où la vapeur de Hg joue le rôle de transmetteur d'énergie. Olson et Meyers (10) ont montré que l'éthylène se polymérise sous l'action de la raie $\lambda = 2536{,}7$ lorsqu'il contient de la vapeur de Hg. De même, un mélange des vapeurs de mercure et de thallium, exposé par Franck et Cario dans un tube de quartz à l'action de la raie $\lambda = 2537$, a donné les raies de longueurs d'onde 3776, 3519, 3382, 3281, faisant partie du spectre du Tl. Ces raies, que la vapeur de Tl seule ne réémet pas par résonance, doivent être ici excitées par l'intermédiaire des atomes de mercure. Leur énergie est, en effet, inférieure à l'énergie que l'atome de Hg peut céder après avoir absorbé la raie $\lambda = 2536{,}7$.

Quoiqu'il en soit de l'interprétation détaillée qui convienne

aux expériences de Cario et Franck, et de Compton et Duffendack, il semble certain que la présence de mercure permet d'activer l'hydrogène soit par l'énergie d'une longueur d'onde que le H_2 pur refuse d'absorber, soit par une énergie électronique voisine de 5 volts et, par conséquent, notablement plus petite que la plus petite des énergies électroniques dont l'absorption directe par le H_2 pur a été constatée par Hughes et par Glockler, Baxter et Dalton.

A l'activation par les électrons se rattache celle que plusieurs auteurs ont obtenue par l'action des particules α. Dans les expériences d'un grand nombre d'auteurs (11) (Ramsay, Usher, Lind, Newmann, Mund), les gaz avec lesquels l'hydrogène agit sont soumis au rayonnement α en même temps que l'hydrogène; il en est de même des corps solides étudiés par Newmann (12). Rien ne démontre donc, dans ces cas, l'intervention d'une forme active de stabilité exceptionnelle. Du reste, les interprétations de l'action chimique des particules α proposées par Lind et par Mund, ne font pas appel à l'intervention d'une telle forme. L'existence de celle-ci résulterait cependant expérimentalement d'un travail de Duane et Wendt (13). Ces auteurs conduisirent de l'hydrogène très pur dans une ampoule au centre de laquelle se trouvait installée une petite sphère contenant une quantité de radon d'environ 0,05 curie. Les parois de cette petite sphère étaient assez minces pour laisser sortir les particules α émises par le radon et par ses produits de désintégration. Au sortir de l'ampoule, l'hydrogène passait sur du soufre solide et ensuite sur du papier imprégné d'une solution de $Pb\,(C_2\,H_3\,O_2)^2$ dont le noircissement indiquait la présence de $H_2\,S$.

Faut-il aussi considérer comme une activation d'un gaz une simple élévation de sa température? Du fait que l'hydrogène ordinaire donne lieu, lorsqu'on le chauffe, aux réductions d'oxydes que l'on considère comme caractéristiques des formes actives, on doit, en tout cas, conclure qu'un accroissement de l'énergie cinétique que les molécules apportent aux collisions, produit en définitive les mêmes effets que le choc d'électrons accélérés ou la rencontre d'atomes de Hg en état d'excitation. Toutefois, nous nous bornerons dans l'étude de l'activation thermique aux expériences dont il semble résulter qu'avant de donner lieu aux réactions

servant de critérium d'activation, les molécules ont séjourné pendant un temps plus ou moins long en des états (tels que l'état de dissociation) caractérisés par un accroissement de leur énergie autre que cinétique. A ce propos, il convient de mentionner surtout les études de Langmuir (14) sur les phénomènes observés dans l'hydrogène en contact avec un fil de tungstène porté à haute température. Comme nous aurons à y revenir, il suffira de noter, pour le moment, que lorsqu'on chauffe dans de l'hydrogène sous très faible pression (0,0001 à 0^{cm}, 002) un fil de tungstène à 1300° abs., la pression diminue lentement. Une partie du gaz se fixe sur les parois du récipient et peut être condensée dans un tube en U immergé dans l'air liquide. L'état d'activation chimique de cette forme condensable se traduit par sa réaction avec le O_2 et avec le P en présence desquels il se forme (en dehors de l'action directe du filament chauffé) de l'eau et de la phosphine. Lorsqu'on retire de l'air liquide le tube contenant le produit de condensation, celui-ci repasse à l'état gazeux et ne peut plus être recondensé ensuite. L'analyse prouve que ce gaz non recondensable n'est autre que de l'hydrogène ordinaire.

Dans certaines expériences de Venkataramaiah, il semble s'agir également d'une activation plutôt thermique. L'hydrogène était amené au voisinage d'un arc à haute température jaillissant entre électrodes d'argent sous une tension de 220 volts avec une intensité de 6 ampères.

A côté des méthodes qui viennent d'être passées en revue et dont le caractère respectivement électrique, photocatalytique ou thermique ne paraît guère douteux, il convient de signaler une série de travaux qui nous montrent l'activation de l'hydrogène comme accompagnant certaines réactions chimiques par voie humide ou par voie sèche et certains processus d'adsorption. Ces modes d'activation rappellent parfois d'une manière frappante les diverses conditions bien connues de formation de l'ozone.

L'explosion de l'hydrogène avec une quantité stœchiométriquement insuffisante d'oxygène, de même que la combustion continue de l'oxygène dans l'hydrogène, ou encore la combustion d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène à la surface du platine donnent lieu, selon Venkataramaiah, à une forme active de

l'hydrogène se combinant à froid au soufre. Cette même forme a été obtenue par le même auteur en chauffant ou traitant par l'eau l'hydrure de sodium.

Depuis longtemps, on connaît l'activité particulière de l'hydrogène « naissant », communément attribuée à l'état atomique. Dès 1854, une série d'études avait été publiée par Osann (15) sur les propriétés réductrices exceptionnelles de l'hydrogène produit par l'électrolyse d'une solution diluée de H_2SO_4. Les résultats de ces travaux ont été contestés par Lowenthal (16) qui attribuait ces propriétés à la présence de SO_2, mais les observations de Magnus (17) vinrent corroborer celles d'Osann. Après avoir constaté l'activation de l'hydrogène par la décharge électrique et par les particules α, Wendt et Landauer ont essayé, mais sans succès, d'obtenir de l'hydrogène actif par l'action du H Cl sur le Zn, par l'électrolyse de K OH, par l'action de l'eau sur l'amalgame de Na. D'autre part, Venkataramaiah a constaté l'activation de l'hydrogène se dégageant à travers une électrode criblée ou diffusant à travers une électrode en fer dans l'électrolyse d'une solution diluée de H_2SO_4. Dans le premier cas, ils ont noté la formation de NH_3 en mêlant un courant d'azote au courant d'hydrogène, dans le second la formation de H_2S en faisant passer l'hydrogène sur du S. Ces résultats concordent avec ceux de Grubb (17) qui a électrolysé H_2SO_4 et KOH en employant des densités de courant beaucoup plus fortes que celles utilisées par Wendt et Landauer. Grubb signale aussi la formation d'hydrogène capable de se combiner avec l'azote, lorsqu'on verse du H Cl ou du H_2SO_4 sur du magnésium suspendu de manière à n'être, à aucun moment, immergé et à permettre un dégagement gazeux extrêmement rapide.

Il reste à mentionner un travail de P. Anderson (19) qui a vu le Cu O se réduire à basse température sous l'action de H_2 qui venait de passer sur de l'asbeste platiné ou palladié. Peu de temps après, Mitchell et Marshall (20) ont toutefois montré que cette expérience ne réussit qu'en présence de traces d'oxygène. Cette activation hétérogène est à rapprocher des expériences de Paneth et Peter (21). Ils ont activé l'hydrogène en le faisant passer à une pression de $0^{cm},1$ à 1^{cm} sur le filament d'une lampe de Nernst,

ou encore en l'aspirant à travers les parois d'un tube de palladium chauffé à 800°. Dans cette dernière opération, la pression du gaz à l'extérieur du tube était la pression atmosphérique, à l'intérieur elle variait de 0,0001 à 10^{cm}.

II. — Propriétés et nature des formes actives de l'hydrogène.

A. — L'hydrogène atomique de Langmuir.

Les effets décrits plus haut, observés par Langmuir, lorsque l'on chauffe dans l'hydrogène raréfié un fil de tungstène, sont à rapprocher d'autres phénomènes découverts par le même auteur. Lorsqu'un fil tendu au sein d'un gaz et parcouru par un courant, atteint une température stationnaire, la chaleur joule que ce fil dégage par seconde s'écoule au fur et à mesure vers les parois de l'ampoule en traversant le gaz.

Analysons le mécanisme de sa propagation. Soient a le rayon du fil, b celui de l'ampoule supposée cylindrique, et soit λ le libre parcours moléculaire moyen pour la température et la pression considérées. Appelons C une surface cylindrique menée autour de l'axe du fil avec un rayon $a + \lambda$. Soient T_c la température du gaz en C, T_2 la température du fil, T_1 celle de la paroi de l'ampoule. De C jusqu'à la paroi, la chaleur se propage suivant les lois classiques de la conduction thermique. Soit W_c la chaleur dégagée par seconde et par centimètre de filament, et soit k le coefficient de conductibilité thermique du gaz. Désignant par r la distance à l'axe du filament, nous aurons par définition de k, en notant que $2\pi r$ est la surface de 1^{cm} du fil,

$$W_c = -k\frac{dT}{dr}2\pi r,$$

$$W_c\int_{a+\lambda}^{b}\frac{dr}{r} = -2\pi\int_{T_c}^{T_1} k\,dT,$$

$$W_c = 2\pi \ln\frac{a+\lambda}{b}\int_{T_1}^{T_c} k\,dT,$$

c'est-à-dire

$$W_c = S(\varphi_c - \varphi_1), \qquad (1)$$

en posant

$$S = 2\pi \ln \frac{a+\lambda}{b},$$

$$\varphi = \int_0^T k\,dT = f(T).$$

Dans le cas de l'azote et de la vapeur de mercure, l'équation (I) s'est trouvée confirmée pour des températures du filament atteignant 3500° abs. Le calcul de T_c en fonction de T_1 et de T_2 s'effectue en se basant sur les considérations suivantes. La théorie cinétique permet de calculer la masse de gaz m exprimée en grammes qui rencontre par seconde l'unité de surface du filament. Cette masse est de

$$(II) \qquad m = p\sqrt{\frac{M}{2\pi RT_c}}.$$

Les molécules qui la constituent proviennent en moyenne de la surface cylindrique C, par définition de celle-ci. Se trouvant à leur point de départ à la température T_c, elles devraient, semble-t-il, en rebondissant à la surface du fil, revenir en C avec une énergie cinétique moyenne correspondant à la température T_2. Langmuir suppose, à la suite de Schmolukowski et de Knudsen, qu'en fait tout se passe comme si une fraction seulement que nous appellerons α se mettait, en touchant le filament, en équilibre thermique avec celui-ci. Dans cette hypothèse, la quantité de chaleur enlevée par seconde à chaque centimètre de fil sera

$$(III) \qquad W_c = 2\pi a C_v \alpha (T_2 - T_c) m,$$

où C_v est la chaleur spécifique du gaz exprimée en joules. En vertu de (II), l'équation (III) peut aussi s'écrire

$$(IV) \qquad W_c = 2\pi a C_v \alpha (T_2 - T_c) p\sqrt{\frac{M}{2\pi RT_c}}.$$

Cette relation permet de calculer T_c en fonction de W_c, T_2 et p, qui sont donnés par l'expérience, à condition toutefois de connaître α. Langmuir a constaté qu'il est possible de choisir α de telle sorte que les équations (I) et (IV) soient simultanément satisfaites.

L'équation (I) peut donc être considérée comme vérifiée pour

l'azote et le mercure jusqu'à 3500°. Elle l'est de même pour l'hydrogène tant que la température du fil ne dépasse pas 2100° abs. Au delà de cette limite, les chaleurs W observées s'écartent de plus en plus des chaleurs W_c calculées par l'équation (I), et finissent vers 3500° par les dépasser de plusieurs fois leur grandeur. Ce fait semble s'interpréter naturellement en admettant qu'au contact du filament chauffé, les molécules d'hydrogène subissent une dissociation en atomes accompagnée d'une absorption de chaleur de q joules. Les atomes ainsi formés diffusent dans le gaz avoisinant où leur recombinaison finira par restituer la chaleur q. La diffusion des atomes d'hydrogène à travers une surface cylindrique de rayon r équivaut ainsi à un transport de chaleur (sous forme latente d'énergie de dissociation) que l'on pourra exprimer par

$$W_d = - q D \frac{d\gamma}{dr} 2\pi r,$$

en désignant par D le coefficient de diffusion, par γ la concentration en atomes d'hydrogène. L'équation précédente peut se mettre sous la forme

$$W_d = 2\pi \ln \frac{a+\lambda}{b} q \int_0^{\gamma_c} D \, d\gamma,$$

en supposant qu'à la distance b du fil la concentration γ est nulle, et en désignant par γ_c la concentration en C. Le coefficient de diffusion D étant considéré comme constant, nous aurons

$$(V) \qquad W_d = 2\pi \ln \frac{a+\lambda}{b} q D \gamma_c = S D q \gamma_c.$$

L'hypothèse faite par Langmuir consiste à poser

$$(VI) \qquad W = W_c + W_d.$$

Par cette hypothèse, la quantité d'énergie W_d transportée par seconde et par centimètre de fil, en raison de la diffusion des produits de dissociation, se trouve déterminée comme excès de la chaleur observée W sur la chaleur W_c calculée à partir d'observations relatives à un domaine de température où aucune dissociation n'intervient. Il serait un peu long de suivre les raisonnements ingénieux par lesquels Langmuir parvient, connaissant les

valeurs de W_d pour un certain nombre de températures, à établir la courbe de la constante de dissociation K en fonction de la température. Les principales hypothèses auxiliaires auxquelles l'auteur fait appel se rattachent à sa théorie bien connue du mécanisme de l'adsorption d'un gaz par une surface solide. L'application de l'équation de l'isochore de réaction de Van't Hoff fournit enfin l'énergie de dissociation q comme coefficient angulaire de la droite représentant les valeurs de $\ln K$ en fonction de $\frac{1}{RT}$.

A la température de 3000° abs., la chaleur de formation à volume constant d'une molécule-gramme de H_2 à partir des atomes, est trouvée égale à 84 000^{cal}. Voici quelques valeurs calculées pour la constante $K = \frac{p_1^2}{p_2}$ où p_1 et p_2 désignent les pressions partielles de H et de H_2 en millimètre de Hg. Dans le même tableau, x représente le degré de dissociation $\sqrt{\frac{K}{4P + K}}$ pour la pression indiquée en tête de la colonne :

T.	K.	x (P = 760).	x (P = 1).
abs.			
1200.....	$0{,}023.10^{-6}$	0,000 001	0,000 025
1800.....	0,000 66	0,000 465	0,012 65
2400.....	0,36	0,010 9	0,288
3000.....	16,2	0,069 5	0,887
4000.....	710,0	0,61	0,998

Un travail de Edgar (22) basé sur le calcul des entropies de l'hydrogène atomique et moléculaire, tendrait à montrer que les valeurs de K calculées par Langmuir seraient notablement trop petites aux températures élevées. Ainsi, à 2500° abs., Langmuir indique K = 0,78 alors que Edgar trouve K = 10,72. Cette dernière valeur de K ne serait atteinte, selon Langmuir, qu'au voisinage de 2900°. Duffendack et Saha aboutissent à des valeurs de K encore plus élevées.

Quoiqu'il en soit du degré d'exactitude que peuvent revendiquer les chiffres donnés par Langmuir, on doit estimer que la possibilité d'exprimer très fidèlement un matériel très étendu par des formules basées sur l'hypothèse de la dissociation de l'hydrogène en atomes, constitue une preuve de la réalité de cette dissociation. Il est donc naturel d'attribuer aux atomes H les propriétés

chimiques spéciales observées, notamment la combinaison à l'oxygène et au phosphore dès la température ordinaire. Il importe de noter, à ce propos, que Langmuir n'a pas constaté la formation du NH_3 en introduisant du N_2 dans l'ampoule renfermant l'hydrogène dissocié.

La chaleur de formation de la molécule H_2 a été étudiée par un grand nombre d'auteurs dont il serait trop long d'analyser les travaux d'une manière détaillée.

Isnardi (23), en se basant sur le théorème de Nernst, trouve une valeur comprise entre 96 000 et 102 000^{cal}. Wohl (24) a étudié la dissociation thermique de H_2 par la méthode des explosions et conclut que la chaleur de formation est comprise entre 75 000 et 105 000^{cal}.

D'autre part, la chaleur de formation trouvée par Langmuir est remarquablement confirmée par les considérations suivantes dues à Franck, Knipping et Kruger (25). Ces auteurs ont constaté que la molécule d'hydrogène présente deux potentiels d'ionisation différents, l'un à 17,1 volts, l'autre à 30,6 volts. Ils interprètent le premier comme provoquant la dissociation de la molécule avec ionisation d'un seul des atomes, et le second comme provoquant la dissociation en deux atomes ionisés. Soit V_i le voltage requis pour ioniser un atome H et soit V_d le voltage de dissociation de la molécule. On aurait ainsi le système d'équations

$$17,1 = V_i + V_d,$$
$$30,6 = 2V_i + V_d,$$

d'où l'on tire

$$V_i = 13,5, \qquad V_d = 3,6.$$

Cette interprétation devient fort vraisemblable du fait que le chiffre de 13,5 ainsi trouvé comme potentiel d'ionisation de l'atome de H est celui que la théorie et l'expérience directe fournissent d'une manière très concordante. La théorie de Bohr relative à l'atome de H exige que le potentiel d'ionisation se rattache à la limite de la série spectrale de Lyman par la relation

$$V_i = \frac{\lambda_\infty}{12\,345}.$$

En posant

$$\lambda_\infty = 912 \text{ U. A.},$$

on trouve, en effet,

$$V_i = 13,5\,V.$$

D'autre part, Olmstead et Compton (26) ont réussi à mesurer directement les potentiels critiques de l'hydrogène atomique obtenu en chauffant de l'hydrogène à 2500° abs. dans un four de tungstène. Ils ont trouvé des potentiels de résonance à 10,15, 12,05, 12,07, 13,00, 13,17 et 13,27 et un potentiel d'ionisation à 13,54. Ainsi, non seulement l'interprétation que Franck, Knipping et Kruger donnent aux potentiels d'ionisation observés pour la molécule de H_2 semble justifiée, mais en outre la valeur $V_d = 3,6$ doit être tenue pour exacte. Or, 3,6 volts correspondent à 83000^{cal}; la concordance avec le chiffre de Langmuir est donc excellente. De même Franck, Kruger et Knipping ont observé à 13,6 volts un potentiel critique de la molécule de H_2. Ce potentiel, qui n'est pas un potentiel d'ionisation, est interprété comme provoquant la dissociation de la molécule avec excitation (sans dissociation) d'un des atomes. La première raie de la série de Lyman concordant avec le premier des potentiels de résonance observés par Compton et Olmstead indique comme possible une énergie d'excitation de l'atome de H de 10,15 volts. On obtient ainsi

$$V_d = 13,60 - 10,15 = 3,45,$$

c'est-à-dire une énergie de dissociation de la molécule d'environ 80 000^{cal}.

Un travail récent de Bodenstein et Jung (27) aboutit à la conclusion que l'énergie de dissociation de H_2 doit être assez notablement supérieure à la valeur qui vient d'être indiquée. Comme ce travail soulève, en outre, une question fort importante concernant le mécanisme des réactions auxquelles donne lieu l'hydrogène atomique, il ne sera pas hors propos d'en donner un aperçu détaillé. La réaction du brome avec l'hydrogène se produit en plusieurs étapes :

(I) $\quad Br_2 \rightarrow 2Br,$

(II) $\quad Br + H_2 \rightarrow HBr + H,$

(III) $\quad H + Br_2 \rightarrow HBr + Br,$

(IV) $\quad H + HBr \rightarrow H_2 + Br,$

(V) $\quad 2Br \rightarrow Br_2.$

A l'exception de (II), toutes ces réactions ont de grandes constantes de vitesses. On peut donc prévoir que les produits de (II) seront transformés au fur et à mesure de leur apparition en sorte qu'au bout de très peu de temps, leur concentration dans le système atteint un état stationnaire dont la condition s'exprime par

$$V_2 = V_3 + V_4.$$

Comme le H Br est fourni par les réactions (II) et (III), mais est détruit par la réaction (IV), sa concentration augmente avec une vitesse

$$\frac{d(HBr)}{dt} = V_2 + V_3 - V_4.$$

En tenant compte de la condition de stationnarité, cette équation peut se mettre sous la forme

$$\frac{d(HBr)}{dt} = \frac{2V_2}{1 + \frac{V_4}{V_3}},$$

c'est-à-dire par application de la loi d'action des masses

$$\frac{d(HBr)}{dt} = \frac{2k_2(H_2)(Br)}{1 + \frac{k_4(H)(HBr)}{k_3(H)(Br_2)}}.$$

Comme, en vertu de (I) et de (V), il ne tarde pas à s'établir un équilibre de dissociation du brome, on aura

$$Br = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}(Br_2)},$$

et par conséquent

$$V_{HBr} = \frac{d(HBr)}{dt} = \frac{2k_2(H_2)\sqrt{\frac{k_1}{k_5}(Br_2)}}{1 + \frac{k_4(HBr)}{k_3(Br_2)}}.$$

Lorsque la réaction s'effectue à la lumière, la vitesse V_1 ne s'exprime plus par $k_1 (Br_2)$, mais par $2 \varkappa n$, en désignant par n le nombre des quanta, $h\nu$, absorbés par unité de temps et en supposant que chaque quantum provoque la dissociation d'une molécule

de brome. L'équation cinétique devient dès lors

$$V'_{HBr} = \frac{d(HBr)}{dt} = \frac{2k_2(H_2)\sqrt{\frac{2n}{k_5}}}{1 + \frac{k_4(HBr)}{k_3(Br_2)}}.$$

La comparaison des deux dernières équations nous donne, en désignant par $K = \frac{k_1}{k_5}$ la constante de dissociation du brome,

$$\frac{V'_{HBr}}{V_{HBr}} = \sqrt{\frac{2n}{k_5 K(Br_2)}}.$$

Cette expression relie k_5 aux données directes de l'expérience. Il résulte des mesures de Bodenstein (28) et de ses collaborateurs que, dans un domaine de température de 433° à 490° abs., la constante k_5 reste invariable.

Si ce fait est confirmé, et s'il peut être généralisé, il en découle une conséquence de la plus haute importance au point de vue de la théorie des formes actives. La formule d'Arrhénius rappelée au début de cet exposé, devient ici

$$\ln k_5 = -\frac{\varepsilon_5}{RT} + \text{const.},$$

en désignant par ε_5 l'énergie d'activation des deux atomes de brome. Si k_5 est indépendant de la température, on doit en conclure que $\varepsilon_5 = 0$. En d'autres mots, un atome libre n'a pas besoin d'être lui-même activé pour réagir, il constitue comme tel une forme active au sens d'Arrhénius. S'il n'en était pas ainsi, il n'y aurait aucun rapport possible entre les formes actives d'Arrhénius et l'hydrogène atomique actif de Langmuir. Les conclusions de Bodenstein permettent de concevoir l'existence d'un tel rapport.

On pourrait objecter que l'absence d'énergie d'activation se trouve ici démontrée dans le cas très particulier d'un atome libre réagissant avec un autre atome libre : $Br + Br \rightarrow Br_2$. Mais tout indique que les réactions (III) et (IV) entre l'hydrogène atomique et le Br ou le HBr respectivement se font, elles aussi, sans absorption préalable d'énergie activante. On prépare deux tubes *a* et *b* contenant l'un du H_2 et du Br_2, l'autre du H_2, du Br_2 et une certaine

quantité de H Br. Ces tubes sont exposés tous deux à la lumière ou conservés tous deux à l'obscurité à la même température. Au bout d'un intervalle de temps arbitraire Δt, on détermine par l'analyse leur contenu en H_2, Br_2 et H Br. Connaissant par là les concentrations moyennes en H_2, Br_2 et H Br qui ont régné dans chaque tube au cours de l'expérience, ainsi que la vitesse avec laquelle le H Br s'est formé dans chaque tube, on calcule le rapport $\frac{k_4}{k_3}$ en appliquant deux fois l'équation cinétique établie plus haut. On obtient

$$\frac{\Delta(HBr)_a}{\Delta t} = \frac{2\,k_2(H_2)_a\sqrt{\frac{k_1}{k_5}(Br_2)_a}}{1+\frac{k_4}{k_3}\frac{(HBr)_a}{(Br_2)_a}},$$

$$\frac{\Delta(HBr)_b}{\Delta t} = \frac{2\,k_2(H_2)_b\sqrt{\frac{k_1}{k_5}(Br_2)_b}}{1+\frac{k_4}{k_3}\frac{(HBr)_b}{(Br_2)_b}},$$

d'où l'on tire

$$\frac{k_3}{k_4} = \frac{\Delta(HBr)_a\frac{(HBr)_a}{(Br_2)_a} - \Delta(HBr)_b\frac{(HBr)_b}{(Br_2)_b}\frac{(H_2)_a}{(H_2)_b}\sqrt{\frac{(Br_2)_a}{(Br_2)_b}}}{\Delta(HBr)_b\frac{(H_2)_a}{(H_2)_b}\sqrt{\frac{(Br_2)_a}{(Br_2)_b}} - \Delta(HBr)_a}.$$

Le rapport $\frac{k_3}{k_5}$ ayant été ainsi déterminé par un assez grand nombre d'expériences effectuées les unes à température ordinaire, les autres à 302° (diphénylamine), a été trouvé constant. Ce résultat ne peut s'expliquer que de deux manières : 1° les coefficients k_3 et k_4 sont séparément indépendants de la température, les énergies d'activation ε_3 et ε_4 étant toutes deux nulles; 2° les coefficients k_3 et k_4 varient en fonction de la température exactement de la même manière, les chaleurs d'activation ε_3 et ε_4 étant précisément égales. La deuxième alternative est fort peu vraisemblable puisque les réactions (III) et (IV) sont entièrement indépendantes l'une de l'autre. Nous admettrons donc que les chaleurs d'activation sont nulles. Cette conséquence constitue la généralisation et l'application à l'atome de H de la proposition énoncée plus haut. Que ce soit avec un autre atome libre ou avec une molécule, l'atome de H réagit sans que le système doive au préalable absorber

aucune énergie d'activation. Cette proposition, toutefois, ne s'applique qu'aux réactions exothermiques telles que (III) et (IV). L'exemple de la réaction (II) nous montrera que les réactions endothermiques peuvent exiger de l'énergie d'activation, alors même qu'elles se produisent avec intervention d'atomes libres.

Les expériences qui viennent d'être décrites permettent, en outre, d'évaluer la chaleur de formation q de la molécule de H_2 à partir des atomes. Soit Q, l'effet thermique de la réaction (IV). On connaît la chaleur de formation d'une molécule-gramme de H Br à partir du H_2 et du Br_2, elle est de $12\,060^{cal}$. On connaît, de même, par les recherches de Bodenstein et Cramer, la chaleur de formation du Br_2 à partir de 2 Br elle est de $47\,540^{cal}$. On peut considérer la réaction (IV) comme s'accomplissant par étapes :

$$(a) \qquad H + HBr \rightarrow H - \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Br_2 - 12\,060^{cal},$$

$$(b) \qquad H \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + \frac{q}{2}\,cal,$$

$$(c) \qquad \frac{1}{2}Br_2 \rightarrow Br - \frac{47\,540}{2}\,cal.$$

Nous obtenons ainsi

$$Q = \frac{q}{2} - 12\,060 - \frac{47\,540}{2},$$

$$q = 2(Q + 35\,830).$$

Or, Q peut être facilement calculé. En effet, la chaleur absorbée dans une réaction est égale à l'excès de son énergie d'activation sur l'énergie d'activation de la réaction inverse. La réaction inverse de (IV) est la réaction (II) dont l'énergie d'activation [non nulle parce que (II) est endothermique] est connue par la variation de k_2 en fonction de la température. Cette énergie ε_2 est de 17 640. Nous avons donc

$$Q = -(q_4 - 17\,640),$$

c'est-à-dire

$$Q = 17\,640^{cal},$$

puisque $q_4 = 0$.

Nous obtenons ainsi finalement pour la chaleur de dissociation de H_2,

$$q = 2(Q + 35\,830) = 2(17\,640 + 35\,840) = 107\,000^{cal}.$$

Ce chiffre est notablement plus élevé que ceux de Langmuir et de Franck, et même que ceux d'Isnardi et de Wohl. On doit observer, à ce sujet, que le chiffre de Langmuir résulte en partie d'hypothèses auxiliaires et de procédés de calcul souvent si compliqués qu'il est difficile d'obtenir une idée très claire du degré d'approximation qu'il peut revendiquer. En fait, la première publication de Langmuir indiquait pour q le chiffre de 130 000^{cal}. Ce fut par suite d'une modification des méthodes de calcul d'abord employées, que ce chiffre sembla devoir être ramené à 84 000^{cal}. Quant au résultat de Franck, Knipping et Kruger, il ne faut pas oublier que la valeur 3,6 n'est obtenue que comme différence de chiffres beaucoup plus élevés dont les plus petits sont 13,5 et 17,1. Une erreur possible de n pour 100 dans l'établissement de chacun de ces chiffres conduirait, en ce qui concerne la chaleur de dissociation de H_2, à une erreur possible d'environ 8 n.

En résumé, il est impossible, à l'heure actuelle, d'indiquer avec exactitude la chaleur de dissociation de l'hydrogène, mais il semble établi que cette chaleur ne s'écarte pas de plus de 20 pour 100 de 100 000^{cal}.

B. — L'hydrogène de Wood.

Nous avons insisté plus haut sur la principale raison qui fait considérer comme dissocié en atomes l'hydrogène raréfié ($p = 0^{cm}, 01$) traversé par la décharge électrique dans la partie centrale d'un long tube de Geissler, c'est-à-dire à grande distance des électrodes. Cette raison est la disparition presque complète des spectres de bande et du spectre continu attribués aux molécules et le renforcement du spectre de lignes attribué aux atomes. Les expériences de Wood apportent d'ailleurs une preuve du fait que les deux sortes de spectres sont produits par des entités différentes. Dans les conditions où les deux spectres coexistent, la lueur qui remplit le tube de Geissler prend quelquefois subitement, et sans raison apparente, un aspect stratifié. Or, l'examen spectroscopique démontre que parfois cette stratification n'intéresse que le spectre secondaire, la série de Balmer continuant à se manifester avec la même intensité, quel que soit le point du

tube visé par le spectroscope. L'hypothèse de la dissociation en atomes est d'ailleurs confirmée par l'explication plausible qu'elle suggère de certaines autres particularités notées par Wood. Au moment où, après avoir interrompu le courant primaire, on rétablit celui-ci, le tube s'illumine pendant un temps très court. Cette intensification du spectre secondaire semble due à ce que l'hydrogène moléculaire, pendant la courte interruption de la décharge, a pu se reformer.

Le temps requis pour cette régénération, c'est-à-dire la durée de persistance de la forme active, est d'environ $\frac{1}{4}$ de seconde. Au moment où, dans la majeure partie du tube, les spectres moléculaires se sont éteints, on remarque cependant qu'en quelques endroits, où la surface du verre paraît rugueuse, ou recouverte d'impuretés, le spectre secondaire persiste avec grande intensité tout comme au voisinage des électrodes. Cet effet s'interprète aisément en supposant que les surfaces rugueuses et les impuretés exercent sur la recombinaison des atomes d'hydrogène une action catalytique puissante. La nécessité d'opérer avec de l'hydrogène légèrement humide ou renfermant un peu de O_2 pour éliminer le spectre de bandes, s'explique si l'on admet d'autre part que l'absorption d'une couche d'eau d'épaisseur moléculaire par les parois est requise pour empoisonner celles-ci, c'est-à-dire pour supprimer conformément aux théories de Langmuir, l'effet catalytique qu'elles exerceraient sur un gaz parfaitement sec. En effet, lorsque l'hydrogène alimentant le tube de Geissler est soigneusement desséché et débarrassé d'oxygène, on constate parfois la disparition brusque et complète des lignes de Balmer, tandis que le tube s'illumine vivement par intensification du spectre moléculaire.

Dans le but d'étudier les propriétés de l'hydrogène atomique formé au milieu d'un tube de Wood, Bonhoeffer y a branché un large tube latéral communiquant avec une pompe à grand débit telle que la pompe à diffusion de vapeur de mercure en acier construite par Gaede. La vitesse d'aspiration est suffisante pour permettre à l'hydrogène actif de se propager dans le tube latéral à des distances notables avant de repasser à l'état ordinaire. Il devenait ainsi possible de séparer les actions diverses exercées par l'hydrogène activé des effets directs de la décharge activante.

La concentration en ions à 15^{cm} du tube à décharge fut mesurée par le courant de saturation obtenu entre deux électrodes introduites dans le tube latéral. Le pourcentage d'ionisation n'était que de 3.10^{-4} et ne suffit en aucun cas à expliquer l'ordre de grandeur des effets observés. Les expériences de Bonhoeffer ont porté sur l'influence catalytique que certains corps exercent sur la désactivation, sur la concentration et la durée d'existence de la forme active, sur les réactions chimiques auxquelles celle-ci donne lieu avec un grand nombre de corps solides, liquides, gazeux, ainsi que sur les effets de chimiluminescence qui accompagnent plusieurs de ces réactions.

Un grand nombre de métaux introduits dans le tube latéral s'échauffent, en même temps que l'examen spectroscopique de la région avoisinante fait constater l'apparition de spectres de bandes. Un petit thermomètre dont le réservoir a été recouvert d'une couche de $Ag\,NO_3$ extrêmement mince par évaporation d'une solution diluée, est suspendu dans le courant de H actif. On observe une élévation de température capable de faire marquer au thermomètre 35o° C. Les métaux étudiés se rangent dans l'ordre suivant d'activité catalytique décroissante : Pt, Pd, Wo, Fe, Cr, Ag, Cu, Pb, Hg. Cet ordre est à peu près celui dans lequel croît, pour les mêmes métaux, la propriété de donner lieu aux effets de surtension dans l'électrolyse. Cela se comprend, puisque l'électrode donnant la surtension la plus faible sera celle qui favorisera davantage la transformation de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire.

Lorsque l'on suspend dans le courant d'hydrogène actif une petite lame de verre dont l'une des faces est à moitié recouverte d'une mince couche d'argent, cette lame subit une rotation autour de son axe de suspension si celui-ci est aussi la limite entre la moitié argentée et la moitié nue. Tout se passe comme si la partie métallique subissait une pression qui la ferait reculer jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre cette pression et le couple de torsion antagoniste. Les déviations observées après des interruptions de plus en plus courtes du courant vont croissant comme si l'action de l'hydrogène actif avait pour effet de sensibiliser la surface argentée. Ces faits s'expliquent si l'on admet que la pression radiométrique observée est due à la chaleur dégagée dans la

désactivation, et que l'action catalytique d'un métal ne s'exerce qu'après fixation par ce métal d'une couche d'hydrogène atomique. Ce serait la constitution progressive de cette couche qui, selon Bonhoeffer, rendrait compte de la sensibilisation décrite plus haut; ce serait sa destruction par le O_2 ou par la vapeur d'eau qui permettrait de comprendre l'action anticatalytique que les observations de Wood font attribuer à ces gaz.

Connaissant la chaleur de formation de l'hydrogène moléculaire et mesurant la chaleur que dégage un fil chauffé par la recombinaison catalytique, Bonhoeffer a pu estimer le degré de dissociation atteint dans un tube de Wood. En bon accord avec Wood, ce degré de dissociation est trouvé fort grand et pourrait, dans des circonstances favorables, s'approcher de l'unité. Les mesures radiométriques permettent, en outre, d'évaluer la durée de persistance de la dissociation. Wood avait admis une durée moyenne de $\frac{1}{5}$ de seconde; Bonhoeffer arrive, pour la période de demi-recombinaison, à la valeur de $\frac{1}{3}$ de seconde.

En ce qui concerne les actions chimiques exercées par l'hydrogène de Wood, voici d'abord un tableau extrait d'un des travaux de Bonhoeffer. Les oxydes, sulfures, chlorures, bromures, iodures et fluorures d'un grand nombre de métaux, y sont considérés. Le signe + indique la constatation d'un effet de réduction à l'état métallique, le signe — l'absence d'effet.

	O.	S.	Cl.	Br.	I.	F.
Al	—					
Mg	—		—			
Cr^{+++}	—					
Fe^{++}			—			
Co^{++}			—			
Ni^{++}			—			
Zn	—		—			
Cd	·	+	—		+	
Cu^{++}	+	+	+			+
Pb	+		+			
Bi^{+++}	+		+			
Ag	+		+	+	+	+
Hg^{+}	+	+	+			
Hg^{++}	+		+			

En outre, certains sels oxygénés, sulfates et nitrates, sont réduits en métaux.

Parmi les métalloïdes, le S, le P et l'As donnent les hydrures correspondants qui ont pu être condensés dans l'air liquide.

Conformément aux observations antérieures de A. de Hemptinne, l'acide oléique subit un abaissement de son indice d'iode.

Dans l'étude de la réaction de l'hydrogène actif avec différents gaz, ces derniers furent admis dans le tube latéral à une distance de la décharge dépassant 50^{cm}. La pression de l'hydrogène était de 0,03 à 0^{cm}, 035 et le débit d'environ $\frac{1}{400}$ de molécule-gramme par minute. La pression additionnelle des gaz étrangers était voisine de 0^{cm}, 01. Dans ces conditions, il était impossible que ces gaz, remontant le courant par diffusion, aient pu parvenir jusqu'au tube à décharge, où leur absence complète a d'ailleurs été constatée par des expériences directes. Les produits de réaction éventuels étaient condensés dans un tube en U intercalé entre la pompe et le confluent des courants gazeux. Ils étaient reconnus et dosés par les méthodes analytiques habituelles. Aucune action n'a pu être décelée avec le N_2, le NH_3, le CH_4 et la vapeur d'eau. L'oxygène donne, comme de Hemptinne l'avait d'ailleurs déjà signalé, du H_2O_2. Il se forme également du H_2O. Celle-ci ne peut être considérée comme un produit intermédiaire, puisque l'addition de H_2O en absence de O_2 ne donne pas de H_2O_2. Les gaz CO et CO_2 donnent de très petites quantités d'aldéhyde formique. Le Br et le Cl forment les hydracides halogénés correspondants avec des rendements très élevés. La quantité de HBr, formée lorsque la concentration en Br_2 est élevée, peut être considérée comme théorique et constitue une mesure du pourcentage d'activation de l'hydrogène. A 90^{cm} de la décharge, ce pourcentage s'élève encore à 5 pour 100. Lorsque le Br est ajouté en très petites quantités, sa transformation en HBr n'est cependant pas intégrale. Ce fait est expliqué par la concomitance des deux réactions

$$Br_2 + H \rightarrow HBr + Br,$$
$$H + HBr \rightarrow H_2 + Br,$$

correspondant aux réactions (III) et (IV) de Bodenstein. Ce dernier

a montré que le rapport $\frac{k_3}{k_4}$ est voisin de 10. Néanmoins, si la concentration en Br_2 devient faible, la réaction (IV) se fait avec une vitesse suffisante pour retransformer en brome une partie appréciable de H Br, formé par la réaction (III).

Le même mécanisme de réaction explique qu'en introduisant du H Br, on observe un échauffement notable et une réaction rapide, alors qu'il ne se forme définitivement qu'une quantité de Br très petite à côté de la quantité d'hydrogène désactivée. Le Cl_2 donne une réaction plus abondante encore que le Br_2. Peut-être y a-t-il intervention d'un mécanisme cyclique analogue à celui proposé par Bodenstein pour expliquer la synthèse photochimique de H Cl.

Ce dernier gaz se comporte comme H Br. De même H_2S produit une désactivation rapide en même temps qu'il se forme un dépôt de S.

Ces résultats, obtenus par Bonhoeffer en faisant réagir divers gaz avec l'hydrogène de Wood, concordent dans les grandes lignes avec les constatations de Taylor et Marshall (29), relatives à la forme active de Cario et Franck. Un mélange de H_2 et du gaz à étudier est saturé de vapeur de mercure et exposé à la raie $\lambda = 2536{,}7$ (émise par un arc de 25 volts jaillissant à froid dans la vapeur de mercure). L'hydrogène ainsi activé se combine à l'oxygène pour former de l'eau, tout comme dans les expériences de Dickinson (30) et de Mitchell (31). Avec l'azote, la formation de NH_3 n'a pas été constatée par Taylor et Marshall, contrairement aux indications de Noyes (32). Avec CO, il se forme H_2CO, mais ce dernier n'a pu être obtenu à partir de CO_2. Les mêmes auteurs ont, en outre, observé une réaction rapide de l'hydrogène actif avec l'éthylène et l'oxyde d'azote. Il est important de noter que, contrairement à celles de Cario et Franck, Dickinson, Mitchell, Noyes, Bonhoeffer, les mesures de Taylor et Marshall ont été effectuées à des pressions initiales voisines de $0^{atm},5$. Il faut, en tout cas, se rappeler aussi que la technique même de toutes les recherches où H_2 activé par la méthode photocatalytique, réagit en phase homogène avec un gaz auquel il a été mélangé, ne permet pas de mettre en évidence la persistance plus ou moins longue de l'état d'activation.

Les recherches de Bonhoeffer sur l'hydrogène actif ont fait

découvrir à cet auteur des effets de chimiluminescence dont l'importance théorique est considérable. Un fragment de Na métallique introduit dans un courant d'hydrogène actif s'échauffe. Après un certain temps, la raie D apparaît avec une grande intensité. On observe de même l'excitation de la luminescence de l'anthracène du sulfure de zinc phosphorescent et du mercure. La surface de ce dernier est surmontée, dans l'hydrogène de Wood, par une flamme bleuâtre dont l'examen spectrographique révèle les bandes du spectre de l'hydrure (entre $\lambda = 3274$ et $\lambda = 4519$) et en même temps la raie $\lambda = 2536{,}7$.

Cette dernière constatation, qui semble certaine, soulève de grandes difficultés d'interprétation. En effet, la raie 2536,7 n'est excitée que par une énergie de 112 000^{cal} (par mol.-gr.). On conçoit très bien que, dans les expériences de Cario et Franck, la raie du Hg puisse dissocier le H_2, puisque l'énergie requise pour cette dissociation, d'après le calcul de Bodenstein, qui conduit au chiffre le plus élevé, serait de 107 000^{cal}. Mais on ne voit pas comment, réciproquement, l'énergie de l'hydrogène activé — si celui-ci comme tout semblait l'indiquer n'est que de l'hydrogène dissocié — pourrait exciter la raie $\lambda = 2536{,}7$. Comme l'expérience démontre que l'intensité de la raie 2536,7 est liée à celle du spectre de bandes de l'hydrure de mercure, peut-être pourrait-on imaginer que cet hydrure, supposé endothermique, fournit au moment de sa décomposition sous l'action d'un atome de H, une certaine quantité d'énergie qui, ajoutée à l'énergie de 107 000^{cal} que dégage la recombinaison de l'atome H provenant de l'hydrure avec le H libre, suffirait à exciter l'atome de mercure au moment de sa mise en liberté. Peut-être conviendrait-il de rapprocher l'excitation imprévue de la raie $\lambda = 2536{,}7$ par l'hydrogène actif de Wood d'une remarque faite par Philipps et Taylor (33). Ces auteurs en étudiant par la méthode de Stern et Gerlach le moment magnétique de l'hydrogène de Wood, ont constaté qu'à côté d'atomes H porteurs d'un magnéton de Bohr, l'hydrogène actif de Wood renferme aussi une petite proportion d'une molécule non magnétique qu'ils considèrent comme plus complexe et dont l'activité chimique anormale a été décelée par la réduction de $Mo\,O_3$. L'hydrogène de Langmuir, examiné par la même méthode, s'est aussi montré magnétique, tandis que l'hydrogène

de Cario et Franck n'a donné lieu à aucun effet de réduction. Cette anomalie fait, en ce moment, l'objet d'études ultérieures.

En ce qui concerne les autres effets de chimiluminescence signalés par Bonhoeffer, notamment dans le cas de la vapeur de Na, leur explication ne fait pas de difficultés puisque l'énergie d'excitation de la raie D n'est que de 48 000^{cal}. Ces faits cadrent bien avec les expériences de Haber et Zisch (34). Lorsque de la vapeur de Na est admise dans une atmosphère de chlore, elle y brûle avec une flamme jaune dont la température peut être maintenue suffisamment basse pour exclure toute possibilité d'excitation thermique de la raie D. Celle-ci ne semble pas pouvoir être émise par la molécule de Na Cl, puisqu'elle appartient au spectre de lignes de l'atome de Na. Son intensité paraît d'ailleurs faible, étant donné le grand nombre de molécules de Na Cl qui se forment. Il semble plutôt qu'il faille chercher l'explication de ces phénomènes dans la transmission possible d'une partie de l'énergie de la réaction aux atomes de Na qui rencontrent les molécules de Na Cl au moment même de leur formation. Il est fort vraisemblable qu'en général les spectres de chimiluminescence ne sont pas directement émis par les molécules qui se forment.

Considérons, en général, une réaction $a + b \rightarrow c + d$. Nous savons qu'avant la transformation, le système formé par les deux atomes a et b qui réagiront doit absorber une certaine énergie d'activation ε. Il se formera ainsi un complexe $(a + b)$ identique à celui qui se produirait dans la réaction $c + d \rightarrow a + b$, inverse de la réaction considérée. Le complexe activé n'est donc pas encore un système de molécules $c + d$ proprement dites. Pour le devenir, il doit perdre une énergie ε' qui est l'énergie d'activation de la réaction $c + d \rightarrow a + b$. L'expérience démontre qu'il ne le peut pas en général sous forme de rayonnement direct, sinon toutes les réactions chimiques seraient accompagnées de l'émission d'un spectre de bandes caractéristiques des molécules formées. Il faut donc supposer que cette énergie ne peut s'écouler que lorsque le complexe activé rencontre une molécule ou un atome étrangers. Celui-ci absorbe l'énergie ε', soit entièrement comme énergie cinétique, soit en partie comme énergie d'excitation qu'il réémettra ensuite sous forme de chimiluminescence.

Nous avons vu plus haut que dans le cas particulier où a et b

représentent des atomes, l'énergie ε se réduit toujours à zéro. Lorsque a est un atome et b une molécule, ε n'est nul que si la réaction entre a et b est exothermique. Dans tous les cas où $\varepsilon = 0$, le complexe $(a + b)$ activé peut se dissocier en $a + b$ sans rayonner et sans devoir céder de l'énergie à des particules étrangères. La réaction $a + b \rightarrow c + d$ ne peut se produire que si le complexe activé $(a + b)$ rencontre une particule étrangère avant de se redissocier spontanément en $a + b$. C'est ce qui, selon Bodenstein, a pratiquement toujours lieu du moment que la pression de la phase gazeuse où s'accomplit la réaction dépasse quelques centimètres de Hg. Aux basses pressions (inférieures à $0^{cm}, 01$) qui ont prévalu dans les expériences de Bonhoeffer, il n'en est pas ainsi et c'est ce qui expliquerait la grande durée de persistance de l'hydrogène atomique.

Appliquons à la réaction

$$H + H \rightarrow H_2,$$

l'équation

$$-\frac{dn}{dt} = \alpha \frac{4}{3} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{3RT}{M}} n^2$$

(n = nombre d'atomes de H par centimètre cube), ou sous forme intégrée

$$\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} = \alpha \frac{4}{3} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{3RT}{M}} (t_2 - t_1).$$

Si l'on fait $n_2 = \frac{1}{2} n$, le temps $t_2 - t_1 = \tau$ représente la durée de demi-recombinaison et l'on obtient

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{4}{3} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{3RT}{M}} \tau n_1.$$

Dans les expériences de Bonhoeffer, le gaz avait une pression totale de $0^{cm}, 03$, dont 20 pour 100 étaient dus à H actif. Celui-ci avait donc une pression initiale de $0^{cm}, 006$ qui nous donne, à 20° C.,

$$n_1 = \frac{0,006 \times 273 \times 6,06 . 10^{23}}{76 \times 293 \times 22\,400} = 2 . 10^{16}.$$

En acceptant pour τ une valeur moyenne de $\frac{1}{4}$ sec., et en posant

$$M = 1, \qquad \sigma = 10^{-8},$$

on obtient

$$\alpha = \frac{1}{54\,000}.$$

Cela signifie qu'à la pression totale de $0^{cm},035$, la formation d'une molécule de H_2 n'a lieu, en moyenne, qu'après 54 000 collisions inefficaces entre atomes de H.

Il est à remarquer, tout d'abord que, même dans une phase gazeuse à pression totale très élevée, chaque rencontre entre les atomes n'est pas efficace. Pour la réaction

$$Br + Br \rightarrow Br_2,$$

les expériences mêmes de Bodenstein démontrant l'indépendance de la constante de vitesse k vis-à-vis de la température, assignent à cette constante une valeur 800 fois plus petite que le nombre de collisions entre atomes de Br ne l'exigerait. Le nombre moyen des collisions inefficaces représenté par $\frac{1}{\alpha}$ est donc ici de 800. Bodenstein pense que ce rendement encore très faible tient à l'existence de conditions « stériques », c'est-à-dire se rattachant à l'orientation et à l'état intérieur des atomes au moment du choc. Ces conditions stériques, essentiellement indépendantes de la température, ne seraient vérifiées qu'assez rarement (une fois sur 800 chocs).

Revenons à la phase gazeuse étudiée par Bonhoeffer. La pression totale à la température de 20° C. est de $0^{cm},03$, et la pression partielle de H est de $0^{cm},006$. Si aucune désactivation n'avait lieu, chaque atome de H rencontrerait par seconde un nombre d'autres atomes de H exprimé par

$$\frac{273 \times 0{,}006 \times 6{,}06.10^{23}}{293 \times 76 \times 22\,400} \times \frac{4}{3}\pi\sigma^2 u = 2{,}2.10^5,$$

en faisant $\sigma = 10^{-10}$ et $u = 2.10^5$. Soit β le coefficient stérique d'efficacité de ces rencontres en ce qui concerne la formation des complexes activés (H + H). La probabilité qu'un complexe activé se forme à partir d'un atome de H donné dans un intervalle de τ secondes, est donc de

$$\frac{\tau\beta\, 2{,}2.10^5}{\tau\beta\, 2{,}2.10^5 + 1}.$$

De même, en introduisant pour le diamètre moléculaire moyen du mélange de H et de H_2 la valeur 1,3, on trouve que le nombre total des collisions qu'un atome de H ferait en une seconde (en absence de recombinaison) tant avec les autres atomes de H qu'avec les molécules de H_2 présentes dans le mélange, est de

$$\frac{273 \times 0{,}03 \times 1{,}06.10^{23}}{293 \times 76 \times 22\,400} \times \frac{4}{3}\pi \times 1{,}7.10^{-16} \times 2{,}7.10^{5} = 1{,}9.10^{6}.$$

La probabilité qu'une collision ait lieu dans un intervalle de temps de τ secondes sera donc

$$\frac{\tau\, 1{,}9.10^{6}}{\tau\, 1{,}9.10^{6}+1}.$$

La probabilité pour que dans le même intervalle de τ secondes le même atome de H rencontre d'abord un autre atome de H (avec formation du complexe) et ensuite ou bien un autre atome, ou bien une molécule de H_2, sera de

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\tau\beta\, 2{,}2.10^{5}}{\tau\beta\, 2{,}2.10^{5}+1}\right)\left(\frac{\tau\, 1{,}9.10^{6}}{\tau\, 1{,}9.10^{6}+1}\right),$$

le coefficient $\frac{1}{2}$ provenant de ce que l'ordre dans lequel se succèdent les rencontres n'est pas indifférent. Or, la probabilité en question doit s'identifier avec la fraction α que nous avons trouvée égale à $\frac{1}{53\,000}$ dans les expériences de Bonhoeffer. Nous avons donc l'équation du deuxième degré

$$\left(\frac{\tau\beta\, 2{,}2.10^{5}}{\tau\beta\, 2{,}2.10^{5}+1}\right)\left(\frac{\tau\, 1{,}9.10^{6}}{\tau\, 1{,}9.10^{6}+1}\right) = \frac{1}{27\,000},$$

qui pourrait être résolue par rapport à τ si l'on connaissait le coefficient stérique β.

Au sujet de celui-ci, nous ne savons rien de précis, sinon qu'il est plus petit que 1. On peut cependant supposer que, dans le cas de la réaction $2\,H \rightarrow H_2$, le coefficient β est incomparablement plus grand que dans le cas de la réaction

$$2\,Br \rightarrow Br_2,$$

où Bodenstein l'a trouvé égal à $\frac{1}{8000}$, puisque l'atome de H est incomparablement plus simple que l'atome de Br. Si β dépassait $\frac{1}{100}$

on obtiendrait pour τ la valeur approximative

$$\tau = \frac{10^{-8}}{\sqrt{\beta}}.$$

Une valeur de τ comprise entre 10^{-8} et 10^{-9} est, en effet, probable étant donné qu'elle représenterait, pour la pression considérée, une fraction comprise entre $\frac{1}{50}$ et $\frac{1}{500}$ du temps qui s'écoule en moyenne entre la formation du complexe activé et la rencontre de ce complexe, ou d'un des atomes provenant de sa désagrégation avec une autre particule. Ce temps est, en effet, comme nous avons vu, de 5.10^{-7}.

Cela signifie qu'il suffit de multiplier par un facteur compris entre 50 et 500 la pression de 0^{cm}, 030 réalisée dans les expériences de Bonhoeffer (ce qui donne 1,5 à 15^{cm}), pour que les complexes $(H + H)$ ne se dissocient plus en moyenne faute d'avoir été débarrassés par une rencontre moléculaire de leur énergie ε'. Et, en effet, les expériences directes de Bodenstein démontrent que, dans le cas de la réaction $2\,Br \rightarrow Br_2$ la constante de vitesse k, indépendante de la température pour une pression donnée, n'est indépendante de la pression totale de la phase gazeuse que si cette pression dépasse 4 à 5^{cm}. Aux pressions inférieures, k diminue rapidement avec la pression.

C. — L'hydrogène triatomique.

La forme active de l'hydrogène obtenue par Duane et Wendt sous l'action des particules α, de même que celle obtenue plus tard par Wendt et Landauer au moyen de la décharge électrique dans l'hydrogène, raréfié ou non, se distingue notablement de l'hydrogène atomique de Langmuir ou de Wood. De même que dans les recherches de Venkataramaiah, la réaction fondamentale permettant de déceler l'activation était le passage sur le soufre solide et froid. Le H_2S formé était facilement reconnu par le noircissement d'un bout de papier à filtrer imbibé d'une solution de $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Or, dans toutes ces expériences, la vitesse du courant gazeux était assez faible pour qu'un temps notable (en

tout cas beaucoup plus long que la fraction de seconde intervenant dans les expériences de Wood et de Bonhoeffer) s'écoulât entre l'activation et le contact avec le soufre. Bien plus, le passage à travers un tampon de laine de verre laisse subsister une partie de l'activation, ce qui n'eut certes pas été le cas pour l'hydrogène monoatomique dont la rapide destruction par les parois a été démontrée par Bonhoeffer. Dans une expérience de Wendt et Duane, il est montré que le temps nécessaire pour détruire à peu près complètement la forme active produite par les particules α est d'environ 1 minute. Une évaluation de Grubb assignerait même à l'activation obtenue par voie chimique (action des acides sur le Mg métallique) une persistance de 2 minutes.

Un autre caractère commun à ces formes actives peu stables, c'est l'union directe à N_2 avec formation de NH_3, réaction que Langmuir, aussi bien que Bonhoeffer et Taylor, et Marshall ont vainement recherchée. Cette formation de NH_3 est signalée par Wendt et Landauer pour l'hydrogène obtenu dans la décharge électrique, par Grubb et par Venkataramaiah pour l'hydrogène électrolytique, par Grubb pour l'hydrogène obtenu par l'action des acides sur le Mg. Dans ce dernier cas, l'hydrogène avait passé sur de la laine de verre avant d'être réuni au courant de N_2.

Aussi bien Duane et Wendt, que Wendt et Landauer, signalent la propriété de l'hydrogène activé, respectivement par les particules α et par la décharge, de se condenser à la température de l'air liquide. Ils voient dans ce fait une indication d'une complexité moléculaire plus grande que celle des formes bi- et monoatomiques. On peut remarquer, à ce sujet, que Langmuir sans doute parvenait à condenser son hydrogène certainement monoatomique, mais qu'il n'a jamais vu l'activation persister après décondensation, comme ce fut le cas dans les expériences de Wendt et Landauer. Paneth insiste de son côté sur l'importance théorique de la condensation et de l'évaporation qu'il a constatées pour l'hydrogène activé par le Pd.

Il existe également quelques différences entre l'influence catalytique des différents métaux chez Bonhoeffer et chez Wendt et Landauer. Ces derniers citent comme actifs le Pt, le Ni, le Cu, le Pb, le Sb et le Cd, alors que le Ag, le Sn, le Mo, le Zn et le Al

seraient inactifs. En passant sur le Hg, l'hydrogène activé par les particules α donnerait un hydrure cristallisé jaune, alors que l'hydrure postulé par Bonhoeffer, pour expliquer les effets de chimiluminescence, était considéré comme gazeux.

La formation des hydrures avec le H et le P a été constatée pour la forme active stable comme pour la forme monoatomique.

La stabilité beaucoup plus grande de l'hydrogène actif de Duane et Wendt se manifeste enfin par ce fait que ces auteurs ont pu employer pour leurs expériences l'hydrogène extrêmement pur et sec qu'ils ont préparé avec le plus grand soin. Chez Wood et Bonhoeffer un peu d'humidité était nécessaire pour inhiber l'action destructrice des parois.

Les différences entre les descriptions que Langmuir, Wood et Bonhoeffer d'une part, Duane, Wendt, Landauer, Venkataramaiah et Grubb d'autre part, donnent des produits qu'ils ont respectivement étudiés, sont assez marquées pour que l'on soit tenté d'admettre qu'il s'agit, dans les expériences des derniers auteurs, d'un corps tout autre que la forme monoatomique. Effectivement, les conditions de formation dans l'effluveur de Berthelot, dans l'électrolyse, dans certaines réactions violentes, rappellent assez ce que nous savons de l'ozone pour donner quelque vraisemblance à l'hypothèse formulée par Duane et Wendt, défendue par Wendt et Landauer et d'ailleurs acceptée par Grubb et Venkataramaiah, à savoir qu'il s'agit d'une molécule triatomique H_3 à laquelle Wendt et Landauer donnent le nom d'*hyzone*.

On peut citer, à l'appui de cette manière de voir, que la molécule H_3 figure parmi celles que J.-J. Thomson, Dempster et Aston ont observées — dans un milieu infiniment raréfié il est vrai — par leurs méthodes du spectrographe de masse. On doit surtout se rappeler que tout ce que l'on croit savoir sur l'hydrogène monoatomique rend fort improbable une vie de l'ordre de grandeur d'une minute à la pression ordinaire. Dès lors, il faut bien recourir à l'hypothèse d'une molécule plus complexe que H_3, puisque les états quantiques anormaux de la molécule ou de l'atome sont certainement encore plus éphémères que les atomes libres.

Wendt et Landauer ont effectivement observé que l'hydrogène traversé par l'effluve dans un appareil entièrement clos, et en partie

immergé dans l'air liquide assurant une bonne constance de température, subit une diminution de pression. Crew et Hulburt (35) ont récemment montré que la décharge traversant l'hydrogène raréfié produit au contraire une augmentation de pression correspondant, pour la pression de $0^{cm},05$, à une dissociation presque intégrale. Ce n'est pas une raison pour contester le résultat que Wendt et Landauer ont obtenu dans un domaine de pression notablement plus élevé.

En revanche, on ne saurait tenir pour probante une expérience curieuse de Duane et Wendt. De l'hydrogène pur sous pression atmosphérique était contenu dans une ampoule de 5^{cm^3} communiquant avec un manomètre à mercure. Au milieu de l'ampoule se trouvait une petite sphère à parois très minces dans laquelle on refoulait, à un moment donné, une quantité de radon d'environ 0,05 curie. A partir de cet instant, le manomètre accusait une diminution de pression lentement progressive qui, après 3 heures environ, atteignait une valeur constante d'environ $0^{cm},3$. En retirant le radon, on voyait cette diminution disparaître suivant une loi en rapport avec la désintégration du RaA, du RaB et du RaC déposés pendant le séjour du Rd dans la petite boule. Tout en remarquant eux-mêmes que l'effet est plutôt trop fort, étant donnée l'intensité de l'irradiation, Wendt et Landauer y voient cependant une confirmation expérimentale de leur hypothèse d'une molécule triatomique. A supposer que l'expérience de Duane et Wendt puisse être répétée, elle ne saurait être interprétée comme dénotant la présence de H_3 formée par les particules α. On sait, en effet, que H_3 se détruit spontanément en un temps de l'ordre de grandeur de 1 minute. Soit x le nombre de molécules par centimètre cube. On aura, en considérant la réaction comme bimoléculaire (on arriverait à des conclusions analogues en raisonnant sur une réaction mono- ou trimoléculaire),

$$\frac{dx}{dt} = -kx^2,$$

$$\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} = kt.$$

Admettons, d'après les expériences de Wendt et Landauer, qu'après environ 100 secondes, la valeur de x soit égale au centième

de la valeur initiale x_0. L'on obtient approximativement

$$k = \frac{1}{x},$$

où x_0 désigne la concentration de la forme active de l'hydrogène traversant l'ampoule irradiée. Lorsque l'équilibre stationnaire s'établit en cette dernière, après que l'on a arrêté le courant d'hydrogène, la concentration limite x_∞ ne peut être que supérieure à x_0. Elle est atteinte lorsque (après un temps assez court) la quantité de H_3 qui se détruit est égale à celle qui se forme. C'est ce qu'exprime l'équation

$$R_i = k(x_\infty)^2,$$

où i désigne le nombre de paires d'ions que l'irradiation par les particules α produit en moyenne par seconde dans 1^{cm^3}, et R un nombre certainement assez petit (< 10). En effet, dans toutes les actions des particules α étudiées jusqu'ici, il existe un rapport voisin de l'unité et plus ou moins constant entre le nombre de molécules chimiquement transformées et l'ionisation. Le mécanisme de réaction proposé par Duane et Wendt ferait même poser $R = 1$. En tout cas, puisque

$$x_\infty > x_0$$

et que, par conséquent,

$$k > \frac{1}{x_\infty},$$

on peut écrire

$$x_\infty < R i.$$

Mais l'ionisation totale produite en une seconde par 0,05 curie en équilibre avec le Ra A, le Ra B et le Ra C, est de

$$0{,}05 \times 3 \times 3{,}5.10^{10} \times 2.10^3 = 10{,}5.10^{14}.$$

L'ampoule ayant un diamètre inférieur à 1^{cm}, 3 et contenant de l'hydrogène, où le parcours des particules α du Rd, du Ra A et du RaC dépasse en moyenne 20^{cm}, ne reçoit au total que $\frac{6}{100}$ de cette ionisation et par centimètre cube $\frac{6}{500}$. On a donc

$$i = 1{,}26.10^{13}.$$

Si l'on pose $R = 10$ (ce qui est de loin supérieur à la valeur la

plus probable), on a donc

$$x_\infty < 1,26.10^{14}.$$

Une telle concentration en H_3 correspond à la disparition par centimètre cube d'une fraction de molécule-gramme égale à

$$\frac{1}{2} \times \frac{1,26.10^{14}}{6,06.10^{23}} = 10^{-10},$$

ce qui correspond dans 1^{cm^3} à une variation de pression maxima de

$$76 \times 22\,400.10^{-10} = 1,7.10^{-4} \text{ cm de Hg}.$$

La dénivellation de $0^{cm},3$ observée par Duane et Wendt ne peut donc pas être attribuée à la formation de H_3. De nouvelles expériences ont été entreprises sur cette question.

DEUXIÈME PARTIE.

L'AZOTE ACTIF.

Depuis longtemps, les physiciens avaient remarqué qu'un tube de Geissler renfermant de l'azote continue, après interruption du courant, a montré pendant quelques secondes une brillante luminescence jaune. Le premier auteur qui en aborda l'étude spectrographique fut P. Lewis (36). De 1911 à 1918, R. J. Strutt (actuellement Lord Rayleigh) (37), publia sur ce sujet une importante série de Mémoires. Ils contiennent l'étude détaillée des conditions dont dépend la luminescence persistante de l'azote et des propriétés remarquables que présente ce gaz au moment où il l'émet.

Tout d'abord, passons en revue les moyens qui ont été mis en œuvre pour produire cet état d'activation de l'azote, tant chez Rayleigh lui-même que chez les nombreux auteurs qui, depuis lors, ont écrit sur cette question.

Un courant d'azote aspiré par une pompe à débit constant traverse un tube muni d'électrodes ainsi que la série des appareils

destinés à mettre en évidence les phénomènes lumineux et chimiques. Le robinet qui admet le gaz dans cette canalisation est réglé de manière à y réaliser une pression de quelques millimètres la plus favorable à l'activation. La décharge est « condensée » c'est-à-dire que le tube à décharge suivi d'un spintharmètre est relié aux bornes de la bobine d'induction parallèlement à un condensateur de grande capacité. A défaut de ce dernier, on n'obtient qu'une luminescence fort affaiblie. Rayleigh a même constaté que lorsque l'azote, au sortir d'un tube à décharge condensée, passe par un second tube relié aux bornes d'une bobine en absence de condensateur, la luminescence du gaz se trouve considérablement atténuée. Tout récemment, cependant, les expériences de Willey (38) ont démontré que l'activité chimique de l'azote n'est pas altérée par l'action de cette deuxième décharge. On peut en inférer que l'azote actif de Rayleigh est complexe, le porteur des propriétés lumineuses ne s'identifiant pas avec celui de l'activation chimique. Nous comprendrons mieux l'importance de cette nouvelle donnée quand nous aurons examiné dans la suite les difficultés dont elle suggère l'issue.

Dans une partie des recherches de Kœnig (39), l'azote s'activait en traversant à la pression d'environ 1^{cm} de Hg un arc jaillissant entre électrodes de fer distantes de 6^{cm}. Cet arc était alimenté par deux générateurs de courant continu à 3000 volts montés en série.

Pirani et Lax (40) ont provoqué la luminescence de l'azote en l'exposant, dans un récipient scellé sous des pressions de 0,2 à 70^{cm}, à une décharge de haute fréquence d'environ 100 000 périodes.

L'équipement électrique décrit dans le travail récent de Constantinides (41) comprend un transformateur de Thorendson de 24 000 volts, 60 périodes, 1 kilowatt. Ainsi que dans certaines expériences de Rayleigh, l'azote s'active en traversant un ballon de 8^{cm} de diamètre ne comportant aucune électrode intérieure, mais entouré de 4 spires d'un fil dont les extrémités étaient reliées au transformateur, l'un directement, l'autre par l'intermédiaire d'un condensateur de grande capacité. Un éclateur à boules était monté parallèlement à ce circuit. Dans les expériences de Constantinides, la pression la plus favorable à l'activation était comprise entre 0,05 et $0^{cm},1$.

Plusieurs auteurs, notamment Comte (42), Tiede et Domke (43), Pirani, ont affirmé qu'en absence complète d'oxygène, l'azote ne pouvait être rendu luminescent. En accord avec Rayleigh, les recherches de Kœnig tendent à prouver que l'azote aussi exempt d'oxygène qu'il doit l'être après effluvation prolongée à 200° en présence de vapeur de potassium, reste luminescent après avoir ensuite traversé la décharge. Toutefois, Rayleigh lui-même reconnaît qu'à défaut d'oxygène la présence de traces vraiment infinitésimales d'un autre gaz, par exemple de méthane, est nécessaire pour l'activation.

La méthode de la décharge électrique est de loin la plus importante pour l'obtention de l'azote actif. On peut y rattacher les expériences de Hughes. L'azote bombardé par des électrons accélérés s'activait à une vitesse croissante atteignant vers 200 volts la vitesse d'activation de l'hydrogène mesurée dans les mêmes conditions.

L'activation de l'azote peut aussi résulter d'une transmission de l'énergie accumulée par l'excitation électronique soit d'atomes de Hg (Duffendack et Compton), soit d'atomes de He [(Merton et Pilley (44), Compton (45)]. De même, Newmann signale la synthèse de certains nitrures réalisés en exposant les métaux correspondants dans une atmosphère d'azote à l'action des particules α émises par une préparation de polonium.

Enfin, une observation accidentelle rapportée par Krepelka (46) ferait penser que, tout comme dans le cas de l'hydrogène, une réaction violente, ici l'action du Cl_2 avec le Al, peut exciter la luminescence de l'azote mélangé au Cl_2.

Il serait fort long de relever toutes les données que contient la littérature au sujet des propriétés de l'azote activé par la décharge électrique. L'énumération suivante ne vise pas à être complète.

Tout d'abord, en ce qui concerne la durée du phénomène lumineux qui a fait découvrir la forme active de l'azote, rien de très précis n'a été établi. Il semble que cette durée se chiffre le plus souvent en secondes. Elle varie beaucoup suivant l'état de propreté des récipients et la pureté du gaz. Rayleigh dit avoir vu exceptionnellement la lueur se prolonger pendant plusieurs minutes après l'interruption de la décharge.

L'examen spectroscopique détaillé de la luminescence émise par l'azote actif a été fait par Rayleigh et Fowler (47). Il révèle la présence dans le rouge, le jaune et le vert d'un ensemble de bandes constituant une sélection du spectre de bandes ordinaire de l'azote. En ajoutant à l'azote actif certains gaz étrangers, en particulier le He, on constate un déplacement du maximum d'intensité vers le rouge.

L'introduction de n'importe quel gaz oxygéné dans un courant d'azote activé produit des effets fort remarquables. La durée de la luminescence est fort diminuée, le gaz étranger exerce une action catalytique sur la destruction de la forme active. Ensuite, il apparaît dans le violet et l'ultraviolet deux groupes de bandes que Rayleigh appelle β et γ. Le groupe γ est celui que l'on observe aussi en introduisant dans la flamme d'un bec Bunsen un des oxydes de l'azote. Cependant, la recherche analytique la plus minutieuse n'a pas permis à Rayleigh de déceler, ne fût-ce que des traces de composés nitriques ou nitreux dans l'azote actif mélangé à O_2. Ce dernier n'agit que catalytiquement.

L'hydrogène est totalement inerte vis-à-vis de l'azote actif. Son introduction ne provoque qu'une dilution de la lueur.

Les hydrocarbures gazeux, tels que le méthane, l'éthane, l'acétylène, font apparaître, en se mélangeant à l'azote actif, une teinte bleuâtre remplaçant la teinte jaune. Le spectroscope montre le spectre de bandes du cyanogène et l'analyse du contenu d'un tube en U, immergé dans l'air liquide, permet de reconnaître une abondante formation de H CN.

Les éthers haloïdes $CH\,Cl_3$, $C\,Cl_4$, $C_2\,H_5\,I$ donnent aussi du H CN avec mise en liberté de l'halogène.

Le NO conduit dans l'azote activé y donne lieu à une flamme verdâtre à spectre continu. Il se forme NO_2. D'après les expériences de Rideal et Willey (48), cette réaction assez paradoxale doit s'interpréter comme suit :

D'abord une molécule d'azote actif céderait son énergie d'activation à une molécule de NO

$$N'_2 + NO \rightarrow N_2 + NO'.$$

Celle-ci réagirait ensuite avec une molécule de NO ordinaire

pour donner du N_2 et du O_2,

$$NO' + NO \rightarrow N_2 + O_2.$$

Après quoi, s'effectueraient les réactions ordinaires

$$O_2 + 2NO \rightarrow 2NO_2,$$
$$NO_2 + NO \rightarrow N_2O_3.$$

Cette suite de réactions est d'une grande importance. Tout d'abord, le dosage de l'anhydride nitreux obtenu a permis à Rayleigh d'estimer la concentration de la forme chimiquement active dans l'azote activé par la décharge. Cette concentration est de l'ordre de grandeur de 0,5 pour 100. Ensuite, la mesure de la chaleur dégagée par la formation au sein de l'azote activé d'une quantité connue d'oxygène, permet de déterminer l'énergie d'activation de l'azote, puisque l'on connaît la chaleur de formation du NO à partir du O_2 et du N_2 ordinaires. Cette énergie d'activation a été trouvée par cette méthode, et par une autre connexe, égale à 43 000^{cal} dans les belles recherches récemment effectuées par Rideal et Willey.

Les mêmes auteurs ont fait une étude systématique de l'action de l'azote actif sur un certain nombre de gaz et de vapeurs. Ils confirment le résultat de Rayleigh pour le O_2 et le H_2. De même pour les halogènes : l'iode et le brome donnent des altérations de teintes caractéristiques tirant sur le bleu et sur le rouge respectivement. L'action sur le chlore est moins marquée. Un mélange de Cl_2 et de H_2 donne principalement H Cl. Cette réaction est interprétée comme provoquée par un transport de l'énergie d'activation des molécules d'azote aux molécules de chlore. La décomposition réciproque de l'hydracide halogénée a été observée pour H Br et surtout pour HI, mais non pour H Cl. Le NH_3 se décompose.

Un certain nombre de corps solides ou liquides ont été soumis à l'action de l'azote actif.

Parmi les métalloïdes, nous avons déjà signalé le Br_2 et le I_2 qui paraissent agir par leur vapeur. Le S donne une lueur bleue et un dépôt vert transparent. Le P blanc se transforme en P rouge, parfois avec certains effets lumineux de courte durée jusqu'ici inexpliqués.

Pour ce qui est des métaux, l'action du mercure est fort caractéristique. La vapeur de mercure transforme la lueur jaune en lueur verte due au spectre de lignes caractéristique du mercure. En même temps, il se forme un nitrure solide. Si l'on fait passer de l'azote actif sur du mercure liquide dont la surface est constamment agitée, la lueur s'éteint au-dessus du mercure, qui s'altère visiblement. Le nitrure ainsi formé est explosif sous l'action de la chaleur. Traité par l'eau, il donne du NH_3 reconnaissable au réactif de Nessler.

Le Na se comporte à peu près de même, donnant du nitrure avec apparition de la teinte jaune de la raie D. Le Tl donne une lumière verte particulièrement intense. D'autres métaux, tels que le Zn, le Cu, le Mg et le Pb, émettent eux aussi leur spectre de ligne en se transformant en nitrures.

Parmi les corps composés étudiés par Rayleigh, $Sn\,Cl_2$ donne une lueur bleue, $Hg\,I_2$ une lueur violette, $Hg\,Cl_2$ une lueur verte. Les oxydes MnO_2, CuO, détruisent la luminescence de l'azote actif sans subir d'altération sensible.

Lewis a constaté, et ses observations sont confirmées par Jevons (49), que bon nombre de composés non seulement modifient la teinte de la lueur de l'azote actif, mais deviennent eux-mêmes phosphorescents. Tel est le cas du nitrate d'uranyle, du sulfure de zinc, des chlorures alcalino-terreux.

L'action purement catalytique que divers métaux exercent sur la désactivation de l'azote a été étudiée par Willey. Lorsqu'un courant d'azote actif passe sur un fil de Pt, nu ou recouvert d'une mince couche de Cu, de Ag, de Fe, de Zn, de Wo, de Mo, la température du fil s'élève. Cet effet est beaucoup plus intense pour le Cu que pour les autres métaux. Pour ceux-ci, l'élévation de température est proportionnelle à la vitesse du temps écoulé entre l'activation et le passage sur le fil. L'élévation de température est, d'autre part, très probablement proportionnelle à la concentration du courant gazeux en azote actif. On a donc

$$[N_2'] = \frac{k}{t},$$

et par différentiation

$$d[N_2'] = -\left(\frac{k}{t^2}\right) dt,$$

c'est-à-dire, puisque $t = \frac{[N_2']}{k}$

$$\frac{d[N_2']}{dt} = -\frac{1}{k}[N_2']^2.$$

En d'autres mots, la désactivation de l'azote est bimoléculaire par rapport à la molécule active, comme l'avait d'ailleurs déjà montré Angerer (50).

Ce dernier fait s'expliquerait aisément si l'azote actif était monoatomique comme l'hydrogène de Wood. Cette manière de voir a été adoptée dès le début de ses recherches par Rayleigh et ensuite acceptée par Kœnig. Un fait qui la confirme quelque peu, c'est que malgré plusieurs tentatives, il n'a pas été possible de condenser dans l'air liquide l'azote actif, comme Wendt et Landauer ont pu le faire pour le H_3. Ce n'est donc pas, semble-t-il, par une formule telle que N_3 ou toute autre exprimant une complexité moléculaire plus grande, qu'il faut représenter la molécule activée de l'azote.

L'hypothèse de la dissociation en atomes est aussi, selon Rayleigh, celle qui rend le mieux compte d'une particularité très intéressante constatée par cet auteur. Le refroidissement énergique du courant de gaz activé provoque une extinction rapide de la luminescence, laquelle se prolonge au contraire sous l'action de la chaleur. Ces variations dans la durée de la luminescence seraient l'indice d'une réaction dont la vitesse présenterait un coefficient de température négatif. Or, il a été montré plus haut que probablement les réactions entre atomes ne nécessitent aucune énergie d'activation. La vitesse de ces réactions en un volume donné ne dépend donc que du nombre des collisions qui se produisent par seconde dans ce volume. A densité constante, ce nombre est proportionnel à $\sqrt{T}$, mais si la densité du gaz varie, le nombre de collisions varie comme le carré de cette densité. Cette dernière, à pression constante, étant en raison inverse de la température, il est clair que dans les mêmes conditions le nombre des collisions s'exprime par $kT^{-\frac{3}{2}}$ en désignant par k une constante. Il faut remarquer toutefois que, dans les expériences quantitatives de Constantinides, cette loi n'a pas été retrouvée.

Le caractère atomique de l'azote actif concorderait aussi avec certaines données que la méthode des chocs électroniques et la

spectroscopie ont permis de recueillir au sujet de l'énergie d'activation de l'azote.

Hogness et Lunn (51), en analysant par la méthode de dispersion magnétique de Dempser les ions produits dans l'azote par le choc d'électrons accélérés par les potentiels critiques 16,95 volts et 27,6 volts, sont arrivés à la conclusion suivante : à 16,9 volts il se formerait des ions d'azote positifs représentés par $(N_2)^+$. A 24,6 volts, la formation de ces ions serait accompagnée de leur décomposition en deux atomes dont l'un serait un ion positif

$$(N_2)^+ \rightarrow N^+ + N.$$

Mais on connaît, par les travaux de Hopfield (52), l'énergie d'ionisation de l'atome d'azote. Cette énergie est de 14,5 volts. On obtient ainsi l'énergie de dissociation x de la molécule comme différence entre les nombres 24,6 et 14,5. Au lieu de la valeur 10,1 volts ainsi obtenue, Birge et Sponer (53) considèrent comme plus exacte la valeur de 11,4 qui concorderait avec l'énergie d'activation de l'azote. D'après Birge (54), cette énergie est la somme de deux termes, une énergie de 9,3 volts de caractère électronique et une énergie oscillatoire de 2,2 volts. Dans la désactivation, cette dernière seule serait émise sous forme de rayonnement. Elle correspond à la longueur d'onde de 5600 U. A., c'est-à-dire aux longueurs d'onde moyennes de la bande qui, dans le spectre de l'azote actif, a été appelée la bande α. (Nous avons vu que, selon les observations de Rayleigh, les bandes β et γ de ce spectre sont dues à la présence de gaz oxygénés.)

Ces considérations auxquelles se rallie Johnson (55) feraient conclure que l'azote actif n'est que de l'azote dissocié en atomes, la chaleur de dissociation et, par conséquent, d'activation, étant de 263 000^{cal} (correspondant à 11,4 volts).

On pourrait opposer à cette argumentation qu'elle perdrait toute valeur si la chaleur de dissociation de l'azote était trouvée fort différente par d'autres méthodes.

L'absence de dissociation de l'azote aux températures les plus élevées auxquelles le filament de tungstène a été porté dans les expériences de Langmuir, ne peut fournir qu'une limite inférieure d'ailleurs imprécise.

Eucken (56) a tenté de calculer l'énergie de dissociation de la

molécule d'azote en remarquant qu'elle est donnée par l'intégrale

$$q = \int_{x_0}^{x} K\,dx,$$

où K est la force qui s'exerce entre les deux atomes et x la distance qui les sépare. La force K à la distance x_0 est en rapport avec la fréquence de vibration des atomes dans la molécule normale, fréquence qui peut se déduire entre autres de la courbe des chaleurs moléculaires aux températures élevées. Cette valeur initiale étant déterminée, la valeur de l'intégrale se calcule à partir de la chaleur de dissociation connue de l'hydrogène en admettant que, dans toutes les molécules, la loi des variations de K en fonction de x est la même. La valeur définitivement indiquée pour la chaleur de dissociation de l'azote serait d'environ 16 volts en bonne concordance avec les conclusions de Grimm (57).

Merton et Pilley ont observé qu'un mélange de N_2 et de He avec forte prédominance de ce dernier gaz, émet un spectre de lignes de N_2 lorsqu'on le soumet au bombardement d'électrons accélérés par des potentiels supérieurs aux potentiels d'excitation de He (19,05 volts et 20,50 volts), mais inférieurs à son potentiel d'ionisation (24,5 volts). De ce fait, Compton infère en appliquant les données relatives à la transmission de l'énergie d'une espèce moléculaire à une autre, que le potentiel de dissociation de l'azote ne doit pas être fort éloigné de 19 volts.

Quoiqu'il en soit de la grandeur de l'énergie de dissociation de l'azote, le chiffre le plus faible qui ait été avancé est celui de Birge, 11,4 volts.

Par conséquent, toutes les déterminations qui conduisent pour l'énergie d'activation à une valeur notablement plus petite ne s'accordent guère avec l'hypothèse qui identifie, dans le cas de l'azote, dissociation et activation.

Constantinides en se basant sur le fait que l'azote actif n'ionise pas la vapeur de mercure, mais semble ioniser la vapeur d'iode, conclut que le voltage d'activation est compris entre 9,4 et 10,4 volts. L'énergie correspondante resterait accumulée dans la molécule d'azote par le fait qu'un électron transporté sur une

orbite quantifiée supérieure se trouverait dans l'impossibilité de retomber spontanément sur l'orbite normale en émettant la raie correspondante. La théorie de Bohr comporte, en effet, un principe de sélection qui interdit les sauts quantiques ne satisfaisant pas à de certaines conditions. On peut donc effectivement concevoir l'existence d'états anormaux métastables ainsi appelés parce que le retour de la molécule à l'état normal ne peut s'accomplir que moyennant la collision avec une autre molécule. Au moment de cette collision, un rayonnement est émis. D'après les expériences de Constantinides, il serait d'assez petite longueur d'onde pour arracher aux électrodes des photo-électrons de grande vitesse. Au sein même de l'azote activé, aucune ionisation ne se produit sauf en présence de gaz étrangers dont les potentiels d'ionisation permettent de fixer une limite inférieure à l'énergie d'activation de l'azote. Dans beaucoup de cas, en absence d'ionisation, on constate l'activation des gaz introduits dans l'azote actif. L'énergie d'activation de celui-ci, inférieure à l'énergie d'ionisation du gaz étranger, doit d'autre part dépasser un de ses potentiels de résonance.

L'opinion qui ferait de l'azote activé une molécule métastable fut émise tout d'abord par Saha et Sur (58), qui lui attribuent une énergie d'activation correspondant à 8,5 volts.

Cette énergie est encore bien supérieure à celle de 43 000^{cal} (1,9 volt) trouvée dans les expériences calorimétriques directes de Rideal et Willey exposées plus haut, et confirmée par l'étude de l'échauffement d'un fil dans l'azote actif ainsi que par l'étude des effets exercés par ce dernier sur des gaz étrangers à potentiels critiques connus.

L'écart si considérable entre les valeurs trouvées par différents auteurs pour l'énergie d'activation de l'azote ne peut, semble-t-il, s'expliquer que par l'hypothèse récemment émise par Willey, à savoir que l'azote, après avoir traversé la décharge, contient deux formes actives bien distinctes. L'une serait de l'azote dissocié et donnerait lieu, selon les vues de Birge et Sponer, et de Foote, Ruark et Chenault, à tous les effets de luminescence observés par Rayleigh. L'autre serait une molécule métastable, ou peut-être acétylénique, dont l'énergie d'activation serait seulement de 43 000^{cal}. Ce serait cette deuxième forme active, de loin la

plus abondante, qui interviendrait dans tous les effets chimiques de l'azote activé. Cette hypothèse est supportée par un fait important découvert par Willey que nous avons déjà signalé. On peut supprimer les effets lumineux (soit en faisant suivre la décharge condensée d'une décharge de faible densité de courant, soit en employant cette dernière seule) sans dépouiller l'azote des propriétés chimiques spéciales qui le font considérer comme actif.

CONCLUSION.

L'étude détaillée que nous venons de faire des formes actives de l'hydrogène et de l'azote suggère quelques remarques générales.

Certainement, pour une des formes actives de l'hydrogène, et probablement, pour une des formes actives de l'azote, l'état d'activation, au sens d'Arrhénius, est la dissociation en atomes. L'importance fondamentale de cette dissociation du point de vue thermodynamique général a été nettement signalée dès 1914 par Briner (C0). On peut dire que, dans leur ensemble, les études récentes sur l'hydrogène et l'azote actifs n'ont fait que confirmer les vues de cet auteur. On peut même ajouter qu'il existe quelques indices directs de la stabilité relative de la forme atomique pour des gaz autres que le H_2 et le N_2. Kœnig décrit un oxygène actif différent de l'ozone et obtenu dans les mêmes conditions que l'azote actif. Il le considère comme formé d'atomes de O, d'ailleurs capables de se fixer sur des molécules de O_2 pour former de l'ozone.

Cette interprétation est fort plausible et tout porte à croire que l'hydrogène atomique et l'hydrogène triatomique ont entre eux des rapports analogues, le second ne pouvant se former que par l'intermédiaire du premier. Peut-être même la formation de molécules triatomiques est-elle assez générale. C'est ainsi que Bodenstein, pour expliquer les faits relatifs à la cinétique de l'action du Cl_2 sur le CO, se voit amené à postuler l'existence d'une molécule Cl_3.

Le point le plus mystérieux à l'heure actuelle est la nature exacte de cette molécule métastable de N_2 à laquelle Willey se voit forcé de recourir pour expliquer la chaleur d'activation trouvée par Rideal et Willey. Cette hypothèse, que les faits

semblent bien entendu légitimer dès à présent, gagnerait un grand intérêt s'il devenait possible de préciser le modèle d'une molécule de N_2 dans ses états stable et métastable. Peut-être y arrivera-t-on par l'étude du cas, sans doute plus simple, de l'hélium, dont l'isomérie spectrographique est bien connue. S'il faut en croire Manley (61), l'hélium est, lui aussi, activé par la décharge électrique et se combine alors au mercure. On entrevoit, en tout cas, toute l'importance de ces états moléculaires anormaux que la théorie des quanta permet de prévoir, et dont les rapides progrès de la physique nous font espérer dans un avenir prochain une connaissance plus précise.

Bibliographie.

1. A. de Hemptinne, *Ann. Soc. Sc. Brux.*, 1906, 1908, 1911; *Bull. Acad. Roy. Belg.*; *Cl. Sc.*, n° 12, 1911.
2. G. L. Wendt, R. S. Landauer, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 930; 44, 1922, p. 510.
3. Y. Venkataramaiah, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 261; *Nature*, 111, 1923, p. 583; 112, 1923, p. 57.
4. R. W. Wood, *Proc. Roy. Soc.*, A, 97, 1920, p. 455; 102, 1923, p. 51; *Phil. Mag.*, (6), 42, 1921, p. 729; 44, 1922, p. 538.
5. K. F. Bonhoeffer, *Zeitschr. phys. Chem.*, 113, 1924, p. 199; 116, 1925, p. 391; 119, 1926, p. 385.
6. A. L. Hughes, *Phil. Mag.*, 41, 1921, p. 778.
7. G. Glockler, W. P. Baxter, R. H. Dalton, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 59.
8. G. Cario, J. Franck, *Zeitschr. Phys.*, 11, 1922, p. 161.
9. O. S. Duffendack, K. T. Compton, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 583.
10. A. R. Olson, C. H. Meyers, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 389.
11. W. Mund, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 36, 1927, p. 19.
12. F. H. Newmann, *Phil. Mag.*, 43, 1922, p. 415; 44, 1922, p. 215.
13. W. Duane, G. L. Wendt, *Phys. Rev.*, 10, 1917, p. 116.
14. I. Langmuir, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 34, 1912, p. 860; 36, 1914, p. 1708; 37, 1915, p. 417; 38, 1916, p. 1145.
15. Osann, *Journ. f. prakt. Chem.* de 1854 à 1864; *Pogg. Ann.* de 1855 à 1859.

16. Lowenthal, *Journ. f. prakt. Chem.*, 73, 1858, p. 116.
17. Magnus, *Pogg. Ann.*, 104, 1858, p. 555.
18. A. C. Grubb, *Nature*, 111, 1923, p. 600 et 671.
19. P. Anderson, *Journ. Chem. Soc.*, 121, 1922, p. 1153.
20. A. E. Mitchell, A. L. Marshall, *Journ. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 2448.
21. F. Paneth, K. Peter, *Zeitschr. f. Electroch.*, 30, 1924, p. 504.
22. G. Edgar, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 673.
23. Isnardi, *Zeitsch. f. Electroch.*, 21, 1915, p. 405.
24. K. Wohl, *Zeitschr. f. Electroch.*, 30, 1924, p. 49.
25. Franck, Knipping, Krüger, *Verh. D. Phys. Ges.*, 21, 1919, p. 728.
26. P. S. Olmstead, K. T. Compton, *Phys. Rev.*, 22, 1923, p. 559.
27. M. Bodenstein, G. Jung, *Zeitschr. Phys. Chem.*, 121, 1926, p. 127.
28. M. Bodenstein, *Sitzungsb. preuss. Acad. Wiss.*, 1926, p. 164.
29. H. S. Taylor, A. L. Marshall, *Journ. phys. chem.*, 29, 1925, p. 1140.
30. Dickinson, *Nature*, 114, 1924, p. 847.
31. Mitchell, *Nature*, 116, 1925, p. 487.
32. W. A. Noyes, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 1003.
33. T. E. Philipp, J. B. Taylor, *Phys. Rev.*, 29, 1927, p. 309.
34. F. Haber, W. Zisch, *Zeitsch. Phys.*, 9, 1922, p. 302.
35. W. H. Crew, T. O. Hulburt, *Phys. Rev.*, 30, 1927, p. 124.
36. E. P. Lewis, *Astroph. Journ.*, 12, 1900, p. 219; 20, 1904, p. 49; *Ann. d. Phys.*, 2, 1900, p. 249; *Phys. Rev.*, 1, 1913, p. 469; *Nature*, 111, 1923, p. 599.
37. R. J. Strutt (Rayleigh), *Proc. Roy. Soc.*, 85, 1911, p. 219; 86, 1912, p. 56 et 262; 87, 1912, p. 180; 88, 1913, 110 et 539; 91, 1915, p. 303; 92, 1916, p. 428; *Journ. Chem. Soc.*, 113, 1918, p. 200.
38. E. J. B. Willey, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 2188 et 2831.
39. A. Kœnig, *Zeitsch. f. Electroch.*, 21, 1915, p. 266.
40. M. Pirani, E. Lax, *Wiss. Ver. Siemens Cons.*, 2, 1922, p. 203.
41. P. A. Constantinides, *Phys. Rev.*, 30, 1927, p. 95.
42. F. Comte, *Phys. Zeitsch.*, 14, 1913, p. 74.
43. Tiede et Domke, *Ber.*, 46, 1913, p. 4103.
44. Merton, Pilley, *Proc. Roy. Soc.*, 107, 1925, p. 411.
45. Compton, *Phil. Mag.*, 50, 1925, p. 512.
46. Krepelka, *Nature*, 112, 1923, p. 184.
47. Rayleigh et Fowler, *Proc. Roy. Soc.*, 86, 1912, p. 105.
48. E. K. Rideal, E. J. B. Willey, *Journ. Chem. Soc.*, 1926, p. 1804; 1927, p. 669.
49. Jevons, *Nature*, 111, 1923, p. 705.
50. v. Angerer, *Phys. Zeitschr.*, 22, 1921, p. 97.
51. Hogness, Lunn, *Phys. Rev.*, 26, 1925, p. 786.
52. Hoffield, *Phys. Rev.*, 27, 1926, p. 801.
53. R. T. Birge, H. Sponer, *Phys. Rev.*, 28, 1926, p. 572.
54. R. T. Birge, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 294; *Nature*, 117, 1926, p. 81.
55. R. C. Johnson, *Nature*, 119, 1927, p. 9.

56. A. Eucken, *Liebigs Ann.*, **440**, 1924, p. 111.
57. A. Grimm, *Zeitsch. f. Electroch.*, 31, 1925, p. 474.
58. M. N. Saha, K. K. Sur, *Phil. Mag.*, 48, 1924, p. 421.
59. Foote, Ruark, Chenault, *Phys. Rev.*, 25, 1925, p. 24.
60. Briner, *Journ. Chim. Phys.*, **12**, 1914, p. 109.
61. Makley, *Nature*, **114**, 1924, p. 861; **116**, 1925, p. 337 et 947.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. MUND.

M. Mund. — Depuis le moment où le Rapport que vous avez sous les yeux a été envoyé à l'impression, quelques résultats touchant la question de H_3 ont été obtenus dans mon laboratoire (1). Tout d'abord de l'hydrogène parfaitement pur et sec a été mis en contact avec du mercure soigneusement purifié en présence d'environ 40 millicuries de radon. La surface du mercure est restée parfaitement inaltérée, du moins dans toutes les expériences où des précautions suffisantes avaient été prises pour débarrasser l'hydrogène de toute trace d'oxygène et d'azote. On sait que Duane et Wendt en faisant passer sur du mercure de l'hydrogène activé par les particules α, ont observé la formation d'une poudre cristalline jaune à laquelle ils attribuent la composition d'un hydrure, mais qu'ils n'ont pu soumettre à l'analyse. Il semble résulter de nos expériences que le corps jaune obtenu par Duane et Wendt indique la présence d'une impureté dans l'hydrogène qu'ils ont employé. Il est un second point où il nous a été impossible de confirmer les observations des mêmes auteurs. Ceux-ci en irradiant de l'hydrogène par les rayons α d'environ 30-50 millicuries de radon, enfermés dans une petite sphère en verre à parois très minces, ont constaté une diminution de pression de l'hydrogène attribuable selon eux à la formation d'hydrogène triatomique. Une dénivellation de $0^{cm}, 3$ de Hg aurait été atteinte 3 heures après le début de l'irradiation, et aurait disparu en suivant approximativement la loi de désintégration des dépôts actifs à partir du moment où le radon aurait été retiré de la petite sphère. J'ai montré dans mon Rapport que l'interprétation donnée par Duane et Wendt des phénomènes qu'ils ont observés se concilie difficilement avec la rapide destruction de H_3. Cette réflexion, ainsi que le fait que Duane et Wendt ont mesuré les pressions au moyen d'un manomètre à mercure dont l'une des branches ne présentait qu'un diamètre intérieur de $0^{cm}, 05$, nous ont engagés

(1) En collaboration avec M. E. Ponsaerts.

à reprendre des expériences analogues. Le manomètre élastique que nous avons utilisé présentait une sensibilité supérieure à celle d'un manomètre à mercure. L'hydrogène irradié par la même méthode que dans les expériences de Duane et Wendt, mais avec une plus grande quantité de radon, n'était en contact qu'avec des parois de verre. Dans ces conditions, aucune variation de pression atteignant $0^{cm}, 01$ de Hg n'a été observée.

Des expériences sont en cours pour contrôler les autres constatations que Duane et Wendt ont faites à propos de l'hydrogène triatomique dont ils affirment la production par les particules α.

Comme le Rapport que j'ai l'honneur de présenter au Conseil constitue essentiellement une étude monographique des formes dites actives de l'hydrogène et de l'azote, je me bornerai à insister ici sur deux idées plus générales que cette étude particulière semble suggérer.

La théorie de l'activation telle qu'elle a été formulée par Arrhenius implique la conséquence suivante : pour qu'une transformation chimique ait lieu entre plusieurs molécules, il ne suffit pas que celles-ci se rencontrent; il faut encore que le complexe résultant de leur union soit activé. L'activation du complexe peut résulter de différents facteurs encore hypothétiques, mais on peut concevoir qu'elle soit, dans certains cas du moins, produite par le fait que les molécules se rencontrant sont elles-mêmes dans un état énergétique différent de leur état normal. Cet état des molécules, nous l'appellerons *état d'activation au sens d'Arrhenius*. Cette définition implique cette conséquence (qui constitue en quelque sorte un critérium d'activation) que la molécule pour mériter le nom d'active doit être telle que pour pouvoir participer à la réaction considérée, elle ne doive plus au préalable absorber une nouvelle énergie d'activation. D'après cette définition, il serait par exemple impossible de considérer l'ozone comme une forme active de l'oxygène au sens d'Arrhenius, car pour participer à la réaction $2\,O_3 = 3\,O_2$, la molécule d'ozone doit très probablement être encore activée. La même remarque s'applique à l'hyzone et à toutes les molécules analogues qui, pour être particulièrement réactionnelles, ne peuvent pas, sans plus, être considérées comme « actives » (au sens d'Arrhenius). Par contre, il existe des raisons expérimentales, consignées dans

mon Rapport, qui semblent indiquer que les formes atomiques de l'hydrogène et de l'azote (tout au moins par rapport aux réactions considérées) sont actives, c'est-à-dire sont capables de réagir sans devoir absorber une énergie d'activation ultérieure.

En second lieu, il me semble intéressant de noter que le rapprochement que j'ai tenté de faire entre les expériences de Bonhoeffer sur l'hydrogène actif et celles de Bodenstein sur le brome moléculaire, aboutit à une confirmation de cette idée introduite par Herzfeld, à savoir que la réaction entre deux atomes ou molécules n'est possible que si une troisième particule intervient pour absorber une énergie égale à l'énergie d'activation de la réaction inverse.

M. Briner. — Le Rapport de M. Mund nous a renseignés sur les formes actives des éléments azote et hydrogène, que l'on atteint généralement dans les décharges électriques. Ces résultats nous aideront sans doute à comprendre ceux que l'on obtiendra dans la suite, car il est bien probable qu'on ne se bornera pas à l'étude de ces deux éléments.

Ce que nous avons tout particulièrement retenu de cet intéressant Rapport, c'est la mise en évidence, avec leurs caractères propres, des différentes formes actives en présence desquelles le chimiste peut se trouver. Parmi ces formes actives, ou activées au sens d'Arrhenius et de Jean Perrin, on rencontre des atomes libres, des assemblages d'atomes en molécules métastables, des particules étrangères positivement ou négativement chargées. De toutes ces formes actives, les atomes libres constituent certainement celle dont l'existence est la moins contestée.

M. Mund a bien voulu rappeler un travail d'ensemble que nous avons rédigé sur cette question, ce dont je lui suis très reconnaissant. Dans ce travail, nous avons attribué, dans les systèmes homogènes gazeux, un rôle réactionnel très important aux atomes. Leur action est, sans doute, moins générale que nous ne l'avions pensé alors, mais elle existe certainement, comme l'ont déjà fait ressortir les rapports et les discussions du Conseil [1]. La concentration de ces atomes dans le système sera d'autant plus forte

[1] *Voir* Rapport de M. Rideal.

que les températures seront plus élevées; c'est pourquoi on doit s'attendre à les retrouver dans l'action des décharges en arc; or il est admis, je pense, que les spectres d'arc sont précisément des spectres d'atomes libres.

Je rappellerai, pour terminer, que les atomes d'hydrogène ont été utilisés industriellement dans le chalumeau à flamme d'hydrogène atomique, réalisé par Langmuir en soufflant de l'hydrogène au travers d'un arc très intense.

Indiquons ici, à ce propos, que la réaction de formation d'hydrogène moléculaire est de toutes les réactions chimiques celle qui dégage le plus d'énergie par gramme de substance (environ 50 000^{cal}).

M. Rideal. — D'après M. Mund, les atomes des éléments sont toujours actifs, en ce sens qu'ils ne réclament pour réagir aucune énergie d'excitation; cependant, il semble que la combinaison de l'azote et de l'hydrogène ne peut se faire par l'action mutuelle d'*atomes* d'hydrogène et de *molécules* d'azote, tandis que des atomes d'hydrogène excités ou un catalyseur métallique, peuvent provoquer cette combinaison.

M. Mund. — Je pense que les faits expérimentaux (Bodenstein), cités dans mon Rapport, suggèrent l'opinion que lorsqu'un atome libre peut réagir exothermiquement, la réaction a lieu sans apport d'énergie d'activation. Cela ne signifie pas, bien entendu, qu'un atome libre réagira nécessairement avec une molécule ou un atome quelconque. C'est ainsi que les travaux de M. Rideal lui-même semblent indiquer que, dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène, la réaction n'a lieu, en phase gazeuse, qu'avec l'ion (moléculaire ou atomique) d'azote et non avec la molécule neutre.

M. Lowry. — M. Mund n'a pas signalé une observation que j'ai faite il y a 16 ans [1], d'après laquelle il existe, semble-t-il, une troisième forme d'azote actif qui vient s'ajouter à celles qui sont présentes dans l'azote actif de Strutt.

---

[1] *Trans. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 1152-1158; *Trans. Faraday Soc.*, 9, 1913, p. 189-191.

Cette forme nouvelle était préparée en mélangeant de l'air qui avait été soumis à une décharge sous haute tension avec de l'air qui avait passé à travers un ozoniseur. Examinés séparément, ces deux produits contenaient trop peu de peroxyde d'azote pour montrer un spectre d'absorption bien apparent, même si les observations étaient faites à travers une colonne de 12^m de long; mais après le mélange des gaz, le spectre apparut très nettement.

L'air provenant de l'arc à haute tension contenait donc un produit qui pouvait être oxydé par l'ozone, tandis que l'azote actif de Strutt ne donne pas cette réaction.

M. Berthoud. — M. Mund a fait dans son Rapport, une brève allusion à l'hypothèse de Bodenstein, concernant l'intervention des molécules Cl_3 dans la formation du phosgène. Je dois dire que l'existence de ce chlorozone auquel Cathala attribue un rôle de premier plan dans les réactions du chlore, ne me paraît nullement nécessaire pour rendre compte des faits observés. C'est d'ailleurs aussi la conclusion à laquelle Bodenstein est arrivé dans ses derniers travaux. On peut en dire autant du bromozone Br_3 que Cathala, ainsi que Ghosh et Purakayasta, font intervenir dans la bromuration photochimique des composés éthyléniques.

Pour l'action du brome sur l'acide cinnamique, ces auteurs ont proposé le processus représenté par les équations

$$(1) \qquad Br_2 + h\nu \rightarrow Br_2.$$

$$(2) \qquad Br + Br_2 \rightarrow Br_3.$$

$$(3) \qquad Br_3 + A \rightarrow A\,Br_2 + Br,$$

$$(4) \qquad 2\,Br \rightarrow Br_2.$$

En fait, le principal argument opposé par Cathala à l'interprétation que j'ai donnée de cette réaction [1] est devenu sans valeur, car nous avons obtenu actuellement de très sérieux indices de la formation du polymère $A_2\,Br_2$. D'autre part, cette interprétation conduit directement à une application de la photolyse sensibilisée des composés dibromés (telle que celle du dibro-

[1] *Voir* Rapport sur la « Sensibilisation photochimique », p. 134.

mure du nitrile α phénylcinnamique), ainsi que de l'action sensibilisatrice du brome ou de l'iode dans la transposition des isomères géométriques. Elle me paraît donc devoir être préférée à celle de Cathala et de Ghosh.

Quant à la formation du phosgène, sa vitesse à une température élevée dans l'obscurité est donnée par la relation (1)

$$\frac{d[CO\,Cl_2]}{dt} = k[CO][Cl_2]^{\frac{3}{2}},$$

ce qui peut s'expliquer par l'un ou l'autre des processus suivants :

	A.		B.	
(1)	Cl_2	$\rightleftharpoons 2\,Cl,$	Cl_2	$\rightleftharpoons 2\,Cl,$
(2)	$Cl^2 + Cl$	$\rightleftharpoons Cl_3,$	$Cl + CO$	$\rightarrow CO\,Cl,$
(3)	$Cl_3 + CO$	$\rightarrow CO\,Cl_2 + Cl,$	$CO\,Cl + Cl_2$	$\rightarrow CO\,Cl_2 + Cl.$

D'après les mesures de Bodenstein, la formule qui exprime la vitesse de la photosynthèse du phosgène est variable suivant la température à laquelle on opère. A une température élevée (environ 400°), la vitesse est exprimée, quand l'absorption de la lumière est faible, par la relation

$$v = kI_0^{\frac{1}{2}}[Cl_2]^{\frac{3}{2}}[CO]$$

qui présente la plus grande analogie avec la formule relative à la réaction thermique. Le processus doit donc être le même dans les deux cas.

A la température ordinaire, l'expression de la vitesse devient

$$v = kI_0^{\frac{1}{2}}[Cl_2]^{\frac{3}{2}}[CO]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(faible absorption)}.$$

Si l'on admet la formation des molécules Cl_3 il faut, pour rendre compte de ce résultat, supposer avec Bodenstein, que la plupart des molécules Cl_2 activées par la lumière, sont désactivées par les molécules CO, avant de se dissocier. Le processus devient

(1) En faisant abstraction de la réaction inverse.

alors

$$(1)\quad Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl_2'$$
$$(2)\quad Cl_2' + CO \rightarrow Cl^2 - CO',$$
$$(3)\quad Cl_2' \rightarrow 2\,Cl,$$
$$(4)\quad Cl + Cl_2 \rightleftharpoons Cl_3,$$
$$(5)\quad Cl_3 + CO \rightarrow CO\,Cl_2 + Cl,$$
$$(6)\quad 2\,Cl \rightarrow Cl^2.$$

Toutefois, cette manière de voir se heurte à des difficultés que Bodenstein lui-même a mises en évidence. Notons en particulier qu'une activation des molécules Cl_2 par l'oxyde de carbone est contraire aux conclusions de Franck d'après lesquelles l'absorption d'un quantum de lumière par la molécule de chlore et la dissociation de cette dernière se font en un seul temps. Bodenstein a été conduit ainsi à envisager un autre processus dans lequel les molécules Cl_3 n'interviennent pas et dont une variante est représentée par les équations suivantes :

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\,Cl,$$
$$CO + Cl \rightleftharpoons CO\,Cl,$$
$$CO\,Cl + Cl_2 \rightarrow CO\,Cl_2 + Cl,$$
$$CO\,Cl + Cl \rightarrow CO\,Cl_2.$$

On remarque que ce processus qui rend bien compte de la cinétique de la réaction, ne diffère du processus B, relatif à la réaction thermique à température élevée, qu'en ce que la réaction $2\,Cl \rightarrow Cl$ est remplacée par $CO\,Cl + Cl \rightarrow CO\,Cl_2$. A basse température, la première de ces réactions serait beaucoup plus rapide que la deuxième. A température élevée, ce serait l'inverse.

Quoi qu'il en soit, l'intervention des molécules Cl_3 n'est nullement nécessaire pour expliquer la synthèse du phosgène.

M. Swarts. — La deuxième interprétation de Bodenstein au sujet de la synthèse du phosgène ne me paraît pas plus simple que la première; elles impliquent toutes deux l'intervention d'un complexe : CO Cl dans un cas, Cl_3 dans l'autre.

M. Berthoud. — Les deux interprétations sont effectivement équivalentes quand il s'agit de la réaction évoluant à température

élevée. A la température ordinaire, où la vitesse croît proportionnellement à $(CO)^{\frac{1}{2}}$, il est nécessaire, si l'on admet l'intervention du complexe Cl_3, de faire l'hypothèse supplémentaire d'une désactivation des molécules Cl_2 par les molécules CO. Cette hypothèse, invraisemblable d'après Franck, n'est pas nécessaire si l'on suppose la formation d'un composé intermédiaire CO Cl.

M. Donnan. — Je voudrais connaître l'opinion de M. Mund sur un travail concernant l'obtention d'hydrogène actif dans la décharge silencieuse, fait dans mon laboratoire par M. Elliott.

Elliott a trouvé qu'une forme active de l'hydrogène peut être obtenue, d'une manière régulière et reproductible, en opérant dans un effluveur sous des pressions inférieures à 10^{cm} de Hg. Comme réactif accepteur, il employait le soufre. La quantité d'hydrogène sulfuré produite ainsi que la reproductibilité des expériences, sont en contradiction avec la suggestion de Paneth d'après laquelle H_2S proviendrait du verre.

La durée d'existence de cette forme active est intermédiaire entre celle de l'hydrogène monoatomique de Wood-Bonhoeffer (0,3 seconde) et celle de l'hydrogène actif produit par l'action de particules α (60 secondes). On peut récupérer environ 10 pour 100 de l'activité du gaz après condensation dans l'air liquide, ce qui semble démontrer qu'il ne s'agit pas ici d'hydrogène monoatomique. L'énergie d'activation calculée par Elliott n'a qu'une valeur provisoire. Des mesures électriques plus nombreuses et plus précises sont nécessaires et sont du reste en bonne voie.

M. Mund. — Je pense que pour se faire une idée définitive de ces recherches, il faut attendre qu'elles soient terminées. Il est intéressant de noter que la courte durée d'existence de la forme active obtenue par M. Elliott la ferait rattacher plutôt à l'hydrogène de Langmuir, alors que sa décondensation concorderait avec les propriétés attribuées par Wendt et Landauer à la forme triatomique.

M. Moureu. — Dans cette discussion, deux termes, analogues mais cependant bien distincts, reviennent à chaque instant : formes *actives* et formes *activées*. Il paraît utile de dissiper à

leur sujet toute équivoque. Voici comment — je pense être d'accord sur ce point avec les physicochimistes — m'apparaît la discrimination :

1° Une molécule d'hydrogène, H_2 par exemple, dite *activée*, est une molécule qui a été mise en état de réagir grâce à un complément d'énergie qu'elle a reçu (chocs intermoléculaires sous régime statistique). La concentration de ces molécules doit être en général très faible, parce que les chocs efficaces pour l'activation sont rares et que la durée de vie des molécules ainsi activées est courte. Aussi ces formes de molécules ne semblent-elles pas isolables dans la pratique.

Ceci s'appliquerait identiquement à toutes sortes de molécules dites de même *activées* (par un mécanisme semblable), qu'il s'agisse de molécules de corps simples (O_2, Cl_2, N_2, etc.), ou de corps composés (eau, alcool, etc.).

2° Tout autres sont les formes *actives* de l'élément hydrogène comme l'hydrogène triatomique H_3 dont il est question dans le beau rapport de M. Mund, et que l'on a appelé *hyzone* (il vaudrait mieux peut-être l'appeler *hydrozone*), forme qui a pris naissance sous l'action d'énergies extérieures sur l'hydrogène.

Ici, nous avons affaire à une véritable forme allotropique de l'hydrogène, et les atomes qui la constituent peuvent avoir des structures intimes plus ou moins différentes de celles de l'atome d'hydrogène ordinaire des molécules H_2. Cette forme est éminemment apte à réagir. Quant à sa concentration, elle doit être notablement supérieure à celle des molécules H_2 activées (selon le mode ci-dessus en 1°), et elle paraît dès lors isolable dans des conditions appropriées (sans doute difficiles à réaliser).

Il va sans dire que ceci s'applique de même aux formes *actives* des autres éléments, dont il a été parlé : Cl_3, N_3, etc.

3° En vue d'essayer de lever la confusion, il me semble que l'on pourrait conserver pour les formes d'éléments telles que H_3, Cl_3, etc., l'appellation de *formes actives*, tandis que pour les formes de molécules, dites actuellement *formes activées* (suivant le mode en 1°), on adopterait l'appellation de *molécules excitées* (le terme « excitées » est d'ailleurs employé parfois dans les Mémoires).

M. Jean Perrin. — Il est certain que des incertitudes ou des

confusions peuvent résulter de ce que la nomenclature est mal fixée relativement à ce que l'on nomme molécules actives, molécules activées ou excitées, molécules critiques, formes actives, etc.

Sans doute est-il d'abord nécessaire de bien préciser les diverses réalités que l'on peut avoir à considérer, après quoi le travail de la nomenclature sera aisé.

1° Tout d'abord, pour chaque atome (tel l'atome d'hydrogène), et aussi pour chaque molécule supposée isolée, on doit considérer une ou plusieurs suites d'états stationnaires (généralisation de ce qu'on admet pour l'atome d'hydrogène conçu par Bohr).

Celui de ces états qui a la plus faible énergie interne est, intrinsèquement, « stable ». Le passage de cet état stable à un état d'énergie supérieure se fera par absorption d'un quantum emprunté à la radiation ou à de l'énergie cinétique (choc non élastique). Tout état ainsi obtenu peut être dit *activé* ou *excité*.

Un tel état activé paraît « instable ». L'atome d'hydrogène excité, et abandonné à lui-même, prend bientôt *spontanément* l'un des états stationnaires d'énergie moindre en émettant de l'énergie sous forme d'une radiation (qui correspond à l'une des raies du spectre de l'hydrogène); en sorte que, soit directement, soit par étapes, l'état stable se trouve bientôt régénéré. Pour les autres atomes plus complexes (déjà pour l'hélium) ou pour les molécules, il se peut, au reste, qu'une suite de métamorphoses spontanées ainsi produite avec émission d'énergie à partir d'un état activé ou instable aboutisse à un état qui, sans être le plus stable, serait cependant stable, en ce sens qu'il ne se métamorphoserait jamais spontanément, sans apport préliminaire d'une énergie finie dans l'état d'énergie interne minimum (ou dans un autre état stable).

2° Considérons maintenant deux molécules qui se trouvent rassemblées par le hasard d'une rencontre, l'énergie interne de ce système complexe comprenant d'abord les énergies internes des deux molécules isolées, puis leur énergie cinétique relative, et en outre (éventuellement) une énergie potentielle pouvant correspondre à des forces (électriques ou magnétiques) exercées à ce moment par les deux molécules l'une sur l'autre. Pendant la rencontre très brève, la probabilité d'absorption d'une énergie

supplémentaire, empruntée à de la radiation, est faible (sans être strictement exclue).

Supposons qu'alors les deux molécules *réagissent*, c'est-à-dire disparaissent en même temps qu'apparaît un état stationnaire d'une autre molécule (molécules d'addition), laquelle pourra à son tour se briser en molécules autres que celles qui s'étaient rencontrées.

Nous devons bien alors accepter de dire que nos deux molécules ont été « activées », l'une par rapport à l'autre, activité qui est relative et non pas absolue.

3° Il sera enfin sans doute conforme au langage ordinaire, bien que pas très correct, de dire qu'une molécule est dans une forme active s'il arrive « souvent » qu'elle réagisse, comme il arrive disons-le pour le fluor. Et nous pouvons seulement ajouter, sans qu'une précision plus grande soit possible, qu'une molécule « activée », dont l'énergie interne est plus grande, a en moyenne « plus de chances » d'être active que la molécule stable non activée.

M. Pictet. — J'attire l'attention sur l'inconvénient qu'il y aurait à rendre synonymes les termes « stable » et « actif ».

M. Grignard. — La remarque de M. Pictet est utile parce que les chimistes organiciens n'emploient pas le mot « instable » dans le même sens que les physicochimistes. Pour les organiciens, un explosif est un corps instable, cependant il reste stable tant qu'on ne lui fournit pas un apport d'énergie. Si l'on considère, par exemple, les formes cétoniques et énoliques d'un même corps, on ne peut dire que l'une est spécialement une forme active. Elles ont l'une et l'autre leur activité particulière; cela dépend des corps auxquels on les oppose. Cependant, la forme énolique est instable par rapport à la forme cétonique puisqu'elle évolue spontanément vers celle-ci; il y a donc deux niveaux d'énergie différents. Et d'ailleurs, les organiciens appellent cette forme énolique, forme labile pour ne pas l'appeler « instable ». Notre mécanique étant de la mécanique appliquée, nous ne considérons pas seulement comme instable un cône posé sur la pointe, mais encore un tronc de cône posé sur sa petite base quand celle-ci est suffisamment petite.

M. Swarts. — On a défini les molécules activées (au sens d'Arrhenius) en disant que celles-ci se désactivent *spontanément*, tandis que les formes actives, telles celles de l'hydrogène, ne se désactivent pas spontanément. Cette distinction peut paraître de nature formelle, car il y a lieu de remarquer que l'on n'observe pas une molécule activée isolée, mais même dans les milieux les plus raréfiés, plusieurs millions de molécules. C'est dire que la désactivation peut être déterminée par la réaction d'une molécule activée sur une autre.

M. Mund. — La remarque de M. Swarts est de portée très générale, car jamais dans l'étude des transformations chimiques on n'observe ce qui se passe entre molécules isolées.

La définition que M. Swarts donne des molécules activées n'est pas celle que j'ai formulée en développant mon rapport.

M. Berthoud. — Il me semble qu'on attribue à Arrhenius une notion de molécules actives qui ne lui appartient pas. La lecture du Mémoire que ce savant a consacré à la question et où il s'agit de l'influence de la température sur la vitesse des réactions, ne permet pas de douter qu'Arrhenius considérait la forme active comme un véritable isomère de la substance étudiée. La notion de molécules instables, caractérisée par un incrément critique déterminé, n'est venue que plus tard (Berthoud, puis Marcelin).

M. Walden. — Arrhenius a utilisé pour la première fois l'expression de « molécule active » dans sa dissertation : « Recherches sur la conductibilité... » (Stockholm, 1883-1884).

Il s'est servi de cette expression pour caractériser des molécules chimiquement actives en solution aqueuse par opposition aux molécules chimiquement inertes, en précisant que cette activité est proportionnelle à la conductibilité électrique. Cette expression s'appliquait en réalité aux ions libres qui, pour des raisons extrinsèques, ne pouvaient être désignés dans la thèse d'Arrhenius que d'une façon détournée.

Comme Arrhenius admettait que ces molécules actives

$$(NH_3,\ CH_2COOH\ CO_2H \quad \text{ou} \quad HCl)$$

sont également hydratées, cette notion née de l'étude de corps dissous et éventuellement hydratés, ne peut être appliquée sans plus à des corps gazeux élémentaires tels que l'hydrogène actif, l'azote actif, etc. D'une manière générale, on pourrait peut-être soutenir que la notion d'hydrogène actif est équivoque parce que trop vague en l'absence de données précises sur la température, la concentration et la nature des autres composants.

Comme, d'autre part, on peut faire réagir une substance quelconque, c'est-à-dire la rendre active, il y aurait lieu de choisir pour ces états d'activités exaltées un terme spécial, tel que « ultra-actif ou momentanément actif ».

Une autre question se pose encore à ce sujet; qu'entend-on par « état naissant », en particulier par le terme si souvent employé dans nos traités : hydrogène à l'état naissant ?

Aujourd'hui, nous avons entendu parler des différentes formes de l'hydrogène actif, à l'état de protons H^+, à l'état atomique H ou polymérisé H_3.

Antérieurement, on parlait tout simplement de modifications allotropiques. Il y a peut-être un certain intérêt à se rappeler une ancienne définition de ces états allotropiques qui ne diffère pas trop de notre définition moderne.

Dans un travail couronné de Phipson, *La Force catalytique* (Paris, 1857), on trouve ce passage : l'état que nous appelons en chimie, l'état naissant des corps, n'est autre chose qu'un état allotropique. Cet état allotropique des corps est dû à un phénomène de *polarité* ayant pour effet de rendre les corps infiniment *plus électropositifs* ou *plus électronégatifs* qu'ils ne l'étaient.

M. Sidgwick. — Quelle que soit l'idée qu'Arrhenius s'est faite de la nature des molécules actives, sa distinction était basée sur le fait qu'une fraction seule des molécules capables de réagir, réagit réellement quand celles-ci se rencontrent au cours d'une réaction gazeuse se produisant sous la pression ordinaire avec une vitesse mesurable.

Par conséquent, ces molécules doivent différer des autres de quelque manière; il leur donna le nom de « molécules actives ».

Il apparaît nettement aujourd'hui, d'après l'allure du coefficient de température et pour d'autres raisons encore, que ces

molécules actives possèdent un excès d'énergie, un incrément critique et que leur concentration est déterminée par l'équation de Maxwell.

Il vaudrait mieux, toutefois, ne pas les qualifier d'« actives » :

1° Parce qu'il n'existe pas de différence spécifique entre les molécules actives et inactives, mais seulement une différence dans leur contenu énergétique.

2° Parce que la quantité limite d'énergie, qui permet de distinguer les molécules actives, n'est pas fixée mais dépend de la réaction considérée.

3° Le terme « actif » devrait être réservé à des états anormaux de la matière, alors que les molécules actives au sens d'Arrhenius sont présentes à l'état normal et à toute température.

LA

SENSIBILISATION PHOTOCHIMIQUE

PAR M. A. BERTHOUD

INTRODUCTION.

D'après la règle formulée il y a plus d'un siècle par Grotthus, la lumière n'a une action chimique qu'à la condition d'être absorbée. Dans le cas le plus simple et le plus fréquent, l'absorption est produite par une des substances qui disparaît dans la réaction. Les molécules de cette substance qui ont absorbé un quantum de lumière sont chimiquement actives et peuvent se décomposer, se transformer ou réagir avec d'autres molécules.

Mais les choses ne se passent pas toujours aussi simplement. Il arrive parfois qu'un système ne soit sensible à certaines radiations que s'il contient une matière étrangère qui les absorbe et qui reste elle-même inaltérée. La lumière n'agit alors qu'indirectement. Elle provoque une transformation chimique, non pas du corps qui l'absorbe, mais d'autres substances auxquelles il est mélangé.

On dit en pareil cas qu'il y a *sensibilisation photochimique* ou *optique*. Le phénomène est aussi appelé *photocatalyse*. La substance qui absorbe la lumière et qui confère au système sa sensibilité, est le *sensibilisateur*.

Les premiers phénomènes de ce genre ont été observés en 1873 par Vogel, qui constata que la plaque photographique devient sensible aux rayons jaunes ou rouges si une matière colorante qui absorbe ces radiations est incorporée à l'émulsion de bromure d'argent. Dès lors, les exemples de sensibilisation optique se sont

multipliés et le phénomène est sans doute plus fréquent qu'on ne se l'imagine communément. Il ne présente pas invariablement les mêmes caractères. Le sensibilisateur est parfois l'un des produits de la réaction et il y a alors *autosensibilisation*. Il ne reste pas toujours complètement inaltéré sous l'action de la lumière. Il est fréquent qu'il disparaisse lentement dans des réactions secondaires. Enfin, pour qu'il y ait sensibilisation optique, il n'est pas nécessaire que le système considéré soit par lui-même indifférent à l'égard des radiations absorbées par le sensibilisateur. Ce qui est essentiel, c'est que la lumière absorbée par ce dernier, ait une action chimique. C'est ainsi que la chrysaniline et l'uranine sont des sensibilisateurs de la plaque photographique qui accroissent simplement sa sensibilité vis-à-vis des rayons bleu-vert lesquels impressionnent déjà la plaque ordinaire.

Il convient de remarquer toutefois que les expressions de sensibilisation *photochimique* ou *optique* que nous considérons comme équivalentes, ne le sont pas pour tous les auteurs. Le terme de sensibilisation est parfois employé pour désigner un phénomène différent de celui qui est envisagé ici et très étroitement apparenté à la catalyse photochimique ordinaire. L'addition d'une substance étrangère à un système chimique peut le rendre sensible à des radiations qu'elle n'absorbe pas. Un mélange de chlore et d'hydrogène, par exemple, n'est sensible qu'aux radiations ultraviolettes, quand il a été soigneusement desséché (Coehn et Tramm). Il n'y a formation d'acide chlorhydrique sous l'action de la lumière visible que si le mélange gazeux contient des traces d'humidité. La vapeur d'eau qui agit ici a été considérée comme un sensibilisateur plutôt que comme un catalyseur. On pourrait citer d'autres exemples plus caractéristiques encore concernant la plaque photographique.

Je ne discuterai pas l'opportunité d'une distinction entre les effets de ce genre et les véritables actions catalytiques. Il est entendu qu'il ne sera question dans ce qui suit que de la sensibilisation par une substance qui absorbe les rayons actifs.

Comment ces phénomènes de sensibilisation doivent-ils s'expliquer ? Par quel processus un corps est-il rendu chimiquement actif par l'énergie qu'un autre corps absorbe ?

A ces questions, diverses réponses ont été données, mais pendant

longtemps, il fut impossible, faute de données expérimentales suffisantes, de justifier un choix entre les différentes hypothèses émises. Depuis quelques années de notables progrès ont été réalisés, bien que nous soyons loin encore d'une solution complète et définitive.

Il n'est pas douteux que les sensibilisateurs n'agissent pas tous et toujours de la même manière et, par conséquent, nous ne nous trouvons pas en présence d'un problème unique qui peut être résolu une fois pour toutes. Chaque cas doit être envisagé pour lui-même et il faut se garder de trop généraliser.

Il est clair que nous n'allons pas passer en revue tous les phénomènes de sensibilisation qui ont été observés. Nous ne nous arrêterons qu'à ceux qui ont été le mieux étudiés ou qui sont les plus intéressants pour la théorie. Cela ne signifie pas que, dans tous les cas qui retiendront notre attention, l'action du sensibilisateur soit expliquée. Nous devrons parfois nous borner à rappeler, sans prendre parti, les interprétations proposées par d'autres auteurs.

J'ai cherché à donner satisfaction au désir qui m'a été exprimé que ce Rapport soit orienté vers la chimie organique, en développant certains Chapitres, mais sans rien sacrifier de ce qui se rapporte à la chimie inorganique. Toutefois je n'ai pas touché au problème de l'assimilation chlorophyllienne qui ne peut être traité incidemment et qui, en raison de son importance et de sa complexité, exigerait une étude à part, faite par un spécialiste. Enfin, il va de soi que la sensibilisation de la plaque photographique a aussi été laissée de côté, puisque le Rapport de M. Slater-Price touche de près à cette question.

APERÇU GÉNÉRAL DES PRINCIPALES HYPOTHÈSES EXPLICATIVES RELATIVES A LA SENSIBILISATION.

Avant de passer à l'étude des cas particuliers, il convient de donner un aperçu général des principales interprétations de la sensibilisation qui ont été proposées.

Sensibilisation et fluorescence. — De nombreuses substances fluorescentes (surtout organiques), agissent comme sensibilisa-

teurs. C'est ainsi, par exemple, que l'oxydation photochimique des leucobases [Gros (1)], de l'alcool benzylique, de l'aldéhyde salicylique, de l'acide arsénieux [Jodlbauer et Tappeiner (2)], est sensibilisée par toute une série de matières fluorescentes, particulièrement, du groupe de la fluorescéine. Jodlbauer et Tappeiner n'ont pas réussi à trouver une seule matière colorante dépourvue de fluorescence qui accélère l'oxydation de l'acide iodhydrique, tandis que celles qui possèdent cette propriété sont actives pour la plupart. Les mêmes auteurs ont fait des observations analogues pour la réaction d'Eder, ainsi que pour les phénomènes dits photodynamiques (action de la lumière sur les cellules vivantes, les enzymes ou les toxines), attribuables sans doute à des oxydations.

Ainsi et bien qu'on puisse citer de nombreux cas de sensibilisation par des corps non fluorescents, il existe souvent entre les deux propriétés un parallélisme qui induit naturellement à penser qu'elles sont entre elles dans un rapport de cause à effet et que la sensibilisation est due parfois à une action, sur l'accepteur, des rayons secondaires émis par le sensibilisateur fluorescent.

Toutefois, cette manière de voir se heurte à de graves objections. Les rayons de fluorescence ont ordinairement une plus grande longueur d'onde que la lumière excitatrice et par conséquent sont, dans la règle, moins actifs. D'ailleurs, on n'a jamais, à ma connaissance, constaté que les rayons correspondant à la bande de fluorescence d'un sensibilisateur aient, sur l'accepteur, une action plus marquée que la lumière excitatrice. Pour qu'un rayonnement secondaire puisse être la cause de la sensibilisation, il faudrait qu'il s'agisse de radiations de courtes longueurs d'onde, appartenant à l'ultraviolet. C'est ainsi que Winther (3) a cherché à expliquer la transformation de l'oxygène en ozone, en présence de l'oxyde de zinc, sous l'action de la lumière qui traverse le verre. Toutefois, jamais on n'est parvenu à obtenir le moindre indice de l'existence d'un pareil rayonnement secondaire, contraire à la loi de Stokes et très improbable d'après la théorie des quanta.

Ainsi, dans l'état actuel de nos connaissances, il y a lieu de penser que la fluorescence n'est jamais la cause directe de l'activité sensibilisatrice, mais la nature du rapport qui existe entre les deux propriétés est encore inconnue.

Influence de la formation de complexes moléculaires. — Il est ordinairement admis que, dans certains phénomènes de sensibilisation, interviennent des composés complexes provenant de l'union des molécules du sensibilisateur avec celles de l'accepteur et qui, sous l'action de la lumière, subissent une décomposition dans laquelle le sensibilisateur est libéré, tandis que l'accepteur est transformé.

Contre cette manière de voir, on a fait valoir que, d'après les expériences de V. Henri et Wurmser (4) sur la photolyse de l'aldéhyde acétique, l'action chimique de la lumière est limitée au groupement atomique qui l'absorbe. Dans un complexe contenant la molécule du sensibilisateur faiblement liée et conservant une certaine individualité, c'est cette molécule qui produit l'absorption et, par conséquent, c'est elle seule qui devrait se décomposer.

Ces raisons ne sont pas très convaincantes. On conçoit, en effet, que le changement primaire produit par la lumière dans le groupement atomique qui l'absorbe, peut entraîner des changements dans d'autres parties de l'édifice moléculaire dont l'équilibre se trouve rompu. D'autre part, le contact intime de deux molécules doit rendre possible certains effets, tels que le passage d'un électron de l'une à l'autre, que la lumière ne produit pas si les deux molécules sont éloignées.

Quand il y a formation d'un complexe entre le sensibilisateur et l'accepteur, il est donc à présumer qu'il joue un rôle dans la sensibilisation.

Sensibilisation par chocs moléculaires de seconde espèce. — Une molécule qui a capté un quantum de lumière peut, dans une rencontre avec une autre molécule, lui céder son énergie et la rendre ainsi chimiquement active. Nous verrons que certains phénomènes de sensibilisation trouvent ainsi leur explication.

Sensibilisation par action chimique. — L'activité d'un sensibilisateur tient souvent à ce qu'il est lui-même photosensible. Rendu actif par la lumière, il réagit avec l'accepteur et déclanche une série plus ou moins longue de réactions au terme de laquelle l'accepteur est définitivement transformé, tandis que le sensibilisateur se retrouve dans le même état qu'à l'origine.

Ce mode de sensibilisation est sans doute le plus fréquent.

Sensibilisation due à la formation d'un catalyseur. — L'action d'un sensibilisateur est due parfois à ce que, sous l'action de la lumière, il se transforme en donnant naissance à un corps qui agit comme catalyseur. Kistiakowsky (5) a constaté, par exemple, qu'en présence de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium, la lumière visible provoque la photolyse de l'eau oxygénée et qu'après insolation, la réaction se continue dans l'obscurité. Weigert (6) a observé, d'autre part, qu'il suffit, pour produire cette décomposition, d'ajouter à l'eau oxygénée, une solution de ferricyanure qui a été préalablement exposée à la lumière. Le phénomène est dû très probablement à la formation, sous l'action de la lumière et aux dépens du sensibilisateur, d'un catalyseur hétérogène agissant sur l'eau oxygénée à la façon du platine colloïdal.

Les cas analogues où le catalyseur qui prend naissance est relativement stable semblent exceptionnels, mais il arrive, dans certains cas de sensibilisation par action chimique, qu'un produit intermédiaire de la réaction qui disparaît à mesure qu'il est engendré par l'action de la lumière, agisse comme catalyseur. Nous en verrons des exemples, en particulier dans les phénomènes de sensibilisation par les halogènes.

A l'heure actuelle, on ne peut pas dire toujours avec certitude suivant quel mode la sensibilisation s'effectue, aussi les phénomènes que nous avons à étudier ont-ils été classés simplement d'après la nature du sensibilisateur. Il semble d'ailleurs que dans le classement que nous en avons fait, ils se trouvent aussi groupés, en gros, suivant la manière d'agir du sensibilisateur.

SENSIBILISATION PAR LA VAPEUR DE MERCURE.

On connaît les remarquables expériences dans lesquelles Cario et Franck (7) ont constaté que la vapeur de mercure, mélangée à celle de thallium et éclairée par les rayons 2537 Å, correspondant à une des raies du spectre du mercure, provoque l'émission de certaines raies spectrales du thallium. Ce phénomène de résonance indirecte qui a été observé avec d'autres métaux que le thallium (Cd, Pb, Bi), montre qu'un quantum de lumière qui a été absorbé par un atome de mercure, peut être cédé par celui-ci, en tout ou

en partie, à un autre atome. Les conditions dans lesquelles le phénomène s'observe indiquent que ce passage de l'énergie d'un atome à un autre se fait seulement dans leurs rencontres. Ces chocs non élastiques sont dits de *seconde espèce*.

Les phénomènes de résonance indirecte sont du plus haut intérêt pour le problème de la sensibilisation optique. Il est, en effet, naturel de penser que l'énergie lumineuse absorbée par un corps et cédée à un autre dans des chocs moléculaires, peut rendre ce dernier chimiquement actif. Cario et Franck (7) ont constaté qu'effectivement, si un mélange de vapeur de mercure et d'hydrogène est soumis à l'action des rayons 2537, absorbés seulement par le mercure, l'hydrogène devient capable de réduire, à la température ordinaire, certains oxydes métalliques, tels que celui de cuivre. D'après Cario et Franck, il s'agit là d'un cas bien caractérisé de sensibilisation par chocs de seconde espèce, et il faut admettre que les molécules d'hydrogène auxquelles les atomes de mercure excités ont cédé leur énergie, se dissocient. Le quantum de lumière 2537 est, en effet, suffisant pour produire cette dissociation. Il correspond à 112 300 cal-gr par molécule-gramme, tandis que la chaleur de dissociation de l'hydrogène est voisine de 80 000 cal-gr.

Il n'est pas certain cependant que le processus de la sensibilisation soit exactement celui que Cario et Franck ont supposé. Une analyse du spectre de bandes du mercure (composé spécialement de trois bandes dont les têtes se trouvent à 4219, 4017 et 3728 Å) a conduit Hulten à la conclusion qu'il n'est pas dû, comme on l'a admis autrefois, à des molécules Hg_2, mais à des molécules formées d'un atome lourd et d'un atome léger. D'après Kratzer et Mulliken, il s'agit probablement de molécules d'un hydrure de mercure. Cette manière de voir a été confirmée par les expériences de Compton et Turner (8) qui ont montré que ces bandes s'effacent presque complètement quand on évite soigneusement la présence de l'hydrogène, et que leur intensité croît à peu près proportionnellement à la pression de ce gaz. Ces auteurs considèrent comme probable qu'un atome de mercure excité réagit avec une molécule H_2, d'après l'équation

$$Hg' + H_2 \rightarrow HgH + H.$$

Les molécules de l'hydrure se décomposeraient ensuite de telle sorte que nous aurions encore finalement une dissociation des molécules H_2, mais cette dissociation ne serait plus une simple conséquence des chocs moléculaires, elle serait liée à une réaction chimique entre le mercure et l'hydrogène (1).

Il est possible d'ailleurs que la dissociation de ce gaz se fasse suivant le processus admis par Cario et Franck et que l'hydrure ne soit qu'un produit secondaire formé par action de l'hydrogène atomique sur le mercure.

Quoi qu'il en soit, l'activité de l'hydrogène ne se manifeste pas seulement dans les réductions observées par Cario et Franck. Les recherches de Dickinson (9), de Taylor, Marshall et Bates (10), ainsi que celles d'Olson et Meyers (11) ont fait connaître son action sur plusieurs substances et, en particulier, sur l'oxygène, l'éthylène, l'oxyde de carbone et le monoxyde d'azote. Dans la plupart de ces réactions, chaque quantum de lumière absorbé par le mercure transforme plusieurs molécules, ce qui doit être attribué sans doute à des chaînes de réactions.

Avec l'éthylène, le principal produit est l'éthane. D'après Taylor et Marshall, il y a tout d'abord addition d'un atome d'hydrogène à la molécule C_2H_4 et formation du radical libre C_2H_5 qui réagit ensuite avec une molécule H_2. Les deux réactions successives :

$$(1) \qquad C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5,$$

$$(2) \qquad C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H,$$

se répéteraient plusieurs fois alternativement, jusqu'à ce que les atomes libres H disparaissent en se combinant entre eux ou d'une autre manière. D'après les calculs de Taylor et Marshall, ces réactions sont nettement exothermiques et par conséquent possibles. D'autre part, la vitesse de l'hydrogénation est, d'après les mesures d'Olson et Meyers, proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'hydrogène, comme ce processus le laisse prévoir.

---

(1) Il est à remarquer que l'hypothèse de Compton et Turner n'exclut pas celle de Cario et Franck. La dissociation des molécules H_2 pourrait s'effectuer à la fois suivant les deux processus.

La formation de la formaldéhyde (toujours accompagnée de celle d'un peu de méthane), dans l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone, s'expliquerait de même par les réactions :

$$(1) \qquad Hg' + H_2 \rightarrow 2H + Hg,$$
$$(2) \qquad H + CO \rightarrow HCO,$$
$$(3) \qquad HCO + H_2 \rightarrow CH_2O + H,$$
$$(4) \qquad 2H \rightarrow H_2,$$
$$(5) \qquad Hg' \rightarrow Hg.$$

Il y aurait ici encore formation d'un radical intermédiaire HCO et deux réactions en chaînes (2) et (3), qui seraient la cause du rendement quantique relativement élevé (jusqu'à 6 molécules de CH_2O par quantum). On calcule aisément que si les choses se passent ainsi, la vitesse de la réaction doit varier, en fonction des concentrations de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, d'après la relation

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} = k\frac{[H_2]^{\frac{1}{2}}[CO]}{\sqrt{k_1[H_2] + k_4}}.$$

Pour rendre compte des faits observés, il faut admettre que la réaction (5) est beaucoup plus rapide que (1) ou, en d'autres termes, que la plupart des atomes excités Hg' se désactivent spontanément avant d'avoir cédé leur énergie aux molécules H_2. La relation précédente se simplifie alors et devient

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} = k[H_2]^{\frac{1}{2}}[CO].$$

C'est là précisément la formule qui a été trouvée expérimentalement par Marshall [1].

Enfin, pour la synthèse de l'eau, Marshall a proposé le méca-

---

[1] Il est à remarquer que les processus imaginés par Taylor et Marshall pour la photosynthèse sensibilisée de C_2H_6 et de CH_2O, présentent la plus grande analogie, spécialement en ce qui concerne la formation de radicaux libres, avec ceux qui doivent être admis pour l'addition du brome aux composés organiques non saturés (*voir* p. 137). Dans la synthèse du phosgène, il y a très probablement aussi formation d'un radical CO Cl.

nisme suivant :

$$(1) \qquad Hg' + H_2 \rightarrow Hg + 2H,$$
$$(2) \qquad H + O_2 \rightarrow HO_2,$$
$$(3) \qquad HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H,$$
$$(4) \qquad 2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2.$$

La formation de l'eau oxygénée qui accompagne celle de l'eau, ne peut être attribuée à une action secondaire de l'ozone, car elle ne s'observe qu'en présence de la vapeur de mercure, tandis que l'ozone se forme aussi en l'absence de celle-ci. Dans les expériences de Bates et Taylor, le rendement quantique, rapporté à la quantité de lumière absorbée par le mercure, était égal à environ 6 molécules H_2O_2. Il varie cependant avec les conditions expérimentales. La vitesse de formation de l'eau et celle de l'eau oxygénée sont, d'après les mesures de Marshall, exprimées par des formules tout à fait semblables :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k\frac{[H_2]}{[H_2] + k_1[O_2]} \qquad \text{et} \qquad \frac{d[H_2O]}{dt} = k'\frac{[H_2]}{[H_2] + k_1[O_2]}.$$

L'oxygène a donc une influence retardatrice qui est due sans doute à ce que les atomes de mercure excités peuvent céder leur énergie à ses molécules sans les rendre capables d'entrer en réaction avec l'hydrogène moléculaire. Cette influence a été constatée dans d'autres réactions sensibilisées par la vapeur de mercure, dans la formation de l'éthane, par exemple.

Les expériences de Dickinson et Sherrill (12) ont montré cependant que la vapeur de mercure sensibilise aussi l'oxygène et accélère sa transformation en ozone, sous l'action des radiations 2537. Si, dans le cas de l'hydrogène, un doute est possible, il paraît ici certain que l'activation est due à des chocs de seconde espèce. On observe bien dans ces expériences une oxydation du mercure, mais il s'agit essentiellement, sinon exclusivement, d'un phénomène secondaire, dû à l'action de l'ozone. Quoi qu'il en soit, une réaction telle que

$$Hg' + O_2 \rightarrow HgO + O,$$

ne peut avoir dans l'activation qu'un rôle insignifiant, car le nombre des molécules d'ozone qui prennent naissance est au moins six fois supérieur à celui des atomes de mercure, existant dans

la vapeur mise en expérience. Mais il est douteux que l'énergie transmise aux molécules O_2 ait pour effet de les dissocier. Il faudrait, pour que ce phénomène soit possible, que la chaleur de dissociation de l'oxygène ne dépassât pas 112 000 cal-gr. Elle pourrait atteindre 156 000^{cal}, si la formation de l'ozone résultait des deux réactions :

(1) $$O_2' + O_2 \rightarrow O + O_3,$$

(2) $$O_2 + O \rightarrow O_3.$$

En fait, cette chaleur de dissociation est très imparfaitement connue. Les deux hypothèses que nous venons d'envisager sont incompatibles avec la valeur, probablement trop élevée, trouvée par Eucken (400 000^{cal}), mais non pas avec celles de Wulff (56 000 à 137 000^{cal}). Cependant d'après ces dernières, l'hypothèse d'une activation sans dissociation paraît la plus probable.

Taylor et Bates (10) ont fait connaître toute une série de substances dont la photolyse est sensibilisée par la vapeur de mercure : NH_3, H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, C_2H_4, CH_3COCH_3, etc. On ne sait encore rien de précis sur le mécanisme de ces réactions ordinairement très complexes, mais il n'y a aucune raison de douter que l'activation est due à des chocs de seconde espèce. Plusieurs des corps étudiés sont déjà décomposés par les rayons ultraviolets voisins de 2537, en l'absence de la vapeur de mercure, mais la présence de celle-ci rend la décomposition des centaines de fois plus rapide. Les chocs des atomes Hg' excités sont donc beaucoup plus efficaces que l'énergie rayonnante agissant directement.

On peut remarquer que les chocs de seconde espèce permettent d'expliquer aussi certains phénomènes de catalyse négative [1]. Dickinson et Mitchell (13) ont constaté que la décomposition de l'ammoniaque sensibilisée par la vapeur de mercure, n'est pas retardée par l'argon ou l'azote en petites quantités, mais bien par l'hydrogène. L'influence de ce gaz s'explique aisément, car il est clair que si les molécules H_2 sont présentes, des atomes Hg' excités

---

[1] La constatation en a été faite déjà à propos de l'influence retardatrice de l'oxygène, dans la photosynthèse de l'eau.

leur cèdent aussi leur énergie et sont ainsi perdus pour la photolyse de l'ammoniaque. On a constaté, en effet, que cette photolyse n'est pas accélérée par l'hydrogène actif. D'après les calculs de Dickinson et Mitchell, la vitesse de l'activation de l'ammoniaque par la vapeur de mercure est environ 25 fois plus faible que celle de l'hydrogène.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux de Stuart (14) et de Mannkopf (15), suivant lesquels l'hydrogène a, sur la résonance de la vapeur de mercure, une action extinctrice beaucoup plus forte que l'argon ou l'azote. La fluorescence est toutefois moins sensible à l'action de l'hydrogène que la photolyse de l'ammoniaque, ce qui, d'après Dickinson et Mitchell, indique que les molécules excitées NH_3' peuvent elles-mêmes céder leur énergie aux molécules H_2 et perdre ainsi leur activité. Cette interprétation est confirmée par le fait, observé par Kuhn (16), que l'hydrogène a aussi une influence retardatrice dans la photolyse non sensibilisée de l'ammoniaque.

Une relation a été constatée aussi entre la diminution de la fluorescence de la vapeur d'iode, produite par certains gaz (17) (hélium, argon, azote, dioxyde de carbone, oxygène), et leur action retardatrice dans la photolyse non sensibilisée de l'ozone [Kistiakowsky (18)]. Dans ces deux phénomènes, les activités des gaz varient parallèlement. C'est l'hélium qui est le moins actif, puis viennent l'argon, l'azote et enfin le dioxyde de carbone et l'oxygène. Il s'agit là sûrement d'une action de nature physique, car, pour plusieurs de ces gaz, une réaction chimique paraît tout à fait exclue. L'hypothèse la plus simple est que les molécules d'iode ou d'ozone cèdent leur énergie à celles des gaz auxquels ils sont mélangés, dans des chocs de seconde espèce.

Il est important de remarquer que l'énergie ainsi transmise d'une molécule à une autre n'a pas nécessairement pour effet d'accroître son énergie interne et de la rendre chimiquement active. D'après les conceptions modernes, l'énergie interne d'une molécule donnée, prise dans l'état normal, ne peut s'accroître d'une quantité inférieure à une certaine valeur limite qui peut être déduite du spectre d'absorption. Si, par exemple, un corps n'absorbe que dans l'ultraviolet, l'énergie interne de ses molécules ne peut être augmentée par des chocs de seconde espèce

avec d'autres molécules excitées par de la lumière visible (1). Il faudrait supposer autrement qu'il existe des états énergétiques que les molécules peuvent atteindre sous l'action des chocs, mais non par l'action de radiations lumineuses, ce qui est très invraisemblable (2). Si un gaz excité par la lumière visible cède son énergie à des molécules O_2 ou N_2 qui n'absorbent que dans l'ultraviolet, celles-ci ne seront donc pas rendues chimiquement actives; l'énergie qu'elles reçoivent ne peut qu'accroître la vitesse de leur mouvement de translation ou de rotation.

Rappelons à ce sujet qu'une étude des raies spectrales émises par la vapeur de thallium, dans les expériences de Cario et Franck (7), dont il a été question plus haut, a conduit à la conclusion que le quantum de lumière absorbé par l'atome Hg et cédé à l'atome Tl, peut se trouver dans ce dernier, en partie sous forme d'énergie interne, en partie sous forme d'énergie cinétique. La vitesse d'un atome peut donc être augmentée aux dépens de l'énergie interne d'un autre atome qui le frappe et il est vraisemblable que cette dernière peut se transformer ainsi, non seulement partiellement, mais totalement, en énergie cinétique.

SENSIBILISATION PAR LES HALOGÈNES.

Les halogènes ou, plus exactement, le chlore, le brome et l'iode, sont, comme on sait, parmi les éléments les plus photosensibles. D'autre part, ils agissent très souvent comme sensibilisateurs. Entre ces deux propriétés, il y a un rapport évident; la seconde n'est qu'une forme particulière de la première et, tandis que dans le Chapitre précédent nous avons rencontré des cas bien caractérisés de sensibilisation par chocs de seconde espèce, les halogènes nous fournissent des exemples non moins typiques du mode de sensibilisation par action chimique. C'est parmi les réactions qu'ils sensibilisent que se trouvent celles dont l'analyse a été poussée le plus loin et dont le processus paraît le

(1) Pour autant au moins que l'énergie provenant de l'agitation thermique peut être négligée.

(2) Cette opinion doit sans doute être modifiée comme je l'ai exposé dans la discussion de ce Rapport.

mieux connu. C'est ce qui peut justifier l'extension donnée à ce Chapitre. Je me suis limité toutefois aux phénomènes qui ont été le mieux étudiés.

Photolyse de l'acide oxalique et oxydation de l'acide phosphoreux, en présence de l'iode. — Ces deux phénomènes nous fournissent des exemples particulièrement clairs de sensibilisation due à deux réactions successives, l'une dans laquelle le sensibilisateur disparaît, l'autre dans laquelle il est régénéré. C'est à ce titre que nous les signalons.

Sous l'action de la lumière, l'iode et l'acide oxalique réagissent lentement d'après l'équation (19)

$$(I) \qquad C_2O_4H_2 + I_2 \rightarrow 2CO_2 + 2IH.$$

D'autre part, l'acide oxalique est réduit par l'acide iodhydrique, dans l'obscurité, avec formation de glyoxal et d'acide glycolique. Si la réaction s'arrête là, elle est représentée par l'équation

$$(II) \qquad C_2O_4H_2 + 4IH \rightarrow CH_2OHCOOH + 2I_2 + H_2O.$$

Si donc une solution d'iode et d'acide oxalique est exposée à la lumière, l'acide iodhydrique qui se forme dans la réaction (I) réagit suivant (II) et, comme je l'ai constaté avec M. Bellenot (19), un état stationnaire s'établit dans lequel les concentrations de l'iode et de l'acide iodhydrique restent constantes, tandis que l'acide oxalique est lentement détruit. Les réactions (I) et (II) se réduisent, en effet, à

$$(III) \qquad 3C_2O_4H_2 \rightarrow CH_2OHCOOH + 4CO_2 + H_2O.$$

L'iode agit donc, en définitive, comme sensibilisateur de cette décomposition, mais il n'intervient directement que dans la réaction (I), qui n'est qu'une réaction photochimique ordinaire, dont il y a lieu de croire d'ailleurs que nous connaissons le processus.

La photooxydation de l'acide phosphoreux, en présence de l'iode, constitue un cas analogue. Ce phénomène, qui a été étudié par Luther et Plotnikow, est aussi la résultante de deux réactions successives :

$$4IH + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2I_2,$$
$$PO_3H_3 + H_2O + I_2 \rightarrow PO_4H_3 + 2IH.$$

La première de ces réactions est seule accélérée par la lumière et, par conséquent, du point de vue photochimique, c'est sur elle que se concentre tout l'intérêt du phénomène. Ainsi que nous allons le voir, elle est elle-même sensibilisée par l'iode.

Oxydation de l'acide iodhydrique. — L'oxydation de l'acide iodhydrique par l'oxygène libre, en solution aqueuse, s'effectue lentement dans l'obscurité et elle est accélérée par la lumière. La cinétique de cette réaction a été étudiée par Plotnikow, puis par Winther. Les mesures que j'ai faites avec G. Nicolet (21) ont donné des résultats différents de ceux de Plotnikow et n'ont pas confirmé tous ceux de Winther. Je n'ai pas à exposer ici les causes de ces divergences, ni les raisons qui me font considérer nos résultats comme les plus exacts. Dans ce qui suit, il ne sera fait état que de ces derniers.

Dans l'obscurité, les variations de la vitesse en fonction de la concentration de l'iode sont exprimées par l'égalité (1)

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_1 + k_2[I_2]^{\frac{1}{2}}.$$

Il faut en conclure que deux réactions s'effectuent simultanément, l'une qui est catalysée par l'iode, l'autre qui ne l'est pas. Le premier terme de cette égalité est ordinairement beaucoup plus faible que le second. Les deux coefficients k_1 et k_2 sont d'ailleurs eux-mêmes des variables et la vitesse de la réaction catalysée est donnée par l'expression

$$v_2 = k_2[I_2]^{\frac{1}{2}} = k[I_2]^{\frac{1}{2}}[IK]^x[ClH]^{\frac{1}{2}}[O_2],$$

où x représente un nombre qui croît à mesure que [IK] diminue.

La réaction est sensible à tous les rayons du spectre visible et, sous l'action de la lumière rouge, faiblement absorbée par l'iode qui joue le rôle de sensibilisateur, sa vitesse est exprimée par l'égalité

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k\,I_0^{\frac{1}{2}}[I_2]^{\frac{1}{2}}[IK]^x[ClH]^{\frac{1}{2}}[O_2].$$

---

(1) Dans toutes les formules, $[I_2]$ représente la concentration totale de l'iode titrable, et I_0 l'intensité lumineuse.

Cette formule présente une complète analogie avec la précédente et x représente ici encore une variable qui croît quand [IK] diminue.

Ces résultats permettent de tirer quelques conclusions relatives au mode d'action du sensibilisateur. Le fait que la vitesse croît proportionnellement à $I_0^{\frac{1}{2}}$ et à $[I_2]^{\frac{1}{2}}$, soit proportionnellement à la racine carrée de la quantité de lumière absorbée, indique, sans doute possible, que celle-ci a pour effet de dissocier les molécules d'iode et que ce sont les atomes I qui sont actifs. L'hypothèse la plus probable (1) est qu'ils forment avec l'oxygène un composé intermédiaire, très peu stable, qui oxyde les ions I^-. Sans qu'il soit possible de préciser la nature de ce composé que nous représenterons par le symbole IO_2, on peut l'assimiler aux peroxydes primaires dont on admet généralement la formation dans les autoxydations (comparer p. 158). S'il en est ainsi, le processus de la réaction peut être représenté, dans ses grands traits, par les équations suivantes :

$$(1) \qquad I_2 + h\nu \rightarrow 2I,$$

$$(2) \qquad I + O_2 \rightarrow IO_2,$$

$$(3) \qquad IO_2 + 4I^- + 2H_2O \rightarrow 2I_2 + I + 4OH^-,$$

$$(4) \qquad IO_2 \rightarrow I + O_2,$$

$$(5) \qquad 2I \rightarrow I_2,$$

$$(6) \qquad I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-.$$

La réaction (3) se produit sans doute en plusieurs phases et son ordre réel reste inconnu. Si on le représente par n et si l'on applique la loi de Grotthus-Draper au phénomène photochimique primaire, et celle de l'action de masse aux réactions secondaires, on est conduit à une relation de la forme

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k \frac{[I^-]^{n-\frac{1}{2}}}{k' + k'[I^-]^n} I_0^{\frac{1}{2}} [I_2]^{\frac{1}{2}} [O_2].$$

On voit qu'en ce qui concerne l'influence de l'intensité lumi-

(1) On pourrait concevoir aussi l'union des atomes I et des ions I^- en un complexe I_2^- qui serait oxydé par les molécules O_2. Cette hypothèse ne paraît peu probable. Elle ne permet pas de rendre compte de l'influence de IK aussi facilement que celle dans laquelle la formation du complexe IO_2 est admise.

neuse et des concentrations de l'iode et de l'oxygène, cette égalité exprime bien les résultats expérimentaux. Relativement à l'influence de l'iodure de potassium, elle est moins explicite, puisque n est inconnu. La formule laisse cependant prévoir la décroissance réellement observée de l'ordre relatif à ce sel, quand sa concentration augmente.

Les équations (1) à (5) ne constituent toutefois qu'un schéma, ne donnant, de la réalité, qu'une image approchée et qui devrait être précisée. Quelles que soient les modifications qui pourront y être apportées, il faut considérer comme acquis que la lumière dissocie les molécules d'iode et que ce sont les atomes libres qui sont actifs.

L'analogie entre les formules (I) et (II), relatives à la réaction thermique catalysée ou à la réaction photochimique, permet de conclure que les deux phénomènes s'effectuent suivant le même processus. La seule différence est que la dissociation des molécules I_2 est produite, dans un cas, par la chaleur et dans l'autre, par la lumière. Dans chacun d'eux, l'iode atomique qui disparaît puis se reforme dans les réactions secondaires, joue le rôle d'un catalyseur. L'énergie lumineuse n'est donc pas ici, comme dans beaucoup d'autres phénomènes de sensibilisation, transmise par le sensibilisateur à l'accepteur et transformée en chaleur dans la réaction elle-même. Elle est dépensée, pour ainsi dire en dehors de la réaction. Elle est utilisée à produire le catalyseur I en dissociant les molécules I_2 et si son action continue est nécessaire pour que la réaction ne s'arrête pas, c'est que l'iode atomique doit être constamment engendré pour remplacer celui qui disparaît en régénérant l'iode moléculaire. C'est dans cette union des atomes I en molécules I_2 que la lumière absorbée est finalement transformée en chaleur.

Des considérations analogues s'appliquent à plusieurs autres réactions sensibilisées par les halogènes.

Photolyse des composés du brome. — Quoique les photolyses de composés bromés, sensibilisées par le brome libre, soient sans doute très nombreuses, ce n'est à ma connaissance, que pour l'une d'elles, la décomposition du nitrile de l'acide αβ-dibrom-αβ-diphénylpropionique, que nous avons des données suffisam-

ment précises pour qu'on puisse en tirer des indications sur le mécanisme du phénomène. La solution du problème concernant le mode d'action du sensibilisateur dans cette réaction, comme dans les phénomènes d'isomérisation dont il sera question dans la suite, a été préparée par l'étude de l'addition du brome aux composés organiques non saturés. Les mesures que j'ai faites avec J. Béraneck (22) et qui ont porté sur l'acide cinnamique et le stilbène, ont montré que la vitesse de cette addition est indépendante de la concentration de l'accepteur A et peut être exprimée par les égalités :

$$(I) \qquad \frac{d[ABr_2]}{dt} = kI_0^{\frac{1}{2}}[Br_2], \qquad \text{(absorption totale)},$$

$$(I') \qquad \frac{d[ABr_2]}{dt} = kI_0^{\frac{1}{2}}[Br_2]^{\frac{3}{2}}, \qquad \text{(absorption faible)}.$$

Ces résultats s'expliquent si l'on admet le processus représenté par les équations suivantes :

$$(1) \qquad Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br,$$

$$(2) \qquad A + Br \rightarrow ABr,$$

$$(3) \qquad ABr + Br_2 \rightarrow ABr_2 + Br,$$

$$(4) \qquad 2ABr \rightarrow X,$$

$$(5) \qquad ABr \rightarrow A + Br.$$

La lumière aurait donc pour effet de dissocier les molécules Br_2, puis les atomes Br s'uniraient aux molécules de l'accepteur en formant un composé monobromé ABr qui, en réagissant avec les molécules Br_2, donnerait le dérivé dibromé et régénèrerait le brome atomique. La valeur élevée du rendement quantique (3o ou même davantage), s'explique par une répétition alternative des réactions (2) et (3). Enfin, il est nécessaire, pour rendre compte des faits observés, d'admettre que la disparition des atomes de brome libre ne résulte pas de leur union directe, mais d'une réaction (5) à laquelle prennent part deux molécules ABr (1).

En appliquant la loi de Draper-Grotthus au phénomène photo-

(1) L'hypothèse suivant laquelle il y a formation d'un polymère A_2Br_2 a été confirmée par des expériences encore inédites. Pour cette raison et pour d'autres encore, les doutes émis par Cathala (24) sur notre interprétation, ne nous paraissent pas fondés.

chimique primaire et celle de l'action de masse aux réactions secondaires, on retrouve ainsi les formules (I) et (I') obtenues empiriquement.

Du fait que le rendement quantique est très élevé, on peut conclure que la réaction (3) est beaucoup plus rapide que (4) et certaines considérations conduisent à penser que la vitesse de (5) est elle-même beaucoup plus grande que celle de (3). S'il en est ainsi, on trouve aisément que la concentration du brome atomique, dans la solution soumise à l'action de la lumière, est exprimée par les égalités

$$\text{(II)} \qquad [\mathrm{Br}] = k\frac{\mathrm{I}_0^{\frac{1}{2}}}{[\mathrm{A}]} \qquad \text{(absorption totale)},$$

et

$$\text{(II')} \qquad [\mathrm{Br}] = k\frac{\mathrm{I}_0^{\frac{1}{2}}[\mathrm{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\mathrm{A}]} \qquad \text{(absorption faible)}.$$

L'addition du brome au nitrile de l'acide α-phénylcinnamique se distingue des réactions précédentes en ce que le phénomène est réversible :

$$\begin{matrix}\mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\!\!>\mathrm{C}=\mathrm{C}<\!\!\begin{matrix}\mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{CN}\end{matrix} + \mathrm{Br_2} \rightleftharpoons \begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\!\!>\mathrm{C}-\mathrm{C}<\!\!\begin{matrix}\mathrm{CN}\\ \mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}.$$

Les recherches que j'ai faites avec G. Nicolet (23) ont montré que la vitesse de formation du dérivé dibromé (considérée isolément et abstraction faite de la réaction inverse) suit exactement les lois trouvées avec l'acide cinnamique [formules (I) et (I')] et, par conséquent, le processus de la réaction doit aussi être le même. Quant à la réaction inverse, elle ne s'effectue qu'en présence du brome qui agit comme sensibilisateur. Lorsque le nitrile non bromé A est en excès suffisant (seul cas qui sera envisagé ici), sa vitesse est exprimée par les égalités

$$\text{(III)} \qquad -\frac{d[\mathrm{A\,Br_2}]}{dt} = k\frac{\mathrm{I}_0^{\frac{1}{2}}[\mathrm{A\,Br_2}]}{[\mathrm{A}]} \qquad \text{(absorption totale)},$$

$$\text{(III')} \qquad -\frac{d[\mathrm{A\,Br_2}]}{dt} = k\frac{\mathrm{I}_0^{\frac{1}{2}}[\mathrm{A\,Br_2}][\mathrm{Br_2}]^{\frac{1}{2}}}{[\mathrm{A}]} \qquad \text{(absorption faible)}.$$

Ces relations, au premier abord très inattendues, s'expliquent aisément.

Les formules (II) et (II'), qui expriment la concentration du brome atomique dans l'état stationnaire, ont été établies en supposant que la bromuration s'effectue sans qu'il y ait décomposition inverse; elles sont donc valables pour une solution de brome et de nitrile ne contenant pas le dérivé dibromé. Quand ce dérivé est présent, elles se compliquent un peu; toutefois elles restent applicables, au moins approximativement, dans le cas où le nitrile est en fort excès et où, par conséquent, son dérivé dibromé est en quantité relativement faible. Une comparaison des formules (II) et (II'), d'une part, et (III) et (III'), d'autre part, montre ainsi que la photolyse du composé ABr_2 est simplement proportionnelle à sa concentration et à celle du brome atomique. Il faut en conclure évidemment que cette photolyse est due à une action du brome atomique sur les molécules ABr_2. Cette réaction, représentée par l'équation

$$ABr_2 + Br \rightarrow ABr + Br_2,$$

est immédiatement suivie de la dissociation du composé intermédiaire ABr.

Il y a lieu de penser que cette conclusion peut être généralisée et que, dans les nombreuses photolyses de composés iodés ou bromés (ICH_3, IC_2H_5, $I_2C_2H_4$, etc.) sensibilisées par l'iode ou le brome et souvent accompagnées d'oxydations (Stobbe et Smitt) (57), les atomes libres I ou Br, formés sous l'action de la lumière, s'unissent tout d'abord aux atomes d'halogènes qui font partie de la combinaison (1). Ainsi, par exemple, l'action sensibilisatrice du brome dans la photolyse de l'oxybromure de carbone, observée par Bonhoeffer (58), s'effectue vraisemblablement suivant le schéma

(1) $$Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br,$$

(2) $$COBr_2 + Br \rightarrow COBr + Br_2,$$

(3) $$COBr \rightarrow CO + Br,$$

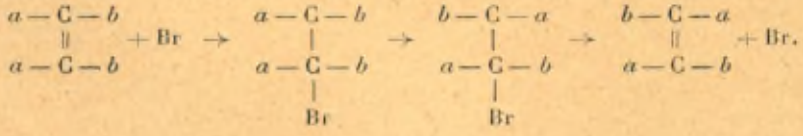
(4) $$2Br \rightarrow Br_2.$$

(1) D'après les expériences de A. Job (*C. R.*, 179, 1924, p. 52 et 68), la lumière ultraviolette produit une photolyse directe des iodures d'alcoyles, tels que ICH_3, IC_2H_5, etc.

Transformation des isomères géométriques. — La transformation d'un isomère *cis* en isomère *trans* ou l'inverse, est souvent provoquée par l'action directe de la lumière (surtout ultraviolette). Ces transformations directes sont toujours très lentes. Elles deviennent beaucoup plus rapides quand on opère en présence de petites quantités d'iode ou de brome agissant comme sensibilisateurs optiques.

Le phénomène a été souvent observé, mais le mécanisme de la transformation et l'action du sensibilisateur sont restés longtemps inexpliqués. L'interprétation tentée par Wislicenus et fondée sur l'hypothèse de la formation d'un produit intermédiaire saturé, a été reconnue inadmissible et l'on s'est généralement contenté de l'explication de Werner, suivant laquelle, en présence de certains agents chimiques, de même que sous l'action de la lumière ou de la chaleur, les affinités qui empêchent la rotation des deux atomes de carbone en double liaison, sont affaiblies à tel point que ces deux atomes peuvent tourner l'un par rapport à l'autre. Cependant, s'il est assez facile de concevoir un tel effet produit par la lumière ou la chaleur, on ne voit pas aussi clairement comment il est produit par une substance chimique.

La formation d'un produit intermédiaire monohalogéné qu'il faut admettre, comme nous l'avons vu, dans la bromuration des composés non saturés, permet de concevoir une solution du problème. Il y a lieu de penser, en effet, que ce composé intermédiaire contient un atome de carbone trivalent qui, par conséquent, peut tourner relativement à l'autre atome C auquel il était primitivement uni par une double liaison. D'autre part, ce composé est instable et l'on conçoit que sa formation et sa dissociation doivent se succéder rapidement. Pour qu'il y ait transposition, il suffit donc qu'entre le moment où il se forme et celui où il se décompose, un des atomes de carbone ait tourné de 180° environ par rapport à l'autre. La transposition *cis* → *trans*, par exemple, sensibilisée par le brome, s'effectuerait ainsi selon le schéma



Les données que nous possédons actuellement sur la cinétique de ces phénomènes sont peu nombreuses; mais, sans être toutes également probantes, elles confirment cette interprétation.

Des recherches sur la transposition des biiodoéthylènes symétriques ont été faites par Latiers (27), dans le laboratoire de Chavanne. La transformation se fait déjà dans l'obscurité et conduit à un équilibre

$$C_2H_2I_2^{cis} \rightleftharpoons C_2H_2I_2^{trans}.$$

La lumière accélère les deux réactions inverses, mais ne déplace pas l'équilibre, ce qui est l'indice de la formation d'un catalyseur qui ne peut guère être que l'iode atomique. D'autre part, la vitesse de transformation de chacun des deux isomères est proportionnelle à sa concentration et à la racine carrée de la quantité d'iode mis en liberté pendant l'expérience, en raison de la photolyse qui accompagne la transposition.

Bien que la signification de ce résultat ne soit pas absolument claire, il semble bien indiquer que la lumière dissocie les molécules d'iode et que ce sont les atomes I qui sont actifs (1).

Les recherches faites dans le même laboratoire par Mlle Verhoogen (61) sur la transposition des bichlorures d'acétylène sensibilisée par le brome, ont mis en évidence un rapport étroit entre la vitesse de ce phénomène et celle de l'addition du brome aux deux isomères. Remarquons simplement que ce parallélisme des deux vitesses est tout à fait conforme à notre théorie.

L'action sensibilisatrice du brome dans la transformation de l'acide maléique en acide fumarique a été observée par Wislicenus et étudiée ensuite par Bruner et Krolikowski (1910). Plus récemment des recherches ont été faites par Eggert et ses élèves, Borinski et Wachholtz (28) sur la transposition de l'éther maléique. Voici brièvement résumés les principaux résultats de ces mesures :

Chaque quantum de lumière bleue produit, à 20°, la transformation de 300 molécules environ. Ce rendement est indépendant

(1) Les résultats obtenus par Latiers, quoique peu précis, autorisent à penser que ces transpositions suivent, en ce qui concerne l'influence des concentrations de l'iode et de l'accepteur, les mêmes lois que la transposition de l'acide allocinnamique, dont il sera question dans la suite.

de l'intensité lumineuse, de la concentration du brome et de celle de l'éther maléique. Il décroît quand la quantité d'éther fumarique augmente.

La transposition est accompagnée d'une bromuration. Dans cette dernière, le rendement quantique est beaucoup plus faible que dans la transposition (environ 40 fois). Il croît proportionnellement à la concentration du brome, mais ne dépend ni de l'intensité lumineuse, ni de la concentration de l'éther maléique ou de la quantité d'éther fumarique qui lui est mélangé.

Eggert et Wachholtz ont tenté d'expliquer ces résultats en admettant le mécanisme qui a été donné plus haut. Il est clair, en effet, que ce mécanisme n'est nullement exclu par le fait que la vitesse de la transposition croît proportionnellement à l'intensité lumineuse. Cette proportionnalité implique seulement que la vitesse de la réaction dans laquelle le brome atomique disparaît, est proportionnelle à la concentration [Br] et non pas à son carré, comme c'est le cas lorsque les atomes de brome se recombinent simplement entre eux en donnant des molécules Br_2.

D'après Eggert et Wachholtz, la disparition de ces atomes serait due à la formation d'un composé d'addition monobromé M Br, qui se transformerait rapidement et totalement sans régénérer le brome atomique (2 M Br donnerait $M + M Br_2$ ou $M_2 Br_2$ ou bien $2 M + Br_2$). Pour rendre compte des faits observés, ils se trouvent ainsi dans l'obligation de supposer un second produit intermédiaire monobromé M Br qui se décomposerait spontanément en donnant l'ester fumarique et le brome atomique ou bien réagirait avec les molécules Br_2 en formant le dérivé dibromé ($M Br + Br_2 \rightarrow M Br_2 + Br$).

Je ne pense pas que les choses se passent ainsi. L'existence de deux composés M Br ayant des propriétés chimiques très différentes est bien peu vraisemblable. Pour éviter une telle hypothèse, il suffit d'admettre que le brome atomique disparaît, non en formant un produit d'addition, mais en se combinant ou en se substituant à l'hydrogène de l'ester. Cette hypothèse est parfaitement plausible, puisque le brome, sous l'action de la lumière, réagit avec les hydrocarbures saturés. On sait, par exemple, que la loi de l'équivalence s'applique à son action sur l'hexahydrobenzène.

Le processus serait ainsi exprimé par les équations suivantes où M, F et X représentent respectivement les esters maléique ou fumarique et le produit de substitution dont il vient d'être question :

$$(1) \quad Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br,$$
$$(2) \quad Br + M \rightarrow MBr,$$
$$(3) \quad Br + F \rightarrow FBr,$$
$$(4) \quad MBr \rightarrow FBr,$$
$$(5) \quad FBr \rightarrow F + Br,$$
$$(6) \quad FBr + Br_2 \rightarrow FBr_2 + Br,$$
$$(7) \quad M + Br \rightarrow X,$$
$$(8) \quad F + Br \rightarrow X.$$

D'après ce qui a été dit des rendements quantiques, la réaction (6) serait environ 40 fois plus lente que (2) et à peu près 8 fois plus rapide que (6) et (7) ensemble. Si l'on admet, d'autre part, que les réactions (2) et (3) ont des coefficients de vitesse très voisins, ainsi que (7) et (8), et si l'on représente par N le nombre de quanta de lumière absorbés pendant l'unité de temps, le calcul conduit, pour la vitesse de la transposition, à l'égalité

$$\frac{d[F]}{dt} = -\frac{d[M]}{dt} = kN,$$

et pour la vitesse d'addition du brome, à

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = kN[Br_2].$$

Ces deux formules expriment bien les résultats trouvés expérimentalement et l'on peut voir là une confirmation de notre hypothèse sur le mécanisme de l'isomérisation. La transformation de l'acide allocinnamique (*cis*) en acide cinnamique (*trans*), en présence de l'iode comme sensibilisateur, en fournit une vérification plus nette encore.

D'après les mesures que j'ai faites avec C. Urech, la vitesse de cette transposition est proportionnelle à la racine carrée de la quantité de lumière absorbée et à la concentration de l'acide allo. Quand l'absorption de la lumière est faible, la vitesse est

donc exprimée par la relation

$$-\frac{d[A_{cis}]}{dt} = \frac{d[A_{trans}]}{dt} = k I_0^{\frac{1}{2}} [I_2]^{\frac{1}{2}} [A].$$

Pour expliquer ce résultat, il suffit d'admettre le processus exprimé par les équations suivantes, dans lesquelles Ac et At représentent les deux formes *cis* et *trans* de l'acide cinnamique :

(1) $I_2 + h\nu \rightarrow 2I,$

(2) $I + A_c \rightarrow IA_c,$

(3) $IA_c \rightarrow IA_t,$

(4) $IA_t \rightarrow I + A_t,$

(5) $2I \rightarrow I_2.$

La transposition n'est pas accompagnée d'addition d'iode à l'acide cinnamique et le processus est l'un des plus simples qu'on puisse imaginer. Il faut admettre que les atomes d'iode disparaissent en se combinant entre eux. Il est donc à prévoir qu'en présence du brome comme sensibilisateur, la vitesse de la transposition ne serait plus exprimée par la formule précédente, puisque, comme nous l'avons vu, dans la bromuration photochimique de l'acide cinnamique, les atomes libres Br ne disparaissent pas en donnant des molécules Br_2. Des expériences sur cette action sensibilisatrice du brome sont actuellement en cours.

Explication possible de quelques réactions « anormales ». — Je me permets d'ouvrir ici une parenthèse pour une remarque qui est un peu en dehors de notre sujet.

Les conclusions auxquelles nous avons été conduits par l'étude de l'action photochimique de l'iode ou du brome sur les composés organiques, suggèrent une explication de tout un groupe de phénomènes bien connus et connexes, qui, d'après les théories classiques, semblent anormaux et dont les causes n'ont pas encore été nettement établies. Je me contenterai de rappeler les suivants (1) :

(1) Il est clair qu'il s'agit ici de réactions s'effectuant dans l'obscurité. Il convient de noter toutefois que certains auteurs qui ont cru étudier la réaction thermique ont étudié, en réalité, la réaction photochimique, faute d'avoir opéré suffisamment à l'abri de la lumière.

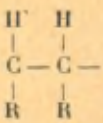
1° L'addition des halogènes et spécialement du brome, aux composés à double liaison éthylénique, ne se fait pas toujours en position *cis*, mais souvent en position *trans*.

2° Les isomères optiques des composés dihalogénés de la formule générale RCHX CHXR, ne donnent pas toujours, quand on enlève les deux atomes d'halogène, les dérivés éthyléniques qu'on pourrait attendre d'après les formules stéréochimiques. Dans la règle, quel que soit l'isomère optique dont on part, il se forme surtout la modification *trans* (Michael [25]).

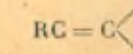
3° L'addition d'un halogène à un dérivé de l'acétylène ne se fait pas nécessairement en position *cis*; elle se fait parfois en position *trans*. Ainsi, par exemple, le brome et l'acide acétylène-dicarbonique donnent surtout l'acide dibromfumarique.

4° Le dérivé éthylénique dihalogéné de la formule générale CRX CRX qui cède le plus facilement ses deux atomes d'halogène, n'est pas toujours la modification *cis*. Sous l'action de la poudre de zinc, par exemple, l'acide dibromfumarique se transforme plus facilement en acide acétylène-dicarbonique que le dérivé correspondant de l'acide maléique.

Tous ces faits me paraissent indiquer que l'addition ou la séparation des deux atomes de l'halogène ne se fait pas en un seul temps, mais en deux phases se succédant rapidement et qu'il y a, comme dans les réactions photochimiques dont il vient d'être question, formation intermédiaire d'un radical monohalogéné, soit



dans le passage des dérivés de l'éthylène à ceux de l'éthane ou *vice versa* et



quand il y a transformation d'une liaison triple en liaison double ou l'inverse.

S'il en est ainsi, il est clair que, dans les phénomènes 1°, 2° et 3°, chacun des deux isomères donne le même produit et que, par conséquent, il n'y a plus un rapport nécessaire entre la configu-

ration du composé initial et celle du produit final. Pareillement il n'y a plus de raison pour que, dans le phénomène 4°, les atomes d'halogène se séparent difficilement quand ils se trouvent en position *trans*.

Bien que les raisons qui peuvent être données à l'appui de l'hypothèse de la formation d'un radical intermédiaire dans les réactions thermiques, ne soient pas aussi probantes que pour les réactions photochimiques, elles sont cependant des plus sérieuses. Ce sont particulièrement les phénomènes 3° et 4° qui nous paraissent imposer cette hypothèse à notre attention. Depuis que l'interprétation de Wislicenus a été reconnue inadmissible, aucune autre à ma connaissance n'a été proposée pour ces phénomènes dans lesquels il y a passage de la série de l'acétylène à celle de l'éthylène. Les auteurs tels que Werner (25) ou Reddelien (29) qui ont cherché une explication des réactions anormales dont nous nous occupons, en supposant une rotation des atomes de carbone, l'un par rapport à l'autre, n'ont pas envisagé les réactions dans lesquelles interviennent des dérivés de l'acétylène, où une telle rotation semble tout à fait exclue.

D'autre part, la séparation successive des deux atomes d'halogène, quand on traite un dérivé dihalogéné par la poudre de zinc, me paraît tout à fait plausible et si les données expérimentales relatives à la cinétique de l'addition d'un halogène à un composé non saturé sont encore peu nombreuses et parfois peu sûres, certaines d'entre elles semblent indiquer que le phénomène est, en réalité, moins simple qu'on ne l'admet ordinairement.

On remarquera aussi que la formation d'un radical intermédiaire pourrait n'être pas étrangère au fait que le brome qui s'additionne aux composés à doubles liaisons conjuguées, se fixe souvent dans les positions 1°, 4°.

Je dois me borner à ces indications très sommaires. Un examen plus approfondi de ces questions serait ici hors de place et peut-être, en raison de l'insuffisance des données expérimentales, serait-il maintenant prématuré.

Réactions sensibilisées par le chlore. — L'action sensibilisatrice du chlore, dans les quelques réactions où elle a été observée, n'a pas encore été expliquée aussi bien que celle du brome ou de l'iode.

Il est probable que le chlore agit comme sensibilisateur dans la photolyse du phosgène par la lumière visible, à une température élevée. Mais les données expérimentales relatives à cette photolyse sont encore trop imprécises pour que nous nous y arrêtions (30).

Weigert (31) a observé que le chlore sensibilise aussi la décomposition de l'ozone par la lumière bleue. La vitesse de cette photolyse est proportionnelle à la quantité de lumière absorbée par le chlore et, d'après les mesures de Bonhoeffer, chaque quantum décompose environ deux molécules d'ozone.

Pour expliquer ces résultats, Bonhoeffer (32) a supposé que les molécules d'ozone sont rendues actives par l'énergie qui leur est transmise dans des chocs de seconde espèce, par les molécules de chlore excitées. Le phénomène serait représenté par les équations

$$(1) \qquad Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl'_2,$$

$$(2) \qquad Cl'_2 + O_3 \rightarrow Cl_2 + O'_3,$$

$$(3) \qquad O'_3 + O_3 \rightarrow 3O_2.$$

Cette interprétation soulève une grave objection. D'après les observations de Weigert (31), la vitesse de la décomposition est indépendante de la concentration de l'ozone, même quand cette dernière est très faible et que, sur un millier de molécules de mélange gazeux, il n'y en a qu'une d'ozone. Dans ces conditions, une molécule de chlore excitée par la lumière subit en moyenne un millier de chocs avant de rencontrer une molécule O_3. Il faudrait donc qu'une molécule de chlore excitée conserve son activité jusqu'à sa rencontre avec une molécule d'ozone, même quand elle subit, avant cette rencontre, un millier de collisions avec d'autres molécules.

Weigert a cherché à résoudre la difficulté en supposant que le quantum de lumière absorbé par une molécule de chlore est réémis comme radiation de résonance, puis absorbé de nouveau par une molécule de chlore et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il parvienne enfin à une molécule d'ozone. Une autre solution a été proposée par Allmand (33); suivant laquelle le passage de l'énergie d'une molécule Cl_2 à une molécule O_3 se ferait non seulement par chocs directs, mais aussi par l'intermédiaire des molé-

cules d'oxygène, selon le schéma

$$(1) \qquad Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl'_2,$$
$$(2) \qquad Cl'_2 + O_3 \rightarrow Cl_2 + O'_3,$$
$$(3) \qquad Cl'_2 + O_3 \rightarrow Cl_2 + O'_2,$$
$$(4) \qquad O'_2 + O_3 \rightarrow O_2 + O'_3,$$
$$(5) \qquad O'_3 + O_2 \rightarrow 3O_2.$$

Ces hypothèses me paraissent peu vraisemblables et la solution de la difficulté qui n'est pas spéciale à la photolyse de l'ozone, mais qui se retrouve dans d'autres réactions où le chlore et le brome interviennent, doit sans doute être cherchée ailleurs. Des expériences de Bodenstein (34) sur la photosynthèse du phosgène, il faut conclure que la lumière dissocie les molécules de chlore et, d'après Franck (35), cette dissociation se produirait au moment même où le quantum de lumière est absorbé. Il y a lieu d'admettre qu'elle se produit aussi dans les autres réactions photochimiques du chlore, et que ce sont les atomes qui sont actifs. Leur concentration étant très faible, il n'ont que peu de chances de se recombiner entre eux avant de rencontrer une molécule de l'accepteur. On conçoit ainsi que la vitesse de la photolyse de l'ozone soit indépendante de sa concentration.

Quant au mécanisme de la décomposition des molécules O_3 par les atomes Cl, on peut envisager plusieurs possibilités, mais les données expérimentales ne permettent pas de faire un choix entre elles. On peut admettre, par exemple, les réactions

$$(1) \qquad Cl + O_3 \rightarrow ClO_3.$$
$$(2) \qquad ClO_3 + Cl_2 \rightarrow ClO_2 + Cl_2O,$$
$$(3) \qquad ClO_2 + Cl \rightarrow Cl_2 + O_2,$$
$$(4) \qquad Cl_2O + O_3 \rightarrow Cl_2 + 2O_2,$$

mais d'autres interviennent peut-être.

Selon Cathala (24) les atomes Cl se combineraient tout d'abord aux molécules Cl_2, et ce serait le « chlorozone » Cl_3 qui réagirait avec l'ozone. Cette hypothèse ne me paraît ni nécessaire ni même utile. L'existence des molécules hypothétiques Cl_3 ou Br_3 que Cathala fait intervenir dans la plupart des réactions photochimiques du chlore ou du brome, ne repose en fait sur aucune base sérieuse.

On ne connaît pas mieux le mode d'action du brome qui agit aussi comme sensibilisateur dans la décomposition de l'ozone. Il n'est pas douteux cependant que la lumière, ici encore, dissocie les molécules de l'halogène. Suivant une idée émise par Cathala, le rendement quantique élevé qu'on obtient avec le brome (environ 15 fois plus fort qu'avec le chlore), serait dû à ce que cet élément ne forme pas de composé BrO_2.

Enfin, nous ne sommes pas mieux renseignés sur le mécanisme de la photosynthèse de l'eau, sous l'action de la lumière visible, en présence du chlore comme sensibilisateur. D'après les mesures de Norrish et Rideal (36), la vitesse de cette réaction est indépendante de la concentration de l'hydrogène et exprimée par la relation

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k[Cl_2][O_2].$$

Une activation de l'hydrogène ou de l'oxygène dans des chocs de seconde espèce est ici encore des plus improbables, puisque ni l'un ni l'autre de ces deux gaz, à l'état de molécules H_2 ou O_2, n'absorbe dans le spectre visible (comparer p. 129). La sensibilisation doit donc résulter d'une action chimique du chlore atomique sur l'oxygène ou sur l'hydrogène. Il me paraît vraisemblable qu'il agit directement sur ces deux gaz : sur l'oxygène en formant ClO_2 qui oxyde l'hydrogène; sur l'hydrogène en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène atomique qui se combine à l'oxygène en donnant, par exemple, comme premier produit HO_2.

Quoi qu'il en soit, cette influence sensibilisatrice du chlore doit être mise en rapport avec l'action retardatrice de l'oxygène dans la photosynthèse de l'acide chlorhydrique qui en représente en quelque sorte la contre-partie. Cette action retardatrice aurait donc, elle aussi, une cause chimique et non physique.

PHOTOLYSE DU PENTOXYDE D'AZOTE SENSIBILISÉE PAR LE TÉTROXYDE.

Le pentoxyde d'azote à l'état de vapeur n'est décomposé par la lumière visible qu'en présence du tétroxyde. D'après Norrish (37) le phénomène est facilement explicable.

Le tétroxyde d'azote est, en effet, décomposé par les rayons lumineux qu'il absorbe. La réaction est réversible et conduit à un état d'équilibre

$$2NO_2 \underset{\text{obscurité}}{\overset{\text{lumière}}{\rightleftarrows}} 2NO + O_2.$$

Il y a donc lieu d'admettre que la photolyse du pentoxyde est due à une action des molécules NO, ainsi engendrées, sur les molécules N_2O_5, suivant l'équation

$$NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2.$$

Nous avons donc là, un cas de sensibilisation par action chimique. Il est à remarquer que le tétroxyde n'agit pas comme catalyseur dans l'obscurité.

SENSIBILISATION PAR LES SELS D'URANYLE ET THÉORIE DE BAUR.

Sous l'action de la lumière, les sels d'uranyle sont facilement réduits par des substances telles que l'alcool, la glycérine, les acides formique, lactique, etc. D'autre part, ils agissent souvent comme photocatalyseurs. Leur action sensibilisatrice a été observée dans des phénomènes d'oxydation, dans la décomposition de certains hydrates de carbone, mais c'est tout spécialement dans la photolyse des acides organiques qu'elle a été étudiée.

Dans le cas le plus simple, la molécule de l'acide se décompose simplement avec séparation de CO_2, suivant l'équation

$$C_nH_{2n+1}CO\,OH \rightarrow C_nH_{2n+2} + CO_2.$$

Toutefois, Baur (38) a constaté que l'acide acétique peut se décomposer de deux manières différentes. Suivant les conditions expérimentales, il y a photocatalyse et formation de CH_4 et de CO_2 ou bien décomposition des ions $CH_3\,CO_2^-$ selon l'équation

$$2CH_3CO_2^- \rightarrow C_2H_6 + 2CO_2,$$

comme dans une électrolyse et en même temps réduction de l'uranium sexavalent qui devient quadrivalent. Dans ce dernier cas, le sel d'uranyle n'a donc pas le rôle d'un sensibilisateur.

La photolyse de l'acide oxalique, en présence des sels d'uranyle,

a été l'objet de recherches particulièrement nombreuses. De tous ces travaux et spécialement de ceux de Baur et Büchi (39), il résulte que la réaction, malgré sa complexité du point de vue chimique, a une cinétique des plus simples. Elle suit, en effet, la loi de l'équivalence. Chaque quantum de lumière décompose une molécule $C_2O_4H_2$ et ce rendement est, dans certaines limites, indépendant de la concentration de l'acide et de la température. La réaction est représentée, en gros, par l'équation

$$C_2O_4H_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O.$$

Cependant, il y a aussi formation d'acide formique surtout quand la concentration des ions H^+ est faible et CO et CO_2 ne prennent pas naissance en quantités équivalentes. Il y a toujours un excès de CO_2. Enfin la réaction n'est pas purement photocatalytique, le sel d'uranyle est aussi réduit et en quantité d'autant plus grande que l'acidité est plus faible. En solution neutre, c'est cette réduction qui devient le phénomène prépondérant.

Il était naturel de penser que l'activité sensibilisatrice des sels d'uranyle est en rapport avec leur propre sensibilité photochimique et leur faculté de se transformer en sels uraneux. On ne peut admettre cependant que la photolyse de l'acide oxalique, par exemple, soit simplement le résultat d'une oxydation suivie d'une réduction, suivant les équations

$$U^{VI} + C_2O_4^{--} + h\nu \rightarrow 2CO_2 + U^{IV},$$
$$U^{IV} + C_2O_4^{--} + 4H^+ \rightarrow 2CO + 2H_2O + U^{VI}.$$

Cette hypothèse laisserait prévoir, en effet, que chaque quantum de lumière décompose deux molécules d'acide oxalique et non pas une seule. D'autre part, l'oxalate uraneux est stable en solution acide.

Certains auteurs [Trümpler, Hatt (40)] ont admis que sous l'action de la lumière, l'uranium sexavalent U^{VI}, passe dans deux états d'oxydation différents U^{VII} et U^{III}, de telle sorte que la solution devient à la fois oxydante et réductrice. Cette manière de voir, bien invraisemblable et ne reposant sur aucun fait précis, est actuellement abandonnée, mais elle a été le point de départ d'une théorie générale de la sensibilisation, fondée sur l'idée que toute réaction photochimique résulte d'une oxydation et d'une

réduction simultanées, produites par la substance excitée par la lumière. D'après Baur (38, 39), l'absorption de celle-ci par une molécule d'un sensibilisateur a pour effet de créer dans cette molécule un état de polarisation et de la rendre positive dans une de ses parties et négative dans une autre. La particule ainsi polarisée serait à la fois oxydante et réductrice et provoquerait une réaction assimilable à une électrolyse. La photolyse de l'acide oxalique sensibilisée par les sels d'uranyle, par exemple, se ferait suivant l'un des deux schémas

$$U^{\oplus}_{\ominus}\left\{\begin{array}{l}CO_2^- \\ | \\ CO_2^- + 2H^+\end{array}\right. \rightarrow \begin{array}{l}CO_2 \\ CO + H_2O\end{array}$$

ou

$$U^{\oplus}_{\ominus}\left\{\begin{array}{l}CO_2^- \\ | \\ CO_2^- + H^+\end{array}\right. \rightarrow \begin{array}{l}CO_2 \\ HCO_2^-\end{array}$$

Une forte concentration des ions H^+ favoriserait le premier processus, ce qui concorde avec le fait que la quantité d'acide formique qui prend naissance, décroît quand l'acidité augmente. En solution neutre, le second processu spasse lui-même à l'arrière-plan et la réduction du sel d'uranyle devient le phénomène prépondérant.

Pareillement, la décomposition de l'acide acétique serait représentée par l'équation

$$U^{\oplus}_{\ominus}\left\{\begin{array}{l}CH_2CO_2^- \\ \\ H^+\end{array}\right. \rightarrow \begin{array}{l}CH_3 + CO_2 \\ | \\ H\end{array}$$

Selon Baur, la théorie ne s'appliquerait pas seulement aux réactions sensibilisées par les sels d'uranyle, mais elle serait tout à fait générale. Dans toutes les transformations photochimiques directes ou sensibilisées, la lumière aurait pour effet primaire une polarisation de la substance photosensible ou du sensibilisateur qui produirait ensuite une « électrolyse moléculaire » de l'accepteur agissant comme dépolariseur anodique et cathodique.

Parmi les nombreuses réactions que Baur a cherché à interpréter ainsi, mentionnons comme exemples :

1° La réduction des sels d'uranyle par l'acide formique, dont la première phase représentée par le schéma :

$$U^{\oplus}_{\ominus}\left\{\begin{array}{ll} HCO_2^- & \\ H^- & \end{array}\right. \rightarrow \begin{array}{l} CO_2 + H \\ H \end{array}$$

serait suivie de la réduction de l'uranium par l'hydrogène atomique.

2° La réaction d'Eder, soit la réduction du chlorure mercurique par l'oxalate d'ammonium, qui est sensibilisée par les sels d'uranyle ou des matières colorantes telles que l'éosine

$$\text{Éosine}^{\oplus}_{\ominus}\left\{\begin{array}{ll} \frac{1}{2}C_2O_4^- & \\ HgCl_2 & \end{array}\right. \rightarrow \begin{array}{l} CO_2 \\ HgCl + Cl^- \end{array}$$

3° La transformation du bleu de méthylène en un produit d'oxydation et un leucodérivé, en présence de l'oxyde de zinc :

$$ZnO^{\oplus}_{\ominus}\left\{\begin{array}{ll} \text{bleu de méthylène} & \\ \text{bleu de méthylène} & \end{array}\right. \rightarrow \begin{array}{l} \text{produit d'oxydation} \\ \text{leucodérivé} \end{array}$$

4° L'oxydation de l'acide arsénieux, sensibilisée par l'éosine :

$$\text{Éosine}^{\oplus}_{\ominus}\left\{\begin{array}{ll} \frac{1}{4}As_2O_3 + OH^- & \\ \frac{1}{4}O_2 + H & \end{array}\right. \rightarrow \begin{array}{l} \frac{1}{4}As_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O \\ \frac{1}{2}H_2O \end{array}$$

Baur a même appliqué son schéma à des réactions telles que la décomposition de l'eau de chlore ou la photosynthèse de l'acide chlorhydrique pour lesquelles il admet les processus suivants :

$$Cl_2^{\oplus}_{\ominus}\left\{\begin{array}{ll} \frac{1}{2}H_2 & \\ \frac{1}{2}Cl_2 & \end{array}\right. \rightarrow \begin{array}{l} H^+ \\ Cl^- \end{array} \quad \text{et} \quad Cl_2^{\oplus}_{\ominus} + \left\{\begin{array}{ll} OH^- & \\ \frac{1}{2}Cl_2 & \end{array}\right. \rightarrow \begin{array}{l} \frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O \\ Cl^- \end{array}$$

Cette généralisation est manifestement exagérée. Pour un grand nombre de réactions photochimiques directes ou sensibilisées qui s'expliquent très bien sur de tout autres bases, la théorie de Baur est superflue et inadmissible, et ne peut que créer des difficultés. Mais il faut reconnaître que cette théorie, si l'hypothèse

fondamentale est admise, fournit pour plusieurs phénomènes, tels que la sensibilisation par les sels d'uranyle ou l'action des matières colorantes dans la réaction d'Eder, la première explication à peu près satisfaisante. Il ne semble pas cependant que les photochimistes aient prêté grande attention aux conceptions de Baur qui n'ont guère été appliquées que par lui-même et par ses élèves. Cet accueil réservé est dû sans doute à plusieurs raisons. Peut-être faut-il l'attribuer, pour une part, à la généralisation excessive que Baur a faite de sa théorie et aux schémas souvent très sommaires qu'il a donnés et qui expriment plutôt le bilan des réactions que leur mécanisme. Mais la principale cause de cette indifférence tient sans doute à ce que l'hypothèse fondamentale, sous la forme que Baur lui a donnée, a paru peu vraisemblable.

Il n'est pas douteux que le déplacement d'un électron crée une polarité dans la molécule et il ne me paraît pas exclu que parfois celle-ci soit ainsi rendue oxydante et réductrice. Mais je ne pense pas que ces deux propriétés puissent ordinairement se manifester simultanément, ainsi que Baur l'admet. Si la séparation d'un électron d'une molécule se trouve toujours facilitée quand il a été préalablement écarté de sa position d'équilibre, je pense qu'il est beaucoup plus rare que ce déplacement rende la molécule apte à prendre une charge négative. Si elle capte un électron étranger, ce ne sera ordinairement qu'après avoir perdu celui dont le départ se trouvait préparé par l'action de la lumière. S'il en est ainsi, la molécule excitée n'est à aucun moment oxydante et réductrice. Elle ne devient oxydante qu'après avoir été elle-même oxydée, et sa polarité ne joue aucun rôle dans son action sensibilisatrice qui ne peut plus être assimilée à une électrolyse. Je pense donc que si le sensibilisateur agit sur l'accepteur comme oxydant et comme réducteur, ces deux actions ne sont pas simultanées, mais successives. Ainsi, par exemple, pour l'action de l'éosine dans la réaction d'Eder, je considère le mécanisme représenté par les équations

$$(1) \qquad E + h\nu \rightarrow E_{act},$$

$$(2) \qquad 2E_{act} + 2HgCl_2 \rightarrow 2E^{\oplus} + 2HgCl + 2Cl^{-},$$

$$(3) \qquad 2E^{\oplus} + C_2O_4^{-} \rightarrow 2E + 2CO_2,$$

comme plus probable que celui de Baur. Du point de vue des actions subies par l'accepteur [$Cl_2 Hg + C_2 O_4 (NH_4)_2$], les deux processus sont équivalents, mais ils correspondent cependant à deux conceptions différentes de l'activité du sensibilisateur.

On peut d'ailleurs concevoir un autre mode d'action de ce dernier, différent de ceux que nous avons envisagés jusqu'ici et qui me semble particulièrement vraisemblable pour les sels d'uranyle.

On sait que ces sels forment avec les acides organiques des complexes dont l'existence se manifeste par les propriétés de leurs solutions et spécialement par leurs spectres d'absorption (63) C'est ainsi qu'il y a lieu d'admettre dans les solutions de sulfate d'uranyle et d'acide oxalique, des molécules $C_2 O_4 UO_2$, non dissociées. Or les expériences de Büchi (39) ont montré que si l'on ajoute des quantités croissantes de sulfate d'uranyle à une solution d'acide oxalique, la vitesse de la photolyse va en croissant régulièrement, jusqu'à ce que les deux substances soient en quantités équimoléculaires; elle reste ensuite constante et ne croît plus, même quand le sulfate est ajouté en grand excès.

Il faut en conclure évidemment que ce sont les molécules du complexe qui subissent la photolyse, et que l'énergie absorbée par le radical UO_2 libre ou lié aux ions $SO_4^=$ est sans action. Mais si la lumière n'agit qu'à la condition que les groupes $C_2 O_4$ et UO_2 soient unis l'un à l'autre, il est naturel de penser que son effet primaire dans la photolyse, consiste simplement dans le transport d'un électron du premier de ces groupes au second. On remarquera qu'en faisant cette hypothèse, nous appliquons simplement aux sels d'uranyle la conception généralement admise, que la photolyse d'un sel, tel que BrAg, IAg ou des acides BrH, IH, est due à un simple passage d'un électron de l'anion au cation.

Quand l'atome d'uranium U^{VI} reçoit un électron, il devient pentavalent U^{V}. Dans cet état, il n'est pas stable et peut, suivant les circonstances, revenir à l'état U^{VI} en cédant l'électron reçu, ou bien passer à l'état quadrivalent en captant un second électron. Dans le premier cas, l'uranium U^{VI} est finalement inaltéré et agit simplement comme sensibilisateur dans le second, il est réduit. Il y aurait, d'après ce qui précède, un rapport étroit entre les deux phénomènes; on conçoit donc qu'ils se passent souvent

simultanément et qu'il suffit parfois d'un changement relativement faible dans les conditions expérimentales pour que l'un ou bien l'autre devienne prépondérant.

Si ces conceptions sont justes, l'effet primaire de la lumière dans la photolyse de l'acide acétique serait représenté par le schéma

$$[U^{VI} + CH_3CO_2^-] + h\nu \rightarrow U^V + CH_3CO_2$$

et pourrait être suivi de la dissociation [1]

$$CH_3CO_2 \rightarrow CH_3 + CO_2,$$

puis des réactions

$$U^V + H^+ + CH_3 \rightarrow U^{VI} + CH_4$$

ou bien

$$U^V + CH_3CO_2^- \rightarrow U^{IV} + CH_3CO_2 \rightarrow U^{IV} + CH_3 + CO_2$$
$$2CH_3 \rightarrow C_2H_6.$$

Comme cette théorie le fait prévoir, il y a réellement formation d'éthane quand la solution est à peu près neutre et contient beaucoup d'ions $CH_3CO_2^-$ (soit en présence de CH_3CO_2Na), et formation de méthane, quand elle est acide et que la concentration des ions $CH_3CO_2^-$ est faible (acide acétique sans acétate).

Pareillement, la photolyse de l'acide oxalique doit débuter par les réactions

$$[U^{VI} + C_2O_4^=] + h\nu \rightarrow U^V + C_2O_4^- \rightarrow U^V + CO_2 + CO_2^-$$

suivies, lorsque la solution est neutre, de

$$U^V + CO_2^- \rightarrow U^{IV} + CO_2$$

et lorsqu'elle est acide, de

$$U^V + H^+ + CO_2^- \rightarrow U^{VI} + HCO_2^-$$

ou bien

$$U^V + 2H^+ + CO_2^- \rightarrow U^{VI} + CO + H_2O.$$

---

[1] Il va de soi que nous n'avons pas la prétention de donner dans ces schémas une image exacte du phénomène dans tous ses détails. En ce qui concerne les réactions secondaires, on peut concevoir des variantes. Ainsi, d'après les expériences de Fichter (60), les molécules C_2H_6, ne résultent pas de l'union de deux radicaux CH_3, mais il y a formation d'un peroxyde intermédiaire $(CH_3CO_2)_2$.

Les résultats expérimentaux concernant l'influence de la concentration des ions H^+ concordent ici encore avec les prévisions théoriques (comparer p. 149). Il est à remarquer que la formation d'ions $C_2O_4^-$ qui se dissocient vraisemblablement tout de suite en $CO_2 + CO_2^-$ doit être admise aussi dans l'action du brome ou de l'iode sur l'oxalate de potassium, sous l'influence de la lumière (19).

Dans la réaction d'Eder, l'effet primaire de la lumière qui doit sans doute être le même que dans la photolyse de l'acide oxalique, serait suivi des réactions

$$U^{VI} + CO_2^- \rightarrow U^V + CO_2$$

et

$$U^V + Cl_2Hg \rightarrow ClHg + Cl^- + U^{VI}.$$

Enfin la photolyse du formiate d'uranyle pourrait être représentée par les schémas

$$[U^{VI} + HCO_2^-] + h\nu \rightarrow U^V + HCO_2$$

et

$$U^V + H^+ + HCO_2 \rightarrow U^{VI} + CO + H_2O.$$

Bien que ces différents processus présentent une certaine analogie avec ceux qui ont été proposés par Baur, ils supposent une action très différente de la lumière qui, d'après notre hypothèse, modifierait en même temps le sensibilisateur et l'accepteur, liés l'un à l'autre. Ce mode d'action ne doit pas être spécial aux sels d'uranyle. Il est à présumer que le sensibilisateur agit de cette manière toutes les fois que ses molécules sont en contact intime avec celles de l'accepteur, soit qu'il y ait formation d'un complexe, soit que l'un des deux corps se trouve à l'état solide et adsorbe l'autre.

SENSIBILISATION PAR LES SELS FERRIQUES.

L'action sensibilisatrice des sels de fer présente des caractères très différents de celle des sels d'uranyle. Elle n'a d'ailleurs été soigneusement étudiée que pour la réaction d'Eder et il ne sera question ici que de cette dernière.

Bien que les données expérimentales que nous devons en parti-

culier à Eder (4) et à Winther (42) ne soient pas toutes absolument concordantes, certains faits paraissent bien établis.

Dans une solution très pure d'oxalate d'ammonium et de chlorure mercurique, la réaction ne s'effectue que très lentement sous l'influence des rayons visibles (qui d'après Winther seraient même sans action), mais de faibles quantités de sels ferriques suffisent pour la rendre beaucoup plus rapide. Si l'on fait croître la concentration de ces sels, la vitesse augmente d'abord, puis elle diminue après avoir passé par un maximum. L'oxygène a une influence retardatrice.

On pourrait supposer que l'oxalate ferrique est décomposé sous l'action de la lumière, et que l'oxalate ferreux qui prend ainsi naissance s'oxyde de nouveau en réduisant le chlorure mercurique. Le phénomène n'est cependant pas aussi simple.

La lumière décompose effectivement l'oxalate ferrique, très probablement d'après l'équation

$$(C_2O_4)_3Fe_2 \rightarrow 2C_2O_4Fe + 2CO_2.$$

Les expériences de Jodlbauer (2) ont montré qu'une partie de l'oxalate ferreux ne se précipite pas immédiatement après s'être formé, mais reste dans la solution, probablement à l'état colloïdal. La présence de l'oxygène retarde cette précipitation, sans ralentir le dégagement du dioxyde de carbone.

Il a été constaté, d'autre part, que les sels ferreux, quand leur concentration est très faible, provoquent, dans l'obscurité, la décomposition de la solution d'Eder. Toutefois, il ne s'agit nullement d'une simple réduction du chlorure mercurique, d'après l'équation

$$2Cl_2Hg + C_2O_4(NH_4)_2 + 2C_2O_4Fe \rightarrow 2ClHg + 2ClNH_4 + (C_2O_4)_3Fe_2.$$

Il y a, en effet, dégagement de dioxyde de carbone, et le nombre des molécules de calomel qui se précipitent peut être des milliers de fois supérieur à celui des ions Fe^{++} ajoutés à la solution.

D'après Winther, le sel ferreux n'agit cependant pas comme un simple catalyseur, car à lui seul il ne suffit pas à provoquer la décomposition de la solution d'Eder. La présence de l'oxygène est nécessaire et la quantité de calomel qui se précipite pendant un temps donné, est proportionnelle à la quantité de sel ferreux

qui est oxydé, pendant ce temps, par l'oxygène libre. S'il en est réellement ainsi, la réaction d'Eder est vraisemblablement provoquée par cette oxydation. Il y aurait donc une induction d'un type spécial; la réaction induite serait beaucoup plus rapide que la réaction inductrice. A cet égard le phénomène présenterait une analogie avec les oxydations étudiées par Bäckström, dont il sera question plus loin. Quoiqu'il en soit et bien que toutes les particularités de la réaction d'Eder ne soient pas expliquées, il est probable que la lumière n'a d'autre effet que de décomposer l'oxalate ferrique en donnant un sel ferreux qui agit, soit comme catalyseur, soit comme inducteur.

SENSIBILISATION PAR LES MATIÈRES ORGANIQUES.

Les réactions à l'égard desquelles des corps organiques, et en particulier certaines matières colorantes, agissent comme sensibilisateurs, sont de caractères variés, mais les plus nombreuses sont des oxydations. A côté de ces phénomènes d'oxydation dont nous verrons quelques exemples, on peut mentionner la réaction d'Eder, la décomposition de l'azotate d'argent et sa réduction par le sucre de canne ou la glycérine, et surtout la photolyse du bromure d'argent dans la plaque photographique et l'assimilation chlorophyllienne.

Comme je l'ai dit déjà, il ne sera pas question ici de ces deux derniers phénomènes. En ce qui concerne l'assimilation, les travaux de Blackmann, de Willstaetter et Stoll, ainsi que ceux de Wurmser, ont mis en évidence le rôle fondamental du milieu vivant dans lequel elle s'accomplit. Willstaetter et Stoll, dans leurs essais de réaliser l'assimilation *in vitro*, avec de la chlorophylle à l'état colloïdal, se rapprochant autant que possible de son état naturel dans les leucites, ont obtenu des résultats absolument négatifs. D'autre part, si la formaldéhyde, considérée ordinairement comme un des premiers produits de la photosynthèse dans les végétaux, semble prendre naissance, sous l'action des rayons ultraviolets, dans une solution aqueuse de CO_2 [Usher et Priesley (44)], on n'a pas réellement réussi à produire cette réduction du dioxyde de carbone par la lumière visible, en pré-

sence de sensibilisateurs. Moore et Webster (45), puis Baly (46) et ses collaborateurs ont cru y être parvenus en opérant en présence de sels ferriques, de sels d'uranium ou de matières colorantes, mais leurs résultats n'ont pas été confirmés par Baur et Rebmann (47). Ces expérimentateurs n'ont constaté l'apparition de la formaldéhyde que dans des essais avec le vert malachite, mais ils ont montré qu'elle provient alors de la photolyse de cette matière colorante et que le dioxyde de carbone n'est pour rien dans sa formation.

Toutefois, d'après les expériences récentes faites dans le laboratoire de Baly (62), il y aurait formation d'hydrates de carbone dans l'action des rayons ultraviolets sur une solution aqueuse de dioxyde de carbone contenant, en suspension, une substance telle que le sulfate de baryum ou l'hydroxyde d'aluminium. En présence d'une matière colorée (carbonate de nickel ou de cobalt), cette photosynthèse est produite aussi par la lumière visible. Il s'agit d'un phénomène de surface et les matières pulvérulentes qui n'adsorbent pas l'acide carbonique sont inactives. Baly a relevé des analogies remarquables entre ces photosynthèses *in vitro* et celles qui se produisent dans les plantes.

Nous devons nous borner à signaler ces phénomènes dont le mécanisme est encore inconnu.

Si les faits connus concernant l'action sensibilisatrice des matières organiques sont nombreux, les données susceptibles de fournir des indications précises sur le mécanisme de la sensibilisation sont encore trop peu abondantes pour qu'on puisse en tirer des conclusions sûres et définitives.

Les composés organiques qui agissent comme sensibilisateurs sont ordinairement photosensibles. Sous l'influence de la lumière, la plupart, sinon tous, peuvent subir une transformation chimique et tout spécialement s'oxyder quand ils sont en présence de l'air. Il est donc naturel de supposer que leur pouvoir sensibilisateur est une conséquence de leur activité chimique.

Les expériences de Levaillant (48) ont montré, par exemple, que l'uranine est réduite par la glycérine, sous l'action de la lumière et que, d'autre part, elle se forme par oxydation à l'air de son leucodérivé, dans l'obscurité. On voit immédiatement que si ces deux réactions s'effectuent simultanément, dans une même

solution, elles se réduisent à l'oxydation de la glycérine et que l'uranine joue le rôle de sensibilisateur.

Il est probable toutefois qu'un sensibilisateur n'agit que bien rarement suivant ce schéma et que s'il intervient dans le processus de l'oxydation, c'est plutôt en donnant naissance à un composé intermédiaire ayant les caractères d'un peroxyde.

On sait que la plupart des auteurs admettent aujourd'hui que le premier stade d'une autoxydation, dans l'obscurité, consiste dans l'union d'une molécule d'oxygène avec une molécule du corps autoxydable (49). Il est vraisemblable que les choses ne se passent pas autrement dans les oxydations sensibilisées, et que la lumière qui accélère généralement et peut-être même toujours les autoxydations (53), n'a d'autre effet que de faciliter la formation du peroxyde primaire. Le mécanisme de la sensibilisation serait alors représenté, dans ses traits essentiels, par le schéma suivant :

$$A + h\nu \rightarrow A' + O_2 \rightarrow A.O_2 + 2B \rightarrow A + 2BO,$$

dans lequel A désigne le sensibilisateur et B l'accepteur.

Ce processus correspond à celui qui a été proposé par A. Job (49) pour l'oxydation du glucose, dans l'obscurité, en présence d'un sel céreux agissant comme catalyseur. Il présente également la plus grande analogie avec celui que nous avons été conduits à admettre pour l'oxydation de l'acide iodhydrique sensibilisée par l'iode.

Il est clair d'ailleurs que le schéma précédent ne représente qu'un cas limite, et qu'une partie de l'oxygène du peroxyde peut être utilisée à l'oxydation du sensibilisateur qui a été effectivement souvent observée.

Il convient de noter enfin que les peroxydes primaires dont nous admettons ici l'intervention, doivent être, suivant une conception développée par Moureu et Dufraisse (49), des complexes très peu stables et cédant beaucoup plus facilement leur oxygène que les peroxydes qu'on peut isoler et qui représentent des formes évoluées. Il faudrait les considérer en quelque sorte comme des *précombinaisons*. Il n'en est pas moins significatif que des peroxydes engendrés dans des oxydations sensibilisées ont été souvent identifiés, par leurs réactions avec l'iodure de potas-

sium ou la diphénylamine, par exemple. Et il ne semble pas douteux qu'ils résultent, dans certains cas, de l'union directe de l'oxygène avec les molécules de composé organique activées par la lumière. Il y a plusieurs années déjà que la formation de ces peroxydes a été mise en évidence par Gebhard (50), qui a réussi à isoler ceux de quelques matières colorantes. Plus récemment, Noack (51) est arrivé à la conclusion que, dans l'oxydation photochimique du sulfite de sodium, en présence de l'éosine ou du bleu de méthylène, ces substances subissent une peroxydation qui leur permet d'agir comme transporteurs d'oxygène. D'après les expériences du même auteur, la chlorophylle, sous l'action de la lumière, formerait aussi, en s'unissant avec l'oxygène, un composé intermédiaire qui aurait un rôle essentiel, non seulement dans les oxydations sensibilisées, mais aussi dans l'assimilation du carbone par les plantes (1).

Toutefois les peroxydations qui ont été observées dans des phénomènes photochimiques ne portent pas toujours sur la substance qui absorbe la lumière. C'est ainsi que, d'après les expériences de Graffon (32) sur l'oxydation des amines (spécialement de l'amylamine), en présence de la chlorophylle, ce n'est pas celle-ci qui forme un peroxyde assez stable pour être décelé, mais bien l'amine (2).

Pour des raisons auxquelles nous aurons à revenir (*voir* p. 161), je ne pense pas qu'on doive conclure de ces observations que les molécules du sensibilisateur transmettent directement leur énergie à celles de l'accepteur qui seraient ainsi rendues capables de s'unir à l'oxygène. Il me paraît plus vraisemblable qu'ici encore,

---

(1) Dans le même ordre de faits, il faut mentionner les intéressantes observations de Moureu et Dufraisse (59) sur la formation, sous l'action de la lumière, d'un peroxyde du rubrène qui a été isolé et qui, lorsqu'on le chauffe, se dissocie avec émission lumineuse. A ma connaissance, il n'a toutefois pas été constaté jusqu'ici que le rubrène ait une action sensibilisatrice dans les phénomènes d'oxydation.

(2) Ces expériences ont été faites en l'absence de l'eau. La quantité d'oxygène actif qui se dégage lentement dans l'obscurité, et plus rapidement en présence de MnO_2, est hors de proportion avec la quantité de chlorophylle mélangée à l'amine. Il ne peut donc être question que d'un peroxyde de cette dernière.

ce gaz est fixé premièrement par le sensibilisateur, puis cédé à l'amine dont le peroxyde se décompose ensuite en donnant le nitrile, produit final de la réaction.

C'est probablement aussi à des réactions secondaires qu'il faut attribuer l'apparition de l'eau oxygénée qui a été observée parfois dans des oxydations sensibilisées, et qui, s'il en est ainsi, ne joue pas un rôle essentiel dans la sensibilisation (1).

D'intéressantes recherches ont été faites par Bäckström (53) sur l'oxydation de la benzaldéhyde, de l'œnanthaldéhyde et du sulfite de sodium, dans l'obscurité et sous l'action de la lumière. Ces réactions sont très sensibles aux rayons ultraviolets. Pour le sulfite en particulier, le rendement quantique peut atteindre 50 000 et pour rendre compte de ce fait, Bäckström, reprenant une idée déjà émise par Christiansen (54), suppose que chaque quantum de lumière déclanche une longue série de réactions. L'énergie libérée dans l'oxydation d'une molécule serait communiquée à une autre qui, rendue ainsi active, réagirait à son tour, et ainsi de suite (2).

L'oxydation photochimique des aldéhydes et celle du sulfite deviennent plus rapides encore si l'on opère en présence de sensibilisateurs (3). L'effet de ces derniers ne résulte pas seulement d'un accroissement de l'absorption. On observe, en effet, que certains sensibilisateurs (IK, $C_6H_5CO_2Na$) accélèrent fortement

(1) Une opinion différente a été développée par Baur et Neuweiller (*H. C. A.*, t. 10, 1927, p. 901).

(2) On pourrait objecter que de telles chaînes de réactions ne se produisent pas dans la photolyse du monoxyde de chlore ou dans celle de l'ozone qui, au moins dans certaines conditions, suivent la loi de l'équivalence bien que fortement exothermiques. Il est à remarquer toutefois que l'énergie dégagée dans la décomposition de deux molécules-grammes de Cl_2O n'est que de 35 800 cal-gr et que si cette énergie se répartit également entre les molécules de Cl_2 et O_2 qui sont engendrées, chacune d'elle reçoit l'équivalent d'un quantum de lumière infrarouge $3^{m\mu}$, 4, beaucoup trop faible pour activer une molécule Cl_2O.

Une observation analogue s'applique à la photolyse de l'ozone.

(3) L'oxydation du sulfite de sodium, est sensibilisée par l'acétone, le benzoate, le salicylate, le picrate de sodium, par l'iodure de potassium, la rhodamine B; celle de l'acétaldéhyde par le benzile et le diacétyle; celle de l'œnanthaldéhyde par le benzile, la benzophénone, la quinone du phénanthrène.

l'oxydation du sulfite de sodium sous l'influence des rayons $254^{m\mu}$, bien que ceux-ci soient à peu près totalement absorbés par la solution pure du sulfite. Il faut donc admettre, d'après Bäckström, ou bien que le quantum de lumière a une activité moindre quand il est absorbé par ce sel lui-même au lieu de l'être par le sensibilisateur, ou bien que ce dernier intervient aussi dans les chaînes de réactions, ce qui revient à supposer qu'il agit comme catalyseur ordinaire. En fait, cette dernière hypothèse me paraît la moins probable, car en général, les corps qui agissaient comme sensibilisateurs dans les expériences de Bäckström n'accélèrent pas la réaction dans l'obscurité et lorsqu'ils l'accélèrent, il est fort plausible qu'ils interviennent, non dans le cours des chaînes de réaction, mais à leur début, comme l'iode dans l'oxydation de l'acide iodhydrique.

Bäckström serait enclin à admettre que le sensibilisateur agit en cédant à l'accepteur, dans des chocs moléculaires de seconde espèce, l'énergie qu'il a absorbée, si cette hypothèse ne se heurtait à une sérieuse difficulté. Le sulfite et les aldéhydes qu'il a étudiés et dont l'oxydation est accélérée par les rayons visibles, en présence d'un sensibilisateur, n'absorbent que dans l'ultraviolet. Par conséquent, si l'hypothèse envisagée par Bäckström correspondait à la réalité, leurs molécules pourraient être activées par une quantité d'énergie inférieure aux divers quanta de lumière ultraviolette qu'elles sont capables d'absorber. Cela impliquerait, comme nous en avons déjà fait la remarque, l'existence, très invraisemblable, d'états moléculaires qui ne peuvent être atteints directement par absorption d'un quantum de lumière. D'autre part, on devrait s'attendre à ce que les rayons visibles, en présence d'un sensibilisateur convenable, n'accélèrent pas seulement les oxydations, mais aussi les autres réactions des aldéhydes et du sulfite, sensibles à la lumière ultraviolette.

Cette prévision ne s'est pas trouvée vérifiée. Le benzile, par exemple, sensibilise l'oxydation de la benzaldéhyde (pour les rayons $436^{m\mu}$), mais non pas sa réaction avec l'acide perbenzoïque qui pourtant est aussi sensible aux rayons ultraviolets [1].

[1] Les expériences n'ont pas été faites avec le sulfite, mais seulement avec les aldéhydes.

De tous ces faits, il faut conclure avec Bäckström que, dans le cas des aldéhydes tout au moins, un quantum de lumière visible ne suffit pas pour activer l'accepteur et que l'intervention de l'oxygène est nécessaire (1). Bäckström pense que le sensibilisateur n'active les molécules d'aldéhyde qu'en s'oxydant lui-même et que c'est l'énergie dégagée dans cette oxydation qui produit l'activation.

Cette solution du problème ne me paraît pas probable. Il ne semble pas, en effet, que l'activité d'un sensibilisateur dépende de son oxydabilité plus ou moins facile, sous l'action de la lumière, comme l'hypothèse de Bäckström le ferait supposer. Les deux seuls sensibilisateurs dont il a constaté l'oxydation très nette, dans ses expériences (2), ne se distinguent pas des autres par une plus grande efficacité et pour rendre compte des rendements très élevés obtenus avec des sensibilisateurs dont l'oxydation est si lente qu'elle n'a pas été constatée, il faudrait admettre des chaînes de réactions d'une longueur invraisemblable.

Ces difficultés sont évitées si l'on admet que le phénomène primaire consiste dans la formation d'un peroxyde du sensibilisateur qui, en oxydant l'accepteur, déclanche les chaînes de réactions imaginées par Christiansen. Cette interprétation permet de concevoir sans peine qu'un quantum de lumière ait une efficacité différente suivant qu'il est absorbé par le sensibilisateur ou directement par la substance autoxydable, ainsi que cela a été constaté.

Il convient de noter aussi qu'un rendement quantique très élevé ne constitue nullement un caractère général des oxydations sensibilisées. Graffon (52) a constaté, en particulier, ce fait intéressant que, dans l'oxydation de la thiourée en présence de la chlorophylle, il y a une molécule d'oxygène qui disparaît pour chaque quantum de lumière absorbé. La loi de l'équivalence se vérifie ici pour toutes les radiations de 655 à 436$^{m\mu}$. Il n'y a donc pas de réactions en chaînes.

---

(1) On remarquera l'analogie de cette conclusion avec celle à laquelle Winther a été conduit pour la sensibilisation de la réaction d'Eder par les sels ferriques (*voir* p. 155).

(2) Le diacétyle dans la benzaldéhyde et la phénanthrène-quinone dans l'œnanthaldéhyde.

S'il y a lieu de penser que dans la plupart des oxydations sensibilisées, il y a formation d'un peroxyde primaire, cette hypothèse ne permet pas toujours de se rendre compte des faits observés. D'après les recherches de Böesecken (55) et de ses élèves, l'oxydation photochimique des alcools primaires ou secondaires, en présence des cétones aromatiques ou des dicétones aliphatiques, s'effectue suivant un processus très différent de celui que nous avons envisagé jusqu'ici.

Sous l'action de la lumière, les cétones oxydent les alcools qui sont transformés en cétones ou en aldéhydes, tandis qu'elles-mêmes sont réduites et se transforment en pinacones. Si l'oxygène libre est présent en quantité suffisante, l'oxydation de l'alcool n'est plus accompagnée d'une réduction de la cétone qui reste inaltérée et remplit le rôle de sensibilisateur. Dans l'un et l'autre cas, la vitesse d'oxydation de l'alcool reste la même si les concentrations et l'intensité lumineuse ne sont pas changées.

Quand l'absorption de la lumière est totale, la vitesse de la réaction est indépendante de la concentration de la cétone, mais cette vitesse croît proportionnellement à la concentration de l'alcool et, fait très inattendu et unique à ma connaissance, elle varie proportionnellement au *carré* de l'intensité lumineuse.

De ces faits, Böesecken a conclu que la vitesse mesurée est celle de la formation d'un composé résultant de l'union de deux molécules actives de cétone avec une molécule d'alcool. Ce composé se transformerait ensuite très rapidement et différemment suivant que l'oxygène est présent ou non. Les réactions seraient les suivantes :

(1) $2(\text{cétone act.}) + \text{alcool} \rightarrow (\text{cétone})_2\,\text{alcool},$

(2) $(\text{cétone})_2\,\text{alcool} \rightarrow \text{pinacone} + \text{aldéhyde}.$

(3) $2(\text{cétone})_2\,\text{alcool} + O_2 \rightarrow 4\ \text{cétone} + 2\ \text{aldéhyde} + 2H_2O.$

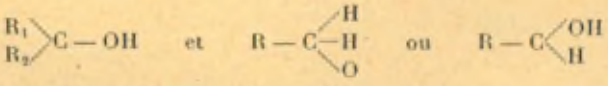
Si réellement un composé ternaire prend naissance, je ne pense pas qu'il se forme dans des rencontres de deux molécules actives de cétone et d'une molécule d'alcool. La concentration de la cétone dans l'état actif est évidemment très faible et ces rencontres triples sont donc très rares. Le composé ternaire ne peut se former, me semble-t-il, qu'en deux phases qui pourraient être repré-

sentées, par exemple, par les équations

$$\text{cétone act.} + \text{alcool} \rightarrow \text{cétone.alcool}$$
$$\text{cétone act.} + \text{cétone.alcool} \rightarrow (\text{cétone})_2.\text{alcool}.$$

On peut également rendre compte ainsi des lois établies expérimentalement par Böeseken.

D'ailleurs, l'hypothèse d'un composé ternaire n'est peut-être pas absolument indispensable. Il ne me semble pas exclu qu'il y ait plutôt formation de radicaux libres tels que [1] :



représentant les premiers produits de l'hydrogénation d'une cétone ou de la déshydrogénation d'un alcool.

Dans ce qui précède, il n'a été question que des oxydations. Le rôle des matières organiques dans les autres réactions qu'elles sensibilisent n'est pas encore élucidé. Bien que la théorie de Baur ne me paraisse pas tout à fait satisfaisante, l'idée que ces matières agissent sur l'accepteur comme oxydant et comme réducteur est très vraisemblable. Elle se trouve appuyée par plusieurs faits que Baur a présentés comme arguments en faveur de sa théorie, mais qui s'expliquent très bien aussi si l'on admet une réduction et une oxydation successives et non simultanées. Nous avons déjà vu quel serait sans doute le processus de la réaction d'Eder sensibilisée par une matière colorante, si cette conception est juste. On pourrait rendre compte semblablement de plusieurs autres réactions telles que la photolyse de l'azotate d'argent ou sa réduction par la glycérine ou le sucre de canne, en présence de la safranine, de la fluorescéine, etc., auxquelles Baur (56) a appliqué son schéma avec succès, ce qui permet de supposer que le sensibi-

---

[1] Il me paraît très vraisemblable que le premier de ces radicaux se forme ordinairement, comme produit intermédiaire, dans la transformation des cétones en pinacones. Quant au second, il se forme sans doute dans l'action photochimique du brome sur un alcool (Berthoud et Béraneck, *J. Ch. phys.*, 25, 28, 1928).

lisateur, après excitation par la lumière, agit successivement comme oxydant et comme réducteur.

Il n'est pas invraisemblable que certains sensibilisateurs organiques forment avec l'accepteur, comme les sels d'uranyle, des complexes qui jouent un rôle dans la sensibilisation. L'existence de tels composés dont certains auteurs ont cru trouver des indices (Winther, par exemple, dans la solution d'Eder additionnée d'éosine), n'a cependant jamais été, à ma connaissance, sûrement établie.

CONCLUSIONS.

Les sensibilisateurs n'agissent pas tous selon un mode unique.

L'action sensibilisatrice d'un corps fluorescent ne peut être attribuée au rayonnement secondaire qu'il émet. On observe cependant parfois entre la fluorescence et l'activité catalytique un parallélisme qui est encore inexpliqué.

Les phénomènes de sensibilisation par la vapeur de mercure sont les seuls, actuellement connus, qui doivent être attribués à des chocs moléculaires de seconde espèce. Il est même vraisemblable que, dans certains d'entre eux, la sensibilisation soit liée à une action chimique de la vapeur de mercure.

Dans la plupart des cas, l'action d'un sensibilisateur est une conséquence de ses propriétés photochimiques. Excité par la lumière, il réagit avec l'accepteur, qui est transformé, tandis que lui-même est finalement régénéré. Il y a lieu de croire que nous connaissons bien, parfois, la série des réactions qui se produisent, mais le plus souvent, nous n'avons sur le processus du phénomène que des présomptions. Un des produits intermédiaires peut jouer le rôle de catalyseur. Les cas où la lumière engendre un corps qui n'est pas un produit intermédiaire et qui agit, soit comme catalyseur, soit comme inducteur d'une réaction, semblent aussi se présenter, mais sont sans doute plus rares. Enfin la réaction primaire entre le sensibilisateur et l'accepteur est parfois rendue possible ou facilitée par l'union de ces deux corps en un complexe.

Bibliographie.

1. Gros, *Zeit. phys. Chem.*, 37, 1901, p. 157.
2. Jodlbauer et Tappeiner, *Ber.*, 38, 1905, p. 2602. — Tappeiner, *Ibid.*, 36, 1903, p. 3035. — Jodlbauer, *Zeit. phys. Chem.*, 59, 1908, p. 513.
3. Winther, *Zeit. wiss. Phot.*, 21, 1921, p. 45.
4. V. Henri et R. Wurmser, *C. R. Acad. Sc.*, 156, 1913, p. 230.
5. Kistiakowsky, *Zeit. phys. Chem.*, 35, 1900, p. 431.
6. Weigert, *Ann. d. Phys.*, 24, 1907, p. 261.
7. Cario et Franck, *Zeit. f. Phys.*, 11, 1922, p. 16; 12, 1922, p. 162; 17, 1923, p. 202.
8. Compton et Turner, *Phil. Mag.*, 48, 1924, p. 360.
9. Dickinson, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 10, 1924, p. 409.
10. Taylor et Marshall, *Trans. Farad. Soc.*, mars 1926; *Zeit. phys. Chem.*, 120, 1926, p. 183; *J. physic. Chem.*, 30, 1926, p. 34. — Marshall *Ibid.*, 30, 1926, p. 1078, 1634; *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2763; Bates et Taylor, *Ibid.*, 49, 1927, p. 2438.
11. Olson et Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 389.
12. Dickinson et Sherrill, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 12, 1926, p. 171.
13. Dickinson et Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 1478.
14. Stuart, *Zeit. f. Phys.*, 32, 1925, p. 262.
15. Mannkopff, *Zeit. f. Phys.*, 36, 1926, p. 305.
16. Kuhn, *C. R. Acad. Sc.*, 178, 1924, p. 78; *J. Ch. phys.*, 23, 1926, p. 521.
17. Wood et Franck, *Phil. Mag.*, 22, 1911, p. 261, 265.
18. Kistiakowsky, *Zeit. phys. Chem.*, 117, 1925, p. 337.
19. Berthoud et Bellenot, *J. Ch. phys.*, 21, 1924, p. 308.
20. Luther et Plotnikow, *Zeit. phys. Chem.*, 61, 1907, p. 524.
21. Berthoud et Nicolet, *Helv. Ch. Acta*, 10, 1927, p. 475.
22. Berthoud et Béranecк, *J. Ch. phys.*, 24, 1927, p. 213.
23. Berthoud et Nicolet, *Helv. Ch. Acta*, 10, 1927, p. 417.
24. Cathala, *J. Ch. phys.*, 25, 1928.
25. Werner, *Lehrb. d. Stereochemie* (Jéna, 1904).
26. Berthoud, *Trans. Farad. Soc.*, mars 1926; *Zeit. phys. Chem.*, 120, 1926, p. 174.
27. Latiers, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 31, 1922, p. 73.
28. Eggert et Borinski, *Phys. Zeit.*, 25, 1924, p. 19; Wachholtz, *Zeit. phys. Chem.*, 125, 1927, p. 1.
29. Reddelien, *J. prakt. Chem.*, 91, 1915, p. 219.
30. Berthoud, *Photochimie* (Paris, 1928).
31. Weigert, *Ann. d. Phys.*, 24, 1907, p. 55, 243; *Zeit. phys. Chem.*, 106, 1923, p. 407.
32. Bonhoeffer, *Zeit. f. Phys.*, 13, 1923, p. 94.

33. Allmand, *Trans. Farad. Soc.*, mars 1926; *Zeit. phys. Chem.*, 120, 1926, p. 245.
34. Bodenstein, *Zeit. phys. Chem.*, 130, 1927, p. 422.
35. Franck, *Zeit. f. Phys.*, 9, 1922, p. 259.
36. Norrish et Rideal, *J. Ch. Soc.*, 127, 1925, p. 787.
37. Norrish, *J. Ch. Soc.*, 1927, p. 761.
38. Baur, *Helv. Ch. Acta*, 1, 1918, p. 186.
39. Büchi, *Zeit. phys. Chem.*, 111, 1924, p. 269. — Baur, *Ibid.*, p. 315.
40. Hatt, *Zeit. phys. Chem.*, 92, 1917, p. 513.
41. Eder, *Sitzungsb. d. Wien. Acad.*, II A, 1914, p. 435; *Lehrb. d. Photog.*, 1, p. 106.
42. Winther, *Zeit. wiss. Phot.*, 7, 1909, p. 409; 8, 1910, p. 135.
43. Willstaetter et Stoll, *Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure* (Berlin, 1918).
44. Usher et Priesley, *Proc. Roy. Soc.*, B, 78, 1906, p. 318; 84, 1911, p. 101.
45. Moore et Webster, *Proc. Roy. Soc.*, B, 87, 1913, p. 163.
46. Baly, Heilbron et Barker, *J. Ch. Soc.*, 119, 1921, p. 1025.
47. Baur et Rebmann, *Helv. Ch. Acta*, 5, 1922, p. 828; 6, 1923, p. 959.
48. Levaillant, *C. R. Acad. Sc.*, 177, 1923, p. 398.
49. Moureu et Dufraisse, *Rapports du deuxième Conseil de Chimie Solvay*, 1926.
50. Gebhard, *Zeit. angew. Chem.*, 23, 1910, p. 829.
51. Noack, *Zeit. f. Bot.*, 12, 1920, p. 273.
52. Graffon, *Ber.*, 60, 1927, p. 755, 2229.
53. Bäckström, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 1490; *Medd. k. vetenskapsakad, Nobelinst.*, 6, nos 15 et 16.
54. Christiansen, *Zeit. phys. Chem.*, 104, 1923, p. 451.
55. Böeseken et Langedijk, *Proc. Akad. Wetensch. Amsterdam*, 30, 1927, p. 189; Böeseken. — *Rec. Trav. Chim.*, 40, 1921, p. 433. — Cohen, *Proefschrift* (Delft, 1915).
56. Burgherr, *Zeit. wiss. Phot.*, 24, cah. 12.
57. Stobbe et Smitt, *Zeit. wiss. Phot.*, 20, 1920, p. 57.
58. Bonhoeffer, *Zeit. f. Phys.*, 13, 1923, p. 94.
59. Moureu et Dufraisse, *C. R. Acad. Sc.*, 182, p. 1440, 1584; 183, 1927, p. 101; *Zeit. phys. Chem.*, 130, 1927, p. 472.
60. Fichter, *Zeit. phys. Chem.*, 130, 1927, p. 49.
61. Mlle Verhoogen, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 34, 1925, p. 434.
62. Baly, Davies, Johnson, Shanassy, *Proc. Roy. Soc.*, A, 116, 1927, p. 197. — Badt, Stephen, Hood, *Ibid.*, p. 212. — Baly et Davies, *Ibid.*, p. 219.
63. J. C. Ghosh et B. N. Mitter, *Quarterly J. Indian chem. Soc.*, 4, 1927, p. 353.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. BERTHOUD.

M. Berthoud. — Depuis que mon Rapport a été écrit, mes idées sur certains points ont quelque peu évolué.

Tout d'abord, je pense que le parallélisme fréquent entre l'action sensibilisatrice et la fluorescence doit vraisemblablement être mis en rapport avec le fait que les molécules des corps fluorescents conservent probablement leur état d'excitation plus longtemps que celles des substances non fluorescentes. Il y a lieu de penser, d'autre part, que les molécules fluorescentes sont capables, non seulement de réémettre des quanta de lumière à peu près égaux à ceux qu'elles ont absorbés, mais aussi de les transmettre à d'autres molécules, dans leurs rencontres, en activant ces dernières. Cette propriété ne doit pas appartenir au même degré aux moléculés des corps non fluorescents, qui semblent avoir une tendance à céder leur énergie graduellement, par petits quanta.

Je ne pense pas devoir développer ici ces suggestions.

D'autre part, je me suis sans doute trop hâté en déclarant invraisemblables des états moléculaires qui pourraient être provoqués par des chocs, mais non par absorption d'un quantum de lumière. L'absorption par un corps, de radiations d'une certaine longueur d'onde, faisant passer ses molécules de l'état A à l'état A_1, peut être plus ou moins forte. On peut concevoir qu'elle soit pratiquement nulle, sans que A_1 cesse d'être un état métastable possible dans lequel la molécule pourrait être amenée facilement sous l'action des chocs. Cette manière de voir paraît s'imposer puisqu'un quantum de lumière (λ 2536) sans action directe sur une molécule H_2 par exemple, peut provoquer la dissociation de cette molécule s'il a été préalablement absorbé par un atome de mercure.

Ainsi les arguments fondés sur l'hypothèse que tout état moléculaire qui peut être produit par un choc peut l'être aussi par la lumière, n'ont pas la valeur que j'ai cru pouvoir leur attri-

buer. Je ne crois pas d'ailleurs que cela entraîne à modifier aucune de mes conclusions.

M. Perrin. — Je pense comme M. Berthoud, que tout état qui peut prendre naissance sous l'action de la lumière peut également être produit par un choc, mais que tout état susceptible d'être provoqué par choc ne doit pas nécessairement pouvoir être obtenu aussi par absorption directe d'un quantum de lumière.

Le parallélisme entre la fluorescence et l'action sensibilisatrice de certaines substances, doit être rattaché, je pense, à des phénomènes d'induction moléculaire, c'est-à-dire à des chocs de seconde espèce au sens de Rosenland et Klein.

D'après ces auteurs, la vitesse d'un électron peut augmenter lorsque cet électron passe au voisinage d'une molécule, même s'il n'y a *pas contact des deux particules;* il s'agit alors d'un phénomène d'induction électromagnétique.

Éclairons une substance fluorescente; plusieurs éventualités sont à considérer :

Des molécules excitées, formées par absorption de radiation, peuvent libérer *brusquement* un quantum d'énergie rayonnante en régénérant l'état stable (*phénomène de fluorescence*).

L'énergie dégagée par la *régénération* peut se retrouver sous forme d'énergie cinétique communiquée à des molécules voisines. Ces molécules ainsi activées peuvent être celles de la substance fluorescente elle-même (il y a dans ce cas *activation sans fluorescence*), ou celles d'une autre espèce chimique, il y a alors *sensibilisation photochimique.* On observe ce dernier phénomène lorsqu'on ajoute à la substance fluorescente une substance ayant une même période de résonance : le bleu de méthylène est, vis-à-vis du bleu fluorescent, un défluorescent plus actif que le bleu fluorescent lui-même.

Francis Perrin a montré que des substances antioxygènes, telles que KI, K_2S, font disparaître la fluorescence de l'éosine, sans modifier son spectre d'absorption. Ces antioxygènes possèdent un électron faiblement lié qui, d'après Francis Perrin, se comporterait pratiquement comme un électron libre et désactiverait les molécules actives par chocs de seconde espèce. Si cette hypothèse

est exacte les substances radioactives doivent également faire disparaître la fluorescence.

J'explique, de la sorte, par induction moléculaire, l'action sensibilisatrice de toutes les substances fluorescentes y compris les *sels d'uranyle*, sans devoir faire appel à des réactions en chaîne.

L'induction, passage d'un quantum d'une molécule à une autre, se produit aussi dans le cas de substances non fluorescentes, comme en témoignent les expériences de Franck et Cario (activation par la vapeur de mercure). Cette action sensibilisatrice sera évidemment d'autant plus intense que la durée de vie des molécules excitées est plus longue.

M. Padoa. — MM. Berthoud et Perrin ont très bien mis en évidence les différents mécanismes qu'on peut envisager pour expliquer la sensibilisation photochimique. L'étude de l'action de la lumière intermittente permettra, je pense, d'apporter des éléments nouveaux à la discussion de ce problème; cette étude peut en effet révéler l'existence, dans le système réagissant, de molécules actives différentes de celles que l'on rencontre dans la même réaction non sensibilisée, et permet aussi de séparer des processus chimiques qui, dans les conditions normales, se superposent l'un à l'autre.

Je voudrais exposer ici des résultats, obtenus en collaboration avec Mlle Vita, relatifs à la réaction bien connue

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2FeC_2O_4 + 2CO_2,$$

qui peut être sensibilisée par le sulfate de quinine.

La réaction non sensibilisée se produit sous l'action de la partie bleue violette du spectre; nous l'avons soumise à la seule radiation efficace qui ait été bien isolée

$$\lambda = 4607\ \text{Å}.$$

Les mesures sont faites par une méthode colorimétrique déjà décrite dans une de nos publications précédentes.

Les résultats sont résumés dans les Tableaux I et II, où l'on trouvera les rapports entre l'action d'un flux intermittent et celle de la même quantité de lumière fournie de manière continue.

TABLEAU I.

Réaction non sensibilisée.

Lumière bleue : $\lambda = 4607\ \mathring{A}$.

Nombre d'intermittences par seconde.	Rapport : $\frac{\text{rendement lumière intermittente}}{\text{rendement lumière continue}}$
7	1,17
12	1,23
20	1,17
30	1,00
40	1,00
65	1,00
113	1,00
134	1,00
160	1,00
200	1,00
240	1,00
250	1,00
270	1,00

TABLEAU II.

Réaction sensibilisée.

Lumière bleue : $\lambda = 4607\ \mathring{A}$.

Nombre d'intermittences par seconde.	Rapport : $\frac{\text{rendement lumière intermittente}}{\text{rendement lumière continue}}$
15	1,26
20	1,36
24	1,33
30	1,16
45	1,00
65	1,30
100	1,00
120	1,23
130	1,29
160	1,00
195	1,36
223	1,02
260	1,29
295	1,00

On voit que la réaction sensibilisée se comporte d'une façon nettement différente de la réaction non sensibilisée.

Cette différence de comportement apparaît à l'examen des graphiques que l'on peut tracer, en portant en ordonnées les rapports des rendements et en abscisses la fréquence des intermittences. La réaction non sensibilisée donne une courbe présentant un seul maximum peu prononcé, tandis que la réaction sensibilisée donne une courbe plus compliquée accusant des maxima périodiques.

La complexité de cette courbe rend compte de la multiplicité des réactions accessoires qui donnent lieu à l'accroissement du rendement.

Pour donner une idée plus précise des phénomènes observés avec l'éclairage intermittent, je crois opportun d'exposer les résultats d'expériences relatives à la réaction endothermique

$$2Fe^{++} + I_2 \rightarrow 2Fe^{+++} + 2I^-$$

Rideal et Williams (1) avaient étudié cette réaction du point de vue de la loi d'Einstein, pour une radiation

$$\lambda = 5790\,\text{Å}.$$

Plus récemment, Kistiakowsky (2) a montré que cette loi s'applique aussi pour des radiations

$$\lambda = 5460,\ 4360,\ 3660\,\text{Å},$$

c'est-à-dire qu'un quantum de chacune de ces radiations donne lieu à la transformation d'une molécule. Le coefficient d'efficacité diminue donc lorsqu'on augmente la longueur d'onde et que le quantum diminue. Nous avons trouvé que l'amplitude du spectre agissant est encore plus grande qu'on ne croyait; nous avons pu faire agir les radiations

$$\lambda = 6708,\ 5890,\ 5870,\ 5350,\ 4600\,\text{Å},$$

correspondant à des quanta

$$42,51 - (48,35 - 48,57) - 53,30 - 61,90\ \text{Cal.}$$

---

(1) E. K. Rideal et E. G. Williams, *J. Chem. Soc.*, **127**, 1925, p. 258.

(2) G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Ch. Soc.*, **49**, 1927, p. 976.

En faisant agir ces radiations par la méthode de l'éclairage intermittent, nous avons observé pour chacune d'elles un comportement caractéristique. Les courbes représentant la variation du rapport des rendements en fonction des fréquences d'intermittence, démontrent que l'action augmente surtout pour $\lambda = 4600$ Å et que l'augmentation décroît régulièrement avec la fréquence de la radiation.

On pourrait supposer que la réaction exige au préalable que les molécules I_2 se décomposent en deux ions, ce qui nécessiterait 49 calories/mol.-gr., ou en deux atomes, ce qui ne nécessiterait que 36 calories/mol.-gr. environ. Mais si l'on accepte l'opinion de Franck d'après laquelle il suffit d'un simple relâchement de la liaison I — I, on peut admettre qu'il suffira d'introduire 30 calories dans la molécule d'iode pour obtenir l'activation. Dans ce cas, l'utilisation totale des quanta pour les quatre radiations considérées devrait donner respectivement des rendements 2,06, 1,78, 1,63, 1,42 fois plus grands que ceux que l'on obtient avec l'éclairage continu : nous avons obtenu en réalité les rapports 2,15, 1,78, 1,66, 1,40 assez voisins des précédents.

Avec l'éclairage intermittent, on obtient donc l'utilisation pour la réaction photochimique de résidus d'énergie perdus avec l'éclairage continu.

On a observé encore que les maxima de l'augmentation du rendement se présentent périodiquement pour certaines fréquences d'intermittences, ce qui doit être en relation avec le mécanisme intime de la réaction et avec la durée d'existence des molécules actives.

De ces expériences, il résulterait aussi que la durée de vie des molécules actives est d'autant plus grande que la charge d'énergie augmente.

Il me semble utile de faire remarquer que ces résultats ont une valeur à l'égard des déductions qu'on a faites plusieurs fois sur le mécanisme des réactions photochimiques en relation avec le nombre de quanta employés pour la transformation d'une molécule. Étant donné que jusqu'ici toutes les expériences ont été faites avec l'éclairage continu, il est probable que pour plusieurs réactions, on ne connaît pas les coefficients d'utilisation maxima qu'on pourrait obtenir avec l'éclairage intermittent. En consé-

quence, il faudrait soumettre ces déductions à une nouvelle vérification en faisant agir l'éclairage intermittent. On pourrait alors connaître la valeur et le nombre minimum des quanta qu'on doit fournir pour donner lieu à chaque réaction.

M. Berthoud. — C'est avec un grand intérêt que je viens d'entendre M. Perrin et je suis très disposé à croire que la sensibilisation par les matières fluorescentes s'effectue parfois suivant le mécanisme qu'il a proposé. Je ne pense pas toutefois que ce processus soit général et qu'il soit applicable à la sensibilisation par les sels d'uranyle qui, d'après les observations de Büchi, semblent bien n'agir qu'à la condition de former un complexe avec l'accepteur.

Quant aux résultats extrêmement surprenants et très intéressants obtenus par M. Padoa, je ne vois aucune explication plausible. Je ne crois pas qu'ils puissent s'observer dans beaucoup de réactions photochimiques. Dans plusieurs phénomènes (action de l'iode sur l'oxalate de potassium, du brome sur l'acide cinnamique, oxydation de l'acide iodhydrique sensibilisée par l'iode) nous avons observé une décroissance de la vitesse quand on augmente la durée des alternances de lumière et d'obscurité, ce qui était prévu car la vitesse de ces réactions croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Mais nous n'avons ici aucun indice d'un maximum de vitesse, tels que ceux observés par M. Padoa. Si l'on ralentit graduellement le disque tournant, la vitesse de la réaction reste tout d'abord à peu près constante. Elle ne commence à décroître nettement que lorsque la durée des alternances s'approche d'une seconde.

Il est vrai que dans nos mesures, le nombre des alternances ne dépassait pas 50 par seconde. Mais les faits observés sont tout à fait conformes aux prévisions théoriques, et il me semble très invraisemblable qu'en faisant croître encore la vitesse de rotation, on obtiendrait un ralentissement de la réaction.

M. Padoa. — Il faut prendre en considération le fait que M. Berthoud a toujours employé des bandes et un nombre très petit d'intermittences, tandis que dans nos expériences on a fait agir des radiations monochromatiques avec des fréquences

d'intermittences très variées, ce qui donne lieu à des résultats très différents.

M. Jaeger. — En parlant de la sensibilisation par les substances fluorescentes, M. Berthoud nous dit que la fluorescence n'est jamais la cause directe de l'action sensibilisatrice, et que la relation qui existe entre ces deux propriétés est encore de nature inconnue.

Je suis tout à fait d'accord en ce qui concerne la première partie de cet énoncé, mais je crois que M. Berthoud va un peu loin lorsqu'il considère comme mystérieuse la relation qui existe entre la fluorescence et l'action sensibilisatrice.

En effet, ces deux propriétés dépendent essentiellement d'une même condition : la présence dans la molécule d'électrons mobiles qui peuvent être facilement transférés d'un niveau de Bohr à un autre dans les atomes absorbants. Il me semble que c'est bien là la relation existant entre ces deux propriétés, et que l'on pouvait prévoir le parallélisme rigoureux qui existe entre elles.

M. Moureu. — Il résulte de tout ce que nous savons que la lumière est vraiment un agent précieux d'excitation des molécules et des atomes, et l'on peut prévoir que dans ce domaine une infinité de réactions nouvelles seront mises à jour.

Il est à souhaiter, en particulier, que l'on parvienne à faire entrer couramment en réaction les gaz dits *inertes* ou encore gaz *nobles* ou gaz *rares* : hélium, néon, argon, krypton, xenon.

Berthelot, peu après la découverte de ces éléments, signala la possibilité d'en obtenir des combinaisons sous l'action de l'électricité. Ces recherches n'ont pas été continuées par la suite. A ma connaissance, les seules combinaisons de gaz rares qui aient été indiscutablement obtenues sont des hydrates (de Forcrand).

J'ajouterai que cette remarque aurait peut-être été mieux placée à propos des Rapports de M. Rideal et de M. Mund.

M. Sidgwick. — M. Manley a trouvé, à Oxford, que de l'hélium mis au contact de mercure activé électriquement, contient encore du mercure, même après avoir passé sur du charbon de bois refroidi dans l'air liquide; un composé volatil doit donc s'être

formé. Sa formule a été déterminée en mesurant la densité du gaz à l'aide d'une microbalance du type Aston et en pesant le mercure libéré lorsqu'on décompose la combinaison à l'aide d'un filament de platine porté au rouge. On a obtenu un poids moléculaire de 200-210 montrant qu'il s'agit sans doute de composés du type $HgHe$, $HgHe_2$, $HgHe_3$ et plus probablement de $HgHe_4$.

Dans les expériences antérieures, la méthode d'activation était différente et l'on ne mesurait pas la densité du gaz, mais seulement sa dilatation au contact d'un fil chaud, et le pourcentage en mercure de la combinaison. Les résultats conduisaient à une formule où un atome de mercure était combiné à dix molécules d'hélium. Ce résultat est improbable et s'explique sans doute par la présence de molécules He_2, mélangées à la combinaison mercurielle. Toutes ces expériences ont été exécutées à la température ordinaire sous une pression de 15-20^{mm}.

Le point le plus remarquable est sans doute le fait indiscutable que la combinaison mercurielle n'est pas adsorbée par le charbon de bois plongé dans l'air liquide.

Il faut se rappeler ici que l'hélium se différencie nettement des autres gaz rares, en ce qu'il peut se transformer en une forme active (l'orthohélium) par excitation électrique.

M. Böeseken. — M. Berthoud a bien voulu mentionner mon travail photochimique dans son intéressant exposé; je lui en suis très reconnaissant, mais il me permettra, toutefois, de lui faire remarquer que je ne suis pas entièrement d'accord avec sa critique.

La réaction que nous avons étudiée, mes collaborateurs et moi, a été découverte par Ciamician et Silber. Dans une solution alcoolique de benzophénone, on observe la transformation suivante :

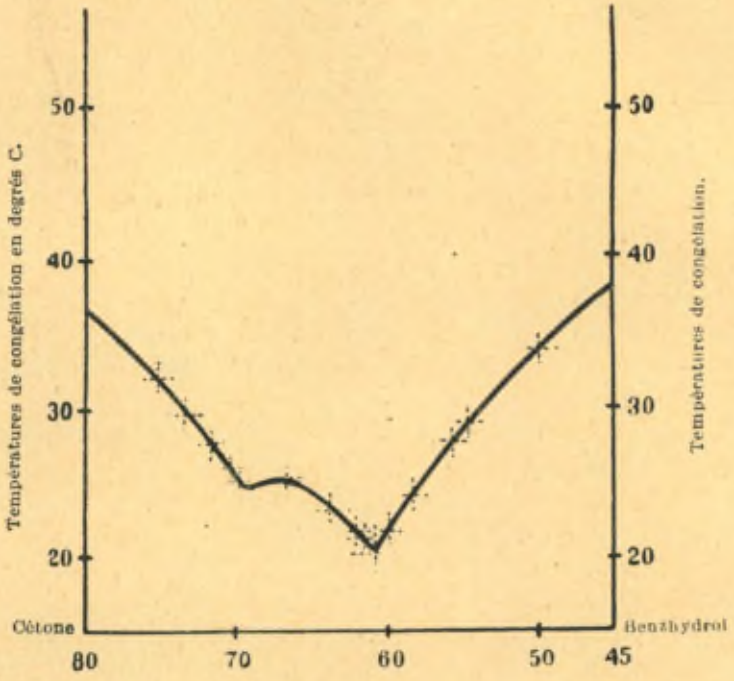
(I) $2C_6H_5COC_6H_5 + C_2H_5OH \rightarrow$ benzopinacone $+ C_2H_4O$.

Nous avons trouvé qu'en présence d'oxygène, la réaction devient photocatalytique et qu'on peut la représenter par l'équation

(II) $$4C_6H_5COC_6H_5 + 2C_2H_5OH + O_2 \rightarrow 4C_6H_5COC_6H_5 + 2C_2H_4O + 2H_2O.$$

Dans la seconde de ces réactions, la benzophénone paraît

rester intacte, et l'oxygène est absorbé en quantité équivalente à la benzopinacone formée dans la première.



D'autre part, nous avons trouvé, mes collaborateurs et moi, que la vitesse de formation de la benzopinacone, ou celle de l'absorption de l'oxygène, est proportionnelle à la concentration de l'alcool et au carré de l'intensité lumineuse. Pour interpréter les faits observés, j'ai proposé le schéma ci-joint :

$$\text{Benzophénone} + \text{lumière} \rightarrow \text{benzophénone activée},$$

Réaction lente :

$$2\,\text{benzophénone activée} + \text{alcool} \rightarrow [(\text{benzophénone})_2\text{-alcool}]\ \text{activé}.$$

Réactions rapides :

(I) $$[(\text{benzophénone})_2\text{-alcool}]\ \text{activé} \rightarrow \text{benzopinacone} + \text{aldéhyde},$$

(II) $$2[(\text{benzophénone})_2\text{-alcool}]\ \text{activé} + O_2 \rightarrow 4\,\text{benzophénone} + 2\,\text{aldéhyde} + 2\,H_2O.$$

On mesure donc dans les deux cas la même réaction : la formation du complexe par une réaction lente.

J'admets que deux molécules activées de benzophénone rencontrent en même temps une molécule d'alcool, et bien que les réactions réellement trimoléculaires soient assez rares, je crois que c'est là l'interprétation la plus rationnelle. En effet, si l'on accepte avec M. Berthoud qu'il se forme d'abord un complexe activé benzophénone-alcool, celui-ci ne peut agir avant d'avoir rencontré une molécule de benzophénone activée. Mais ces molécules activées sont, dans les conditions d'expérience, presque immédiatement désactivées par choc, puisqu'elles sont entourées d'un grand nombre d'autres molécules, d'alcool ou de benzophénone non activées; ces molécules ($C_6H_5CO\,C_6H_5 - C_2H_5OH$) ne pourront agir que si elles rencontrent, *au moment de leur formation*, une molécule de benzophénone activée, et c'est donc bien la réaction trimoléculaire, proposée par moi, qui donne naissance à la benzopinacone.

J'ai, de plus, examiné les courbes de congélation de quelques mélanges binaires de cétones et d'alcools.

On voit, d'après ces résultats, qu'il se forme bien des combinaisons complexes entre deux molécules de cétone et une d'alcool.

Je suis convaincu qu'il arrive souvent, comme c'est le cas ici, qu'une sensibilisation photochimique soit due à la formation de complexes dans lesquels se manifestent des inductions photochimiques. Dans la benzophénone, c'est probablement le groupe CO qui est activé d'abord et qui transmet son activité par des liaisons, du reste peu stables, aux deux atomes d'hydrogène des alcools primaires et secondaires.

J'ai entrepris des recherches dans le but de mesurer l'activation du groupe CO; elles ne sont pas terminées, mais je sais déjà que, dans la région photochimique, c'est-à-dire aux environs de $407^{\mu\mu}$, la lumière ne provoque pas l'émission d'électrons, l'activation ne va donc pas jusqu'à l'ionisation, une énergie moindre suffit.

M. Berthoud. — Les molécules actives de benzophénone ont sans doute une durée de vie très courte. Leur concentration ne peut donc être que très minime et par conséquent une rencontre simultanée de deux de ces molécules avec une molécule d'alcool

doit être un événement extrêmement rare. Il me paraît donc beaucoup plus plausible que le complexe ternaire admis par M. Böeseken se produise en deux phases. Je pense que les complexes binaires dont j'ai supposé la formation peuvent fort bien avoir une stabilité suffisante pour qu'une partie au moins de ceux qui prennent naissance réagissent avec une molécule active de benzophénone avant de se décomposer. Je ne vois pas pour quelle raison on ne pourrait leur accorder qu'une durée de vie bien inférieure à celle des molécules actives de benzophénone.

M. Perrin. — Permettez-moi de rappeler que Francis Perrin a indiqué une méthode de mesure de la durée de vie des molécules activées, en se basant sur l'étude de la polarisation de la lumière de fluorescence. Pour atteindre ce but, on est forcé de faire appel à des hypothèses plus ou moins arbitraires, mais les résultats obtenus concordent, à 10 pour 100 près, avec ceux que fournit la mesure de l'intensité d'absorption. L'application de cette méthode au cas étudié par M. Böeseken, permettrait peut-être de choisir entre l'interprétation donnée par cet auteur et celle qu'a suggéré M. Berthoud.

J'ajoute que la proportionnalité entre la vitesse de réaction et le carré de l'intensité lumineuse est en faveur des conceptions de M. Böeseken. En effet, si la lumière agit simultanément sur deux molécules, il y a deux probabilités indépendantes et en doublant l'intensité d'éclairement, on quadruple les chances de production des molécules actives.

M. Moureu. — La transposition d'isomères géométriques dont parle M. Berthoud dans son Rapport, fait penser à une autre transposition, elle aussi, d'ordre stéréochimique : c'est la transformation bien connue d'un isomère optique en son antipode par certains processus, découverts par M. Walden. Je désirerais demander à M. Walden ce qu'il pense, du point de vue de l'inversion qui porte son nom, des observations présentées à propos de la transposition d'isomères géométriques.

M. Walden. — Les recherches que j'ai exécutées il y a trente ans, sur les substances optiquement actives, m'ont conduit à

admettre d'un point de vue stéréochimique, l'existence de *complexes intermédiaires instables*. Aujourd'hui, je suis arrivé à la conviction que ce processus, ainsi que l'intervention du solvant, sont parmi les facteurs fondamentaux des réactions chimiques.

Permettez-moi de vous rappeler, à ce sujet, mes anciennes recherches sur la formation de complexes avec les sels d'uranyle.

L'acide malique gauche $CO_2H-CHOH-CH_2-CO_2H$ présente, en solution aqueuse, le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -2^0$; j'ai montré que si on l'additionne d'une solution alcaline d'un sel d'uranyle optiquement inactif, on obtient un complexe pour lequel $(\alpha)_D = +500^0$.

La façon dont les molécules actives sont influencées par le solvant en ce qui concerne le sens et la grandeur de leur rotation, ainsi que leur durée de vie, permet jusqu'à un certain point de les comparer à des organismes vivants, destinés à évoluer et à périr après un certain temps.

Considérons par exemple l'éther bromosuccinique droit

$$COOCH_3-CH_2-CHBr-COOCH_3.$$

1° *A l'état pur*, nous avons constaté que son pouvoir rotatoire diminue lentement; après une dizaine d'années, l'éther ne possède plus qu'une fraction du pouvoir rotatoire initial. Une autoracémisation (Walden) se produit donc à la température ordinaire et à la lumière diffuse; une partie de l'antipode droit se transforme en antipode gauche, ce qui correspond à un déplacement des atomes ou des radicaux autour de l'atome de carbone asymétrique.

2° Ce même éther *dissous dans le benzène* peut être chauffé à 78° pendant quatre mois sans que l'on observe aucune diminution de son pouvoir rotatoire.

Dans l'acétone, d'autre part, on observe une diminution notable du pouvoir rotatoire, si l'on chauffe la solution à 50° pendant 4 heures.

M. Pope. — Je voudrais attirer l'attention de M. Berthoud sur le mécanisme qu'il propose pour interpréter la transformation d'un isomère *cis* en isomère *trans*. On aurait pensé que le deuxième et le troisième des composés, dont il donne les formules à la page 137 de son Rapport, seraient bien moins stables que le premier et le

quatrième, c'est-à-dire qu'une fois la deuxième substance produite, substance qui contient un atome de carbone trivalent, elle se combinerait avec du brome pour donner un dérivé saturé.

A la page 142, M. Berthoud se sert d'une hypothèse analogue; il imagine la formation d'un radical monohalogéné qui perd son atome d'halogène pour donner un dérivé éthylénique. J'aurais pensé qu'un tel corps se combinerait plutôt avec un autre atome d'halogène pour donner un dérivé saturé.

M. Berthoud. — Il est parfaitement exact que le composé intermédiaire ABr doit réagir avec les atomes libres Br, ainsi qu'avec les molécules Br_2. La concentration des premiers étant toujours très faible, la réaction ABr + Br est très lente et négligeable. La réaction entre ABr et Br_2 est plus rapide, parce que la concentration du brome moléculaire est relativement forte. Toutefois, c'est là une réaction bimoléculaire et l'on conçoit ainsi qu'une molécule du composé monobromé se transpose et perde un atome de brome, plus rapidement qu'elle ne réagit avec le brome atomique ou moléculaire. Il est à remarquer qu'un même atome de brome peut s'unir successivement à plusieurs molécules de l'accepteur avant de disparaître définitivement, ce qui explique le rendement quantique parfois très élevé dans ces transpositions sensibilisées par les halogènes.

M. Chavanne. — D'après les résultats du travail effectué dans mon laboratoire par Mlle Verhoogen, sur l'addition du brome aux bichloroéthylènes *cis* et *trans*, en l'absence de dissolvant et dans les conditions d'éclairement faible, j'estime que l'on peut envisager le mécanisme suivant pour cette réaction d'addition.

Dans une première phase, la molécule de brome s'accolerait à un des atomes de carbone de la molécule pour donner un complexe moléculaire fragile; la deuxième étape, l'organisation de ce complexe en le saturé stable, consisterait dans la migration d'un atome de brome de ce complexe et dans sa fixation sur l'autre atome de carbone de la molécule. C'est la première étape plus lente qui donnerait l'allure cinétique observée dans l'addition du brome au mélange en équilibre des deux stéréoisomères.

Quant à la stéréomutation, c'est un phénomène intimement lié à l'addition, et l'on peut le concevoir comme résultant de la dissociation du complexe moléculaire fragile. Celui-ci donnerait avec autant de probabilité le *cis* que le *trans*. Mais la probabilité de formation du complexe moléculaire serait, toutes conditions égales, quatre fois plus grande pour le *trans* que pour le *cis*, si l'on considère que dans le mélange en équilibre, la concentration du *trans* est quatre fois plus petite que celle du *cis*.

M. Berthoud. — Je ferai remarquer tout d'abord à M. Chavanne que les expériences faites dans son laboratoire par M. Latiers ont montré que la vitesse de la transposition des biiodoéthylènes croît proportionnellement à la racine carrée de concentration de l'iode libéré, ce qui semble bien indiquer que la lumière dissocie les molécules I_2 et que ce sont les atomes I qui sont actifs.

Quant à la transposition des bichlorures d'acétylène, le fait que sa vitesse est proportionnelle à la concentration du brome, n'implique pas que ce sont les molécules excitées et non les atomes de Br qui sont actifs. C'est ce que j'ai montré dans mon Rapport à propos de la transformation de l'éther maléique. Toutefois, M. Chavanne ayant opéré sans dissolvant, il ne me paraît pas impossible que, dans ses expériences, la molécule Br_2 se fixe immédiatement sur le composé éthylénique, après avoir reçu un quantum. Il serait cependant intéressant de connaître le rendement quantique dans la transposition étudiée. S'il était supérieur à l'unité, le processus préconisé par M. Chavanne deviendrait moins vraisemblable, car on ne voit guère quelles chaînes de réactions pourraient se produire.

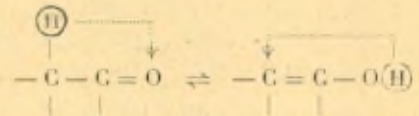
Quoiqu'il en soit, dans les expériences faites en solution diluée, il me semble très probable que ce sont les atomes de l'halogène qui sont actifs. On peut même considérer le fait comme indiscutable quand la vitesse de la réaction, bromuration ou isomérisation, varie proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

M. Grignard. — Je pense qu'il est possible de concilier les deux points de vue de M. Berthoud et de M. Chavanne en admettant qu'il y ait simultanément deux réactions possibles : une

sous l'influence d'une molécule d'halogène et une autre, sous l'influence d'un atome libre. Dans le premier cas, il semble plus probable que le brome se fixera complètement aussitôt que la double liaison s'ouvrira, et l'on aura le dérivé *cis*. Dans le deuxième cas, le choc d'un atome peut engendrer le composé intermédiaire prévu par M. Berthoud et susceptible de donner lieu, après ouverture de la double liaison, à la rotation relative des deux atomes de carbone, d'où résultera, par addition de l'halogène, le composé *trans*.

M. Lowry. — J'ai lu avec beaucoup d'intérêt le passage du Rapport de M. Berthoud (p. 137) relatif aux transformations d'isomères géométriques.

Il y a trois ans, dans un Rapport concernant le mécanisme des transformations chimiques (1), j'ai étudié moi-même en détail le principe d'un type spécial de transformations isomériques auxquelles j'ai donné le nom de prototropie. J'entends par là toute transformation dans laquelle un atome d'hydrogène est transporté d'une des parties de la molécule vers une autre avec un nouvel arrangement des liaisons, comme dans le cas de l'énolisation des cétones :



Forme cétonique. Forme énolique.

Ces transformations sont catalysées par les acides et les bases, c'est-à-dire par des substances capables de perdre ou de capter un ion hydrogène. La réaction est donc évidemment ionique et doit être assimilée aux réactions du même type qui jouent un rôle si important au sein des solutions aqueuses. D'autre part, M. Berthoud, dans son étude des réactions en phase gazeuse, a été amené à envisager la transformation isomérique de l'acide maléique en acide fumarique sous l'action de la lumière en présence de brome, comme résultant de la formation d'atomes

(1) *Deuxième Conseil de Chimie Solvay*, 1925, p. 135.

de Br non chargés, assimilant ainsi ce processus aux autres actions photochimiques dans lesquelles la dissociation, et l'association de molécules et d'atomes neutres sont d'importance primordiale, et dans lesquels l'ionisation ne joue aucun rôle.

On s'aperçoit de même que les chimistes qui s'occupent de réactions gazeuses admettent souvent l'existence de deux réactions binaires consécutives, alors que ceux qui ont étudié les mêmes réactions en solution préfèrent admettre une réaction ternaire.

Il est évident que les réactions entre ions, qui se passent au sein des solutions aqueuses et les réactions entre atomes qui se produisent dans les gaz, peuvent se partager le vaste champ de la chimie organique; il serait intéressant de découvrir des cas qui sont à la limite de ces deux domaines. Peut-être en est-il ainsi pour la transformation de l'acide maléique en acide fumarique, qui peut être catalysée :

1° Par un réactif de la première classe, l'acide bromhydrique concentré, capable de donner lieu à une réaction ionique;

2° Par le brome et la lumière, qui constituent un réactif de la deuxième classe agissant d'une manière toute différente.

Je voudrais demander à M. Berthoud s'il classe ces deux réactions en un seul groupe, ou s'il est disposé à admettre que la catalyse par H Br est une réaction d'ordre ionique et non atomique.

M. Berthoud. — Je n'ai pas d'opinion arrêtée sur la question posée par M. Lowry. Toutefois, je suis enclin à penser qu'il ne faut pas trop généraliser et qu'il se pourrait fort bien que des agents différents, tels que le brome atomique et les ions de l'acide bromhydrique, n'agissent pas de la même manière.

M. Lowry. — Je voudrais demander à M. Chavanne si les transformations d'isomères géométriques, que celui-ci a étudiées, se produisent également quand le composé ne contient pas d'hydrogène, dans le cas du dichlordibrométhylène symétrique

$$\begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} Br \\ Cl \end{matrix},$$

par exemple ?

M. Chavanne. — Nous n'avons étudié jusqu'ici la stéréomutation d'aucun composé de ce type.

M. Lowry. — Je posais cette question parce qu'il pourrait exister ici une analogie avec certains phénomènes bien connus d'empêchement stérique, tels que le ralentissement de l'hydrolyse du benzoate d'éthyle, par substitution des atomes d'hydrogène en 1-6.

M. Walden a rappelé que l'éther droit

$$COOCH_3-CHBr-CH_2-COOCH_3$$

est stable dans le benzène bouillant, mais se racémise rapidement dans l'acétone. Ceci rappelle tout à fait le cas du glucinium-benzoylcamphre, auquel il est fait allusion dans une discussion antérieure [1]. Ce composé s'oppose nettement au benzoylcamphre lui-même, en ce que, bien qu'assez stable dans le benzène, il se racémise rapidement dans le chloroforme et l'acétone, même en l'absence de catalyseur acide ou basique. Un mécanisme de la réaction a été suggéré par le fait qu'un composé d'addition avec le chloroforme a été isolé.

Il est probable que deux molécules de chloroforme entrent dans la sphère d'affinité du glucinium en déplaçant les deux atomes d'oxygène doublement liés. Dans ce complexe, l'atome du glucinium n'est plus dissymétrique, il peut donc retourner à l'une ou l'autre des formes primitives, et en produisant un mélange en équilibre; cette transformation est mise en évidence par la mutarotation.

M. Walden. — Dès 1898, j'ai pris en considération la possibilité d'une action des ions *hydrogène* dans le phénomène d'autoracémisation.

Je n'ai pourtant pu observer de conductibilité mesurable de ces éthers halogénés optiquement actifs dissous dans divers solvants.

J'ai également recherché la présence d'ions *brome* dans le produit racémisé, au sein de différents solvants tels que l'acétone,

---

[1] *Deuxième Congrès de Chimie Solvay*, 1925, p. 196.

l'acétonitrile, etc. Les sels d'argent ne fournirent aucun précipité. La racémisation de l'éther *ne peut donc pas* se faire suivant le schéma

$$\underset{\text{Éther actif } l.}{ROOC-CH_2-CHBr-COOR}$$
$$\rightarrow \underset{\text{Éther fumarique.}}{ROOC-CH=CH-COOR} + HBr$$
$$\rightarrow \underset{\text{Éther inactif.}}{ROOC-CH_2-CHBr-COOR}.$$

M. Böeseken. — Qu'il me soit permis de faire une petite remarque concernant l'observation de M. Walden sur l'autoracémisation de l'éther bromosuccinique actif en solution acétonique et la question posée par M. Lowry. La vitesse de substitution des halogènes, par le groupe oxéthyle, par exemple, est beaucoup plus grande dans l'acétone que dans d'autres solvants organiques sans qu'il soit question d'une ionisation de l'halogène. On peut parler d'une action catalytique du milieu, mais cela est insuffisant. On peut pourtant soupçonner qu'il y ait une action disloquante du groupe CO de la cétone sur la liaison C — Br sans destruction totale de cette liaison.

M. Moureu. — Parlant de la théorie de la sensibilisation photochimique proposée par Baur à propos de l'action des sels d'uranyle, M. Berthoud nous a dit qu'il lui paraissait singulier que, dans la même molécule, il put y avoir à la fois oxydation et réduction. Cependant, je me permets de rappeler à ce sujet entre autres observations, la suivante, déjà ancienne, de Ciamician et Silber : l'aldéhyde orthonitrobenzoïque

$$C_6H_4\begin{cases}CHO & (1)\\ NO_2 & (2)\end{cases},$$

donne, sous l'action de la lumière, de l'acide nitrosobenzoïque

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H & (1)\\ NO & (2)\end{cases},$$

et la réaction est réversible.

M. Berthoud. — Je ne pense pas qu'une transformation telle que celle de la nitrobenzaldéhyde en acide nitrosobenzoïque

puisse être assimilée au changement apporté par la lumière dans la molécule selon les idées de Baur. Cet auteur suppose un simple déplacement d'un électron qui rend la molécule positive dans une de ses parties, négative dans une autre, et capable d'agir ainsi à la fois comme cathode et comme anode.

M. Brönsted. — Je désire attirer l'attention de l'assemblée sur l'analogie qui existe entre la théorie de Baur, sur la sensibilisation photochimique, et la théorie de la catalyse par les molécules amphothères. Bon nombre de réactions sont accélérées par la présence simultanée d'acides et de bases dont les molécules agissent catalytiquement d'une manière tout à fait directe par addition ou retrait de proton (1). Dans le cas d'un solvant amphothère, tel que l'eau, les molécules d'acide et de base sont fournies par le solvant lui-même, puisque l'eau est capable, soit de perdre un proton en donnant OH^- et soit de s'additionner un proton pour former H_3O^+. Ceci explique notamment le phénomène de mutarotation spontanée des sucres (2).

Par analogie avec ces ampholytes ordinaires (prototropiques), on peut imaginer des ampholytes « électrotropiques » c'est-à-dire des substances qui seraient également capables de *capter* ou de *perdre* des électrons, ou encore qui agiraient en même temps comme oxydants et comme réducteurs.

Cela admis (3) on peut considérer comme probable que de tels ampholytes pourraient avoir sur certaines réactions, un effet semblable à celui des ampholytes ordinaires et c'est là ce qui prête un certain degré de probabilité à la théorie de Baur; d'autre part, celle-ci n'est certainement que d'une application limitée et ne peut être acceptée comme une explication générale de la photo-sensibilité ainsi que Baur paraît le croire.

M. Moureu. — Je désirerais répondre à une question que pose M. Berthoud dans son remarquable Rapport : le rubrène exerce-t-il une action sensibilisatrice dans les phénomènes d'oxydation ?

---

(1) Lowry, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 822.
(2) J. N. Brönsted et E. A. Guggenheim, *Am. Soc.*, 49, 1927, p. 2554.
(3) Brönsted, *R. Tr. Chim. P.-B.*, 42, 1923, p. 718.

Je suis en mesure de répondre à M. Berthoud, mais auparavant, pour que la réponse ait toute sa signification, je crois devoir rappeler brièvement les faits principaux concernant le rubrène, que j'ai découvert et étudié avec M. Dufraisse et divers collaborateurs : Dean, Butler, Bercht, Girard.

Le rubrène est un hydrocarbure rouge orangé, de formule $C_{42}H_{28}$, très peu soluble dans la plupart des solvants dont le meilleur est le benzène; sa solution présente une fluorescence jaune. Il possède à un haut degré les caractères d'un composé non saturé (fixation énergique de quatre atomes de brome).

Les solutions de rubrène sont stables à l'obscurité (en présence comme à l'abri de l'air) ou à la lumière en absence d'air. Mais, à la lumière et au contact de l'air, elles se décolorent rapidement, en fixant de l'oxygène, tandis que l'on voit disparaître la fluorescence. Il se forme ainsi un peroxyde incolore bien cristallisé contenant du solvant de cristallisation.

Le peroxyde de rubrène présente quelques propriétés fort curieuses :

1° Il se dissocie sous l'action de la chaleur (100° à 150°) en régénérant ses constituants : solvant, oxygène libre (on recueille près des neuf dixièmes de l'oxygène calculé) et rubrène.

2° Pendant la dissociation, il y a émission de lumière (jaune verdâtre).

Ces faits ont déjà été communiqués (1), mais les deux suivants sont inédits.

3° Le peroxyde de rubrène, stable à l'obscurité à froid, est dissociable à froid sous l'influence de la lumière (régénération d'oxygène et de rubrène). Il y a une tension critique de dissociation, laquelle est voisine d'un demi-centimètre.

4° Je puis à présent répondre affirmativement à la question de M. Berthoud. Le rubrène exerce bien une action sensibilisatrice dans les phénomènes d'oxydation (communication particulière de Gaffron, laboratoire Warburg, (Berlin Dahlem).

M. Berthoud. — Les résultats communiqués par M. Moureu

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et P. M. Dean, *C. R. Acad. Sc.*, 182, 1926, p. 1584. — Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et C. L. Butler, *C. R. Acad. Sc.*, 183, 1926, p. 101. — Cohen-Festrand, *Zeitsch. physik. Chem.*, 1927, p. 472.

sont d'un grand intérêt, car ils sont tout à fait en faveur de l'hypothèse, que l'activité de certains sensibilisateurs organiques doive être attribuée à leur faculté de donner des peroxydes, ainsi que je l'ai supposé. A côté de ce mode d'action, il semble que deux autres soient possibles, celui qui a été préconisé par M. Perrin et celui que M. Böeseken a envisagé.

M. Briner. — A propos de la dissociabilité des molécules d'éléments par la lumière, il y a lieu, d'après le Rapport de M. Berthoud, de relever les différences qui se manifestent entre les molécules H_2 et O_2 d'une part et les molécules des halogènes Cl_2, Br_2, I_2 d'autre part.

Les premières ne sont pas dissociables par la lumière directement, quelle que soit la fréquence, si élevée soit-elle, de la lumière utilisée. En revanche, ces molécules peuvent être dissociées par chocs de deuxième espèce avec les atomes de mercure excités par la radiation λ 2536,7.

Les molécules des halogènes, elles, sont dissociées directement par la lumière de fréquence suffisante.

Ce comportement, si fondamentalement différent, pourrait peut-être remonter à des raisons de structure.

En ce qui concerne l'intervention de la lumière dans les réactions de fixation de l'azote, qui revêt une importance spéciale, je relèverai que, d'après ce que l'on sait jusqu'à présent, cette intervention se manifeste dans le sens de la décomposition des combinaisons de l'azote (NH_3 et différents oxydes de l'azote). Seule une expérience de Noyes (citée dans le Rapport de M. Mund), semblerait indiquer que l'hydrogène activé, par choc de deuxième espèce avec l'atome de Hg excité, pourrait se fixer sur l'azote et donner NH_3. Mais ce résultat n'a pas été confirmé par Taylor et Marshall.

LA

SENSIBILITÉ PHOTOGRAPHIQUE

PAR M. T. SLATER PRICE, F. R. S.

Avant d'aborder la question de la sensibilité, il est utile d'exposer comment on prépare une émulsion photographique, afin d'attirer l'attention sur quelques points importants qui s'y rattachent.

Si l'on ajoute à une solution de bromure de potassium une quantité équivalente de nitrate d'argent, on obtient un précipité de bromure d'argent qui se rassemble rapidement en gros flocons. Lorsqu'on agite le précipité ainsi obtenu, éventuellement après lavage, avec une solution de gélatine contenant une trace de bromure de potassium, on obtient une suspension colloïdale de bromure d'argent, la gélatine agissant comme colloïde protecteur. On désigne généralement une telle suspension sous le nom d'*émulsion*, bien que ce terme ne soit pas rigoureusement correct. Lorsqu'on laisse reposer le bromure d'argent deux ou trois jours avant de le traiter par la gélatine et le bromure, l'émulsion dont il vient d'être question ne se forme pas.

Quand la précipitation a lieu en présence de gélatine, comme c'est le cas dans la préparation des émulsions photographiques, la gélatine exerce une action très marquée; le bromure d'argent se présente alors à l'état d'un hydrosol, tandis qu'on obtiendrait un précipité grossier en solution aqueuse pure, dans les mêmes conditions de concentration. Sheppard et Trivelli (1) ont montré qu'une augmentation de la concentration de la gélatine a pour effet : *a.* d'élever la limite au-dessus de laquelle la dispersion initiale du bromure d'argent devient indépendante de la concentration des réactifs; *b.* d'augmenter la dispersion de l'halogénure

d'argent précipité. En d'autres termes, en faisant varier la concentration de la gélatine, il est possible de modifier les dimensions des particules d'une même quantité d'halogénure d'argent. En photographie, ces particules sont généralement désignées sous le nom de *grains*.

L'influence de la gélatine sur la grosseur des grains est due certainement à son action protectrice. Mais on ne peut pas rattacher à ce fait les propriétés photographiques de la gélatine, car il résulte du travail de Sheppard et Elliott (2) qu'il n'y a pas de relation entre ces propriétés et le « nombre d'or » de Zsigmondy.

Dans la préparation d'une émulsion pour plaques négatives, on emploie un léger excès d'halogénure alcalin (bromure de potassium contenant un peu d'iodure, par exemple) par rapport à la quantité de nitrate d'argent. Le nitrate d'argent, qui peut être complètement transformé en nitrate d'argent ammoniacal, ne l'est pas toujours, d'où encore possibilité de la présence de l'ammoniaque. L'excès du bromure alcalin peut avoir un double effet. Au moment de la précipitation de l'halogénure d'argent, il exerce une action peptisante, comme cela résulte des expériences de Lottermoser et Rothe (3). Lüppo-Cramer (4) a montré que cette action peptisante est considérablement accrue en présence de gélatine. On évite ainsi la floculation et l'on rend le précipité plus régulier. En deuxième lieu, le bromure de potassium exerce une légère action dissolvante sur le bromure d'argent, et son action peptisante est bientôt remplacée par la « maturation » d'Ostwald, c'est-à-dire par l'accroissement des grains, ceux relativement gros se développant aux dépens des plus petits (1). Ce processus est facilité par une élévation de la température; or, la préparation de l'émulsion s'effectue d'habitude au voisinage de 40° C.

Lüppo-Cramer a montré que le bromure d'argent, fraîchement précipité et lavé, est plus rapidement peptisé par l'ammoniaque

(1) Cela n'est pas en contradiction avec les résultats expérimentaux de Winther (*Trans. Farad. Soc.*, 19, 1923, p. 280), d'après lesquels le produit de solubilité du bromure d'argent reste constant en présence d'un excès de bromure de potassium, dans les conditions de préparation des émulsions photographiques, car l'effet de maturation d'Ostwald se rapporte aux variations de solubilité de cristaux dont les dimensions sont au-dessous d'une certaine limite.

que par le bromure de potassium, en présence de gélatine, mais qu'aucune dispersion ne se produit si le bromure d'argent est précipité d'une solution ammoniacale. Le rôle de l'ammoniaque comme agent peptisant, au moment de la précipitation du bromure d'argent dans l'émulsion photographique, est pour cette raison assez douteux; il n'y a par contre aucun doute en ce qui concerne son action comme agent de maturation (au sens d'Ostwald), car il constitue un meilleur dissolvant du bromure d'argent que le bromure de potassium.

Placés dans des conditions convenables, les grains peuvent s'accroître jusqu'à $2\text{-}10^{\mu}$ de diamètre (5). Les cristaux ne grandissent d'habitude, par maturation d'Ostwald, que jusqu'à 2^{μ} environ de diamètre; car au-dessus de cette limite, la solubilité ne diminue plus avec l'accroissement des cristaux. Ceux du bromure d'argent peuvent certainement atteindre par maturation des dimensions de l'ordre de 10^{μ}. Cela peut être dû au fait que ces cristaux ont la forme de fines lamelles, d'épaisseur inférieure à 1^{μ}. L'aspect cristallin, les dimensions et la forme des grains varient avec le mode de préparation de l'émulsion, et il y a une infinité de cas possibles. Dans une plaque ordinaire, le nombre de particules d'halogénures d'argent est de l'ordre de 500 à 5000 millions par pouce carré, ce qui correspond à une population d'environ 60 à 600 fois celle de Londres, sur une surface grande comme l'ongle du pouce.

D'une manière générale, la sensibilité de l'émulsion finale augmente avec l'accroissement des grains. On supposait jadis l'existence d'un rapport bien défini entre les dimensions des grains et la sensibilité, mais on sait aujourd'hui que cela n'est pas nécessairement le cas. Une émulsion à action rapide (high speed) est préparée autrement qu'une émulsion lente, et celle-ci ne peut être transformée en rapide par des moyens augmentant les dimensions des grains. Cette augmentation n'est probablement qu'un facteur évoluant parallèlement à celui dont dépend la « rapidité » de l'émulsion, ce qui signifie que dans les procédés utilisés pour obtenir une grande sensibilité, les grains augmentent en même temps qu'apparaît le caractère « rapide » de l'émulsion.

L'augmentation de la sensibilité des grains est généralement faible pendant le processus de maturation d'Ostwald, en compa-

raison de la sensibilité que l'on atteint pendant le processus de digestion. Celui-ci se poursuit à la fin de la maturation, après que les sels solubles aient été éliminés de l'émulsion par lavage. Cette digestion, que l'on peut considérer comme une « maturation photographique », s'effectue à une température voisine de 40° C. La cause de l'apparition de la sensibilité sera discutée dans la suite.

Dans le cas d'émulsions bien sensibles, le caractère cristallin de l'halogénure d'argent peut être constaté au microscope. Dans de nombreuses émulsions à grains très fins, la structure cristalline n'est pas apparente. Mais en utilisant la méthode des rayons X, Wilsey (6) a montré que ces petits grains ont la même structure en réseau que le bromure et le chlorure d'argent cristallisés, qui eux-mêmes sont construits comme le chlorure de sodium. Le chlorure et le bromure d'argent cristallisent dans le système régulier, à toutes les températures utilisées dans la préparation des émulsions photographiques, tandis que l'iodure cristallise dans le système hexagonal au-dessous de 146° C., et dans le système régulier au-dessus de cette température. L'iodure d'argent peut toutefois former aisément des solutions solides avec les autres halogénures; ces solutions ont été examinées au moyen des rayons X par Wilsey (7). La plupart des systèmes bromure-iodure d'argent révèlent l'existence de deux types de cristaux mixtes, dont l'un appartient au système cubique simple, caractéristique du bromure d'argent pur, mais avec un réseau plus large, tandis que l'autre est du type cubique du diamant ou du type hexagonal des cristaux d'iodure d'argent, mais avec une constante de réseau un peu plus faible. Le système cubique simple prédomine dans les mélanges contenant jusqu'à 70 molécules pour 100 d'iodure d'argent, et la constante du réseau augmente avec le pourcentage de ce dernier. L'iodure d'argent semble s'insérer facilement dans le réseau du bromure, et l'on trouve par calcul que la structure cubique simple la plus large que l'on ait observée correspond à un mélange contenant autant d'iodure que de bromure. Au-dessus de 70 % d'iodure d'argent, c'est la structure de ce dernier qui prédomine dans le mélange.

Cette question a été ensuite étudiée par Huse et Meulendyke (8), dont les recherches ont porté sur les propriétés photographiques

des émulsions de bromure-iodure d'argent contenant des proportions croissantes d'iodure. Dans les émulsions à moins de 32 % de ce dernier, il n'y a, semble-t-il, que des cristaux mixtes d'iodure dans le bromure, tandis qu'avec une teneur d'iodure égale ou supérieure à 32 %, l'émulsion commence à présenter les propriétés photographiques de l'iodure d'argent, ce qui indique la formation de cristaux séparés de ce sel.

C'est un fait bien connu des fabricants d'émulsions photographiques qu'une grande rapidité ne peut être obtenue que si le bromure d'argent renferme une faible proportion d'iodure. Les résultats mentionnés plus haut sont intéressants en ce qu'ils confirment une prévision de Trivelli (9), suivant laquelle la présence de l'iodure d'argent doit élargir le réseau du bromure et augmenter la rapidité de l'émulsion, par suite de la tension du réseau. Cet effet n'est toutefois pas proportionnel à l'élargissement du réseau, car l'optimum de rapidité photographique correspond à une teneur d'environ 5 pour 100 d'iodure.

L'IMAGE VISIBLE.

Avant d'envisager d'une façon plus détaillée le problème de la sensibilité, nous devons nous occuper tout d'abord de l'image visible, c'est-à-dire du noircissement qui se produit quand un halogénure d'argent est exposé à la lumière, comme cela a lieu dans le tirage sur papier du positif. Il est certain que quand on expose un halogénure d'argent à la lumière, dans le but d'obtenir un effet visible, il y a mise en liberté de l'halogène. Cela a été prouvé expérimentalement (10) et confirmé par le fait que le noircissement qui accompagne la séparation de l'halogène est accéléré par les composés pouvant absorber ce dernier, en agissant ainsi comme sensibilisateurs.

Le produit foncé qui se forme par exposition à la lumière est ordinairement appelé « photohalogénure ». Sa nature a été l'objet de longues controverses dont on trouvera les détails dans un résumé bibliographique de Bancroft (11), dans les monographies de Lüppo-Cramer (12) et dans l'Ouvrage *Pyrosole* de Lorenz et Eitel (13). D'après certains auteurs, Carey Lea en particulier (14), le photohalogénure est ou bien un sous-halogénure Ag_2X,

où X = Cl, Br ou I, ou bien une combinaison en proportions variables du sous-halogénure et de l'halogénure normal, combinaison analogue aux laques. On peut invoquer à l'appui de cette thèse le fait que Guntz (15) a pu isoler le sous-fluorure d'argent Ag_2F, dont l'existence a été confirmée par Wöhler (16). Toutes les tentatives de préparer les autres sous-halogénures ont pourtant échoué, et l'on a émis des doutes au sujet du caractère unitaire du sous-fluorure (17). Il est vrai que les travaux de Luther (18) semblaient établir d'une façon définitive l'existence de ces composés, cette conclusion étant basée sur des mesures potentiométriques et sur l'observation que les photohalogénures ne se forment pas lorsque la pression de l'halogène présent dans le système dépasse une certaine valeur d'équilibre, dépendant de l'intensité de la lumière. Mais les chercheurs qui se sont occupés depuis lors de la question (19) n'ont pas réussi à confirmer dans son ensemble le travail de Luther.

Une autre interprétation de la nature des photohalogénures consiste à les considérer comme des solutions colloïdales d'argent réparties dans l'excès d'halogénure d'argent. Cela a été suggéré en premier lieu par Carey Lea (14), qui a découvert des méthodes permettant de préparer l'argent sous des formes solubles diversement colorées. Un nombre considérable de faits a été accumulé au cours de ces dernières années en faveur de cette théorie. Lüppo-Cramer (20) a montré que lorsqu'on précipite par l'acide sulfurique un mélange de sels de bromure d'argent et d'argent, et lorsqu'on traite ensuite le précipité par l'acide nitrique, on obtient un résidu dont les propriétés sont analogues à celles des photohalogénures de Carey Lea. Renders (21) a effectué la synthèse des photochlorures en cristaux, en évaporant dans l'obscurité une solution ammoniacale de chlorure d'argent contenant de l'argent colloïdal. Les cristaux obtenus étaient jaunes, rouges, rouge-violets ou bleu-violets, suivant la couleur du sel d'argent employé, et cette coloration était uniformément répartie dans tout le volume de chaque cristal. Si l'on expose à la lumière un cristal jaune, par exemple, sa couleur devient rapidement plus foncée et passe finalement au bleu indigo. Le changement de couleur est plus rapide qu'avec un cristal pur de chlorure d'argent, et en outre la coloration n'est pas limitée à la surface mais uniformément

répartie dans tout le cristal, contrairement à ce qui se produit dans le cas des photochlorures préparés à partir des sels purs. Des cristaux de chlorure d'argent obtenus à partir d'une solution ammoniacale contenant de la gélatine, se comportent d'une façon analogue aux photochlorures synthétiques, lorsqu'on les expose à la lumière, et cela tant au point de vue de la vitesse du noircissement que de l'uniformité de la coloration. Ce résultat semble indiquer que la gélatine est distribuée dans ces cristaux d'une façon régulière. Il est donc probable que les grains des émulsions photographiques contiennent de la gélatine, bien qu'on n'ait pas encore réussi à en donner une preuve directe (22). Hartung (10) a étudié la vitesse de décomposition des halogènures d'argent ainsi que la vitesse de rehalogénation du métal, et il n'a trouvé aucun indice de la formation d'un sous-halogénure à un stade quelconque de ces réactions. Une preuve définitive a été fournie dans ce sens par Koch et Vogler (23), qui ont pris des spectrogrammes de Röntgen par la méthode de Debye-Scherrer, en opérant : *a* sur l'argent, *b* sur du bromure d'argent non exposé à la lumière et *c* sur du bromure d'argent noirci par un éclairage prolongé. Ils ont trouvé que le spectre *c* est en réalité une combinaison des spectres *a* et *b*, les bandes dues à l'argent se superposant à celles dues au bromure d'argent; en d'autres termes, c'est l'argent qui a été libéré par la lumière. L'action des rayons X eux-mêmes ne peut amener aucune confusion dans l'interprétation de ces expériences, car ces rayons ne produisent aucun effet photographique même après 8 heures d'exposition. Schaum et Feick (24) ont apporté une nouvelle confirmation de cette façon de voir, en montrant que la légère augmentation de la constante diélectrique du photochlorure, en comparaison de celle du chlorure d'argent, s'explique par la présence, dans le photochlorure, d'argent métallique. En relation avec ces mesures physiques, il est intéressant de signaler que déjà en 1900 Waterhouse (25) a montré par des mesures de conductivité que les soi-disant sous-halogénures se comportent comme des mélanges.

La question de la constitution des photohalogénures étant réglée, nous pouvons étudier un peu plus en détail le processus de l'impression conduisant à l'image visible. Les papiers pour impression photographique sont à base de chlorure d'argent dont

les grains les plus gros sont à peine visibles au microscope. Le chlorure d'argent est mélangé à un excès d'un sel d'argent soluble, le nitrate ou, plus fréquemment, le sel d'argent d'un acide organique, l'acide citrique en particulier. On admet généralement que ces sels solubles agissent comme sensibilisateurs, en absorbant le chlore libéré sous l'action de la lumière, conformément à l'équation

$$Cl_2 + AgNO_3 + H_2O = AgCl + HOCl + HNO_3.$$

Toutefois, les choses ne se passent pas aussi simplement que l'indique cette équation [1]. Celle-ci n'explique pas, par exemple, le fait que l'émulsion est sensible à des longueurs d'onde différentes de celles auxquelles est d'habitude sensible le chlorure d'argent.

Fajans et ses collaborateurs (26) ont cherché à faire disparaître cette difficulté en suggérant que les ions provenant de l'excès du sel soluble sont adsorbés par le chlorure d'argent et peuvent jouer un rôle dans le phénomène. Fajans utilise dans ses expériences du bromure d'argent et il admet que la lumière provoque le transfert d'un électron de l'ion brome à l'ion argent, à la surface du réseau cristallin, ce qui conduit à la formation d'atomes neutres de brome et d'argent. Avec du bromure d'argent pur, ce transfert est retardé dans une certaine mesure par l'effet de rappel qu'exercent les charges négatives des ions brome entourant les ions argent à la surface du réseau. Mais si le bromure d'argent est précipité d'une solution contenant un excès de sel soluble d'argent, les ions argent sont adsorbés par les ions brome, à la surface du réseau de l'halogénure d'argent, en formant ce que l'on pourrait appeler un « bromure d'argent argentique » (silver-body) (27), sans qu'il y ait intervention des anions du sel soluble. Le passage d'un électron sur un ion d'argent adsorbé s'effectuera alors plus facilement, puisqu'on a supprimé l'effet de rappel dû aux ions brome entourant l'ion argent. En d'autres termes, le « bromure d'argent argentique » serait plus sensible à la lumière

[1] Dans le cas des papiers pour photométrie, qui sont sensibilisés avec du nitrite de sodium, l'explication habituelle est probablement correcte, c'est-à-dire que le nitrite agit simplement comme absorbant de l'halogène.

que le bromure pur, en ce sens qu'il faudrait moins d'énergie pour effectuer le transfert d'un électron; la sensibilité à la lumière s'étendrait ainsi vers la partie rouge du spectre.

Fajans et ses collaborateurs ont contrôlé expérimentalement ces déductions, en montrant tout d'abord qu'en présence du nitrate d'argent la couche d'ions Ag^+, recouvrant la surface du bromure d'argent doit acquérir une certaine densité pour que la surface puisse être considérée comme modifiée. Des échantillons de bromure d'argent, ont été exposés à des régions déterminées du spectre, limitées au moyen de photo-filtres, et l'on a estimé les degrés de décomposition en se basant sur les changements de coloration (sans développer). Il s'agissait de déterminer le plus petit quantum ($h\nu$), c'est-à-dire la plus grande longueur d'onde capable de produire un effet appréciable dans des conditions données d'intensité lumineuse et de durée d'exposition. Afin d'éviter autant que possible la réaction inverse de l'halogène sur l'argent libéré, on a ajouté au système un récepteur d'halogène.

En utilisant comme récepteur la vapeur de mercure, on a trouvé que le bromure d'argent, desséché au préalable dans le vide cathodique à 300-350°, commence à noircir sous l'action des radiations de 425 à 490$\mu\mu$ (bleu vert), mais reste inaltéré sous l'action des longueurs d'onde plus grandes. Dans le cas du « bromure d'argent argentique », par contre, avec comme récepteur l'excès de la solution de nitrate d'argent, on obtient le noircissement en utilisant un filtre rouge ne laissant passer que les longueurs d'onde supérieures à 615$\mu\mu$. De plus, on a prouvé analytiquement que du brome est libéré sous l'action de la lumière (1).

Le « bromure d'argent bromé » (bromide body), c'est-à-dire le bromure d'argent contenant des ions brome adsorbés, se comporte d'une façon analogue au bromure d'argent pur, du moins en ce qui concerne la sensibilité aux diverses régions du spectre, bien que, d'après la théorie de Fajans, le transfert d'un électron d'un ion brome adsorbé à un ion argent du réseau, devrait

(1) Brereton Baker (*J. Ch. Soc.*, 61, 1892, p. 728) a établi que le chlorure d'argent pur et sec ne noircit pas à la lumière du jour, même après une exposition de six mois. Mais en présence du benzène, qui agit comme récepteur de chlore, il noircit immédiatement.

s'opérer plus facilement que dans le cas où l'électron provient d'un ion brome voisin appartenant au réseau. Fajans et Steiner (28) ont étudié récemment le « chlorure d'argent argentique » et le « chlorure d'argent chloré ». Ils ont obtenu des résultats analogues aux précédents, mais la différence de sensibilité à la lumière des chlorures d'argent argentique et bromé est moins marquée.

Les résultats les plus intéressants de Fajans et Frankenburger se rapportent à l'exposition à la lumière du bromure d'argent bromé bien lavé, placé sous une solution alcaline de carbonate de sodium ou d'hydrate de sodium ou d'ammonium. Comme dans le cas du bromure d'argent argentique, ils ont observé une sensibilité limitée aux longueurs d'onde supérieures à $615^{\mu\mu}$. La constatation la plus importante est que la décomposition photochimique s'effectue sans libération de brome. Il en résulte que les ions brome adsorbés, dans le bromure d'argent bromé, sont remplacés par des ions hydroxyles qui forment un « bromure d'argent hydroxylé ». On a montré, d'accord avec ce fait, que l'oxyde d'argent pur est sensible à la même région du spectre que le bromure d'argent bromé placé sous une solution alcaline. Cela indique que c'est l'oxyde (l'hydroxyde) d'argent qui est décomposé dans ces conditions à la surface du bromure d'argent; mais on ne peut conclure d'une façon définitive, car l'oxyde d'argent solide et le bromure d'argent hydroxylé doivent être dans des états d'agrégation complètement différents, de sorte que les résultats obtenus peuvent être dus simplement à une coïncidence. Fajans et Steiner ont montré, toutefois, que le chlorure d'argent chloré, sous une solution alcaline, est sensible à la même région du spectre que le bromure d'argent bromé placé dans les mêmes conditions, et cela semble prouver très nettement que c'est bien le bromure d'argent hydroxylé qui subit la décomposition photochimique. Le transfert d'un électron de l'ion hydroxyle à l'ion argent semble pouvoir s'effectuer plus facilement que le transfert correspondant à partir d'un ion brome.

Un autre résultat important obtenu par Fajans et Frankenburger concerne l'action sensibilisante du noyau d'argent. Le bromure d'argent bromé ainsi que le bromure d argent pur, qui sont sensibles aux longueurs d'onde de $425\text{-}490^{\mu\mu}$ et au-dessous, mais

non pas aux longueurs d'onde plus grandes, deviennent sensibles aux radiations de 560-570$\mu\mu$ après avoir été exposés au préalable à la lumière passant à travers un filtre transparent aux rayons de 410-510$\mu\mu$. Cette première exposition produit des noyaux d'argent qui exercent ensuite une action sensibilisante au cours de la seconde exposition. Cela conduit à une extension de la théorie indiquée précédemment. Ces résultats concordent avec le fait bien connu que l'argent colloïdal agit dans la plaque photographique comme sensibiliseur panchromatique (29), et ils donnent une explication des « rayons continuateurs » de Becquerel (30).

La théorie de Fajans, telle qu'elle a été exposée plus haut, présente une difficulté; elle ne rend pas compte, notamment, de la variation du domaine spectral auquel s'étend l'absorption, et c'est uniquement la lumière absorbée qui peut provoquer la décomposition photochimique. Le bromure d'argent pur, par exemple, n'absorbe d'une façon appréciable qu'à partir de 500$\mu\mu$, l'absorption augmentant ensuite rapidement avec la longueur d'onde décroissante. D'autre part, le bromure d'argent argentique est sensible à 615$\mu\mu$ et doit par conséquent absorber la lumière de cette longueur d'onde. Fajans écarte la difficulté en introduisant sa théorie de distorsion des orbites électroniques (31), dont il a discuté en détail les applications photographiques dans le Chapitre XV des *Grundlagen der photographischen Negativverfahren* de Lüppo-Cramer. En résumé, la théorie en question suppose que dans un cristal de bromure d'argent, par exemple, les électrons de l'ion brome sont attirés par les charges positives des ions argent environnants, ce qui produit une distorsion ou déformation de leurs orbites. Cette distorsion est accompagnée d'une modification de l'absorption de la lumière par le sel, modification d'autant plus prononcée que la couche électronique extérieure est plus éloignée du noyau. Ceci apparaît dans le fait que le chlorure d'argent est blanc, le bromure jaune et l'iodure jaune foncé.

Il est évident que ces conceptions s'appliquent également au bromure d'argent argentique. Un ion brome situé à la surface du réseau subit une forte déformation dans la direction de l'ion argent adsorbé, le champ de ce dernier n'étant pas affecté parce que des ions de brome ne s'y trouvent pas. L'ion de brome

déformé absorbera donc la lumière de longueur d'onde différente de celle qu'absorberait l'halogénure pur, et la sensibilité aux diverses régions du spectre sera par suite modifiée. Comme l'ion brome subit une déformation plus grande que l'ion chlore, sous l'action d'une même force, la sensibilisation du bromure d'argent par les ions d'argent adsorbés sera plus grande que celle du chlorure d'argent, ce qui a été confirmé par Fajans et Steiner. De plus, le fait que la couleur du bromure d'argent argentique est un peu plus blanche que celle du bromure d'argent bromé est bien d'accord avec le déplacement de l'absorption vers le rouge dans le cas de la première de ces substances (1).

L'IMAGE LATENTE.

La nature de l'image latente est beaucoup plus difficile à élucider que celle de l'image visible, car l'existence de l'image latente ne peut être mise en évidence que par le processus du développement. On a beaucoup discuté la question de savoir si l'action primaire de la lumière sur le grain est de nature physique ou chimique. On consultera pour les détails les publications relatives à ce sujet (11, 12, 13, 14, 32, 33, 34, 35, 36). Une théorie physique très séduisante à première vue a été proposée par Joly (37) et développée dans la suite par Allen (38). Ces auteurs supposent que l'action primaire de la lumière sur le grain amène l'émission d'un photoélectron qui reste retenu par la gélatine entourant le grain, celui-ci étant ainsi amené aux conditions nécessaires au développement.

Des expériences récentes de Toy, Edgerton et Vick (39), effectuées aux laboratoires de la « British Photographic Research Association », ont montré toutefois que la sensibilité des halogénures d'argent ne dépend pas d'une émission de photoélectrons.

En ce qui concerne les théories chimiques, les controverses

(1) Depuis la rédaction du présent Rapport, Fajans, Fromherz et Karagunis (*Z. Elektroch.*, 33, 1927, p. 548) ont publié les résultats de mesures quantitatives conduisant à la conclusion que l'absorption à l'extrémité rouge du spectre est beaucoup plus grande avec le bromure d'argent argentique qu'avec le bromure d'argent bromé ou le bromure d'argent pur du même degré de dispersion.

ont tourné autour des théories des sous-halogénures et de l'argent colloïdal. D'après ces deux théories, l'action primaire de la lumière aurait pour effet la séparation de l'halogène de l'halogénure d'argent. Si cette séparation aboutit à un sous-halogénure tel que Ag_2Br, celui-ci serait plus facilement réductible que le sel dont il provient, d'où développement des grains exposés. Si, au contraire, l'exposition aboutit à la séparation d'argent libre, celui-ci agirait comme « germes » autour desquels viendrait se déposer une nouvelle quantité d'argent au cours du développement. Mais la discussion détaillée des phénomènes dont il a été question à propos de l'image visible conduit à rejeter la théorie des sous-halogénures appliquée à l'image latente, de sorte que la théorie de l'argent libre peut seule être prise en considération. Cette théorie a été proposée en premier lieu, semble-t-il, par Guthrie (40), en 1856, à propos des plaques au collodion. Cet auteur a admis que l'argent libéré par la lumière attire l'argent du développateur physique utilisé à cette époque. On a objecté que l'image latente est très résistante à l'action de l'acide nitrique, mais Guthrie répliqua que l'argent libéré se trouve dans un « état passif ». Abegg (41) a surmonté la difficulté d'une manière satisfaisante en suggérant que dans l'image latente l'argent se trouve à l'état colloïdal, adsorbé ou dissous colloïdalement dans l'excès d'halogénure d'argent. La constatation que l'acide nitrique est sans action concorde avec le fait bien connu qu'il est difficile d'extraire par l'acide nitrique tout l'argent des photohalogénures synthétiques, c'est-à-dire de détruire leur coloration (33).

Si l'on admet que l'image visible résulte de la libération de l'argent avec séparation de l'halogène, il n'y a aucune raison d'admettre *a priori* que le processus conduisant à l'image latente soit essentiellement différent. On peut citer à l'appui de cette manière de voir l'expérience suivante de Luther (42). Cet auteur a exposé, à la lumière, des lames de verre recouvertes d'halogénure d'argent pur, en se servant d'une échelle photométrique, et il les a immergées ensuite dans une série de solutions oxydantes de potentiel d'oxydation croissant. Il a trouvé qu'au-dessus d'un certain potentiel d'oxydation déterminé, les images latente et visible sont *toutes deux* détruites, tandis qu'au-dessous de ce potentiel aucune des deux images n'est altérée.

On trouve une confirmation du même genre dans un travail de Svedberg (43), qui exposait à la lumière ultraviolette des solutions de sels d'or et les réduisait ensuite par l'hydrate d'hydrazine, ce qui aboutissait à des sels d'or. Ces expériences ont montré que les sels ainsi obtenus contiennent des particules beaucoup plus petites que dans le cas d'une solution qui n'a pas été exposée à la lumière. Pendant l'exposition, il y a formation d'amicrons d'or qui agissent comme noyaux (germes) au moment de la réduction; il y a d'ailleurs proportionnalité directe entre la durée d'exposition et le nombre de noyaux formés. Svedberg a appuyé lui-même sur le fait que ces résultats peuvent être considérés comme une preuve de l'existence et de l'importance des amicrons formés dans les sels métalliques exposés à la lumière.

Lüppo-Cramer (44) a montré d'une façon analogue qu'en exposant une solution de nitrate d'argent et de gélatine à la lumière du jour et en la réduisant ensuite par l'hydroquinone, on obtient des sels d'argent dont la couleur dépend de la durée d'exposition. Une exposition de quelques secondes fournit un petit nombre d'amicrons d'argent. L'argent libéré ensuite par réduction vient se grouper autour des amicrons, et le sel tend vers une couleur bleue ou violette. Une exposition plus prolongée aboutit à des amicrons plus nombreux, et pour une même quantité de nitrate d'argent réduit par l'hydroquinone, on obtient un sel dont la couleur tend vers le rouge ou le jaune. Au lieu d'exposer à la lumière la solution de nitrate d'argent et de gélatine avant la réduction, on peut lui ajouter des quantités variables de « germes » sous forme d'un sel d'argent, et dans ce cas également on aboutit à des sels colorés. Ce dernier résultat montre que, dans les expériences précédentes, il y avait libération de l'argent pendant la période d'exposition à la lumière.

Les observations d'Eder (45) fournissent une nouvelle preuve d'une relation entre les images visible et latente, en établissant notamment que la sensibilité aux diverses régions du spectre des émulsions brutes ou fortement sensibilisées du chlorure et du bromure d'argent dans la gélatine est pratiquement la même tant au point de vue de l'effet direct d'impression qu'au point de vue de l'effet développable.

Les faits se rapportant au développement physique apportent

également des arguments en faveur de la présence de l'argent dans l'image latente. Après avoir été exposée, une plaque est fixée, lavée et traitée par une solution contenant un sel d'argent et un réducteur organique, et s'il y a des « germes », ce réducteur produit le dépôt de l'argent. On obtient ainsi facilement l'apparition de l'image.

Les exemples qui précèdent tendent à prouver que l'image latente est constituée par de l'argent provenant de la dissociation du bromure sous l'action de la lumière. Il est possible que cet argent se forme par un mécanisme du genre de celui imaginé par Fajans et Frankenburger, c'est-à-dire par transfert d'électrons de l'halogène au métal. Le mécanisme réel du phénomène semble actuellement à l'étude dans plusieurs laboratoires (46, 47).

L'hypothèse simple suivant laquelle l'image latente est formée par de l'argent produit uniquement par l'action de la lumière, et agissant comme « germe » au cours du développement, s'est toutefois montrée insuffisante. Si l'on traite, par exemple, une plaque non exposée par une solution d'acide chromique (dissolvant de l'argent) et si, après l'avoir lavée et séchée, on l'expose à la lumière dans un appareil photographique, on constate que sa sensibilité est considérablement diminuée : on a obtenu une plaque à action lente. Ce fait a conduit à modifier la théorie de l'argent colloïdal. On a supposé (41, 48), que pendant la préparation de l'émulsion, et en particulier pendant la période de maturation photographique, il se produit un commencement de réduction de l'halogénure d'argent par la gélatine, avec formation de traces d'argent colloïdal; celui-ci catalyse ensuite la décomposition de l'halogénure lors de l'exposition à la lumière. Le mécanisme de cette catalyse est peut-être semblable à celui suggéré par Fajans (26).

Cette supposition qu'il se forme des traces d'argent colloïdal n'est point déraisonnable. L'émulsion est généralement préparée en présence d'un excès de bromure alcalin, en utilisant du nitrate d'argent ammoniacal, et l'excès du bromure soluble est éliminé par lavage, avant de procéder aux opérations ultérieures que comporte la maturation photographique. Or, pendant tout ce processus, l'émulsion a une tendance à l'alcalinité, ce qui peut donner naissance au phénomène ordinaire de déplacement par

adsorption, les ions brome adsorbés pouvant être plus ou moins déplacés par des ions hydroxyle, avec formation virtuelle à la surface des grains d'hydroxyde d'argent. En présence de substances organiques, la gélatine dans notre cas, l'hydroxyde d'argent est très facilement réduit en argent, comme cela a été prouvé par Riley et Brereton Baker (49). Ces auteurs ont montré notamment que l'hydroxyde d'argent précipité d'une solution aqueuse n'est jamais exempt d'argent libre, à moins de prendre des précautions extrêmement minutieuses pour éviter toute trace de substances organiques dans tous les réactifs employés, y compris l'eau.

La présence de l'argent dans les grains avant toute exposition ne doit plus être considérée aujourd'hui comme une simple hypothèse. En effet, Weigert et Lühr (50) ont réussi à déterminer récemment, à l'aide d'une méthode perfectionnée permettant de doser quantitativement des traces d'argent, les quantités de ce métal cédées à l'acide nitrique par des émulsions non exposées. La quantité d'argent trouvée dans quatre plaques commerciales différentes a varié de 1,82 à $2{,}68.10^{-4}$ mg. par centimètre carré. Pour prouver que cet argent a bien été produit pendant la période de maturation de l'émulsion, Weigert et Lühr ont dosé l'argent existant aux divers stades de la maturation, en opérant sur une émulsion qu'ils ont préparée à cet effet. Ils ont trouvé, conformément aux prévisions, que la quantité d'argent libre augmente avec la durée de maturation. Ils ont montré de plus que lorsqu'une plaque est traitée par une solution de persulfate de potassium, qui est un dissolvant modéré de l'argent (51), la quantité d'argent libre se trouve diminuée, de même que la sensibilité de l'émulsion.

S'il est vrai que la plaque non exposée contient déjà des traces d'argent colloïdal, on peut se demander pourquoi elle ne devient développable qu'après avoir été soumise à l'action de la lumière. La réponse est que le dépôt d'argent au cours du développement dépend des dimensions des noyaux, et il faut nous rapporter ici à des expériences relatives à ce sujet. En 1897, Ostwald (52) a montré que pour amener la cristallisation d'une solution sursaturée de chlorate de sodium, il suffit d'y introduire une particule (noyau) du sel solide (ou d'un sel isomorphe) d'un poids de 10^{-9} mg. environ, mais qu'un noyau plus petit est sans action. Les expériences de Reitstötter (53) se rapportent plus directement à notre

sujet. Ce savant a trouvé que la plus petite particule d'une solution colloïdale d'or capable de s'accroître est de l'ordre de 10^{-16} mg., c'est-à-dire contenant 300 à 400 atomes d'or. Les particules plus petites semblent instables et en tout cas elles ne peuvent agir comme noyaux d'accroissement. Il est donc possible que les noyaux d'argent agissant au cours du développement d'une émulsion photographique, ont des dimensions de l'ordre indiqué plus haut (54, 55). Il est intéressant de remarquer à ce propos que d'après Eggert et Noddack (56), le développement d'un grain par exposition exige l'absorption de 280 quanta. Si la loi de l'équivalent photochimique d'Einstein est exacte et si l'on admet que chaque quantum absorbé libère un atome d'argent, on doit en conclure que les atomes d'argent libérés par les 280 quanta sont répartis dans la masse du grain et que le développement est dû à un seul atome situé à sa surface. Mais il est peu probable qu'un atome d'argent puisse agir comme germe de développement, et il est plus rationnel d'admettre que le germe est constitué par un agrégat de 280 atomes d'argent groupés à la surface du grain (57).

La réponse à la question posée plus haut est donc que les traces d'argent colloïdal présent dans l'émulsion non exposée ne peuvent agir comme noyaux de développement. On doit se demander alors quelle est l'action de cette trace d'argent pendant l'exposition, puisque la vitesse d'impression semble en dépendre dans une large mesure. L'explication la plus plausible consiste à admettre que les traces d'argent agissent comme catalyseur lors du dépôt ultérieur de l'argent, en donnant naissance à des agrégats assez gros pour jouer le rôle de noyaux au cours du développement. Cela concorde avec les expériences de Fajans relatives à l'image visible, et l'on peut admettre que le mécanisme de la catalyse est celui indiqué par la théorie de ce savant. Il se peut toutefois que ce mécanisme soit plutôt analogue à celui proposé par Sheppard dans sa théorie du sulfure d'argent, théorie qui sera discutée dans la suite. Remarquons que Renwick (58) a suggéré que l'action de la lumière pendant l'exposition consiste à amener la coagulation de l'argent préexistant, avec comme résultat la formation d'agrégats assez volumineux pour agir comme noyaux de développement. On peut invoquer en faveur

de cette théorie le fait bien connu que la lumière exerce une action coagulante sur les solutions colloïdales, bien que cette action soit lente (59). Il est toutefois difficile d'admettre que la coagulation puisse se produire dans un milieu tel que le grain d'halogénure d'argent ou la gélatine adsorbée par le grain, pendant la courte durée de l'exposition photographique. La difficulté apparaît encore plus grande si l'on se rappelle que l'action photographique se produit aisément, à la température de l'air liquide à laquelle tout processus de coagulation ne peut se poursuivre qu'avec une extrême lenteur. On se heurte d'ailleurs à une autre difficulté, due au fait que l'halogénure d'argent aussi bien que la gélatine se comportent comme des agents protecteurs vis-à-vis de l'argent colloïdal, ainsi que le prouve la résistance des photohalogénures à l'action de l'acide nitrique et, dans le cas de la gélatine, les déterminations du nombre d'or de Zsigmondy. Les observations microscopiques de Lorenz et Hiege (60) ont permis, il est vrai, de constater l'accroissement des particules d'argent dans un cristal d'halogénure exposé à une vive lumière. Mais cette croissance est due probablement non pas à l'agrégation, mais plutôt à l'apport d'argent frais provenant de la décomposition de l'halogénure d'argent en contact avec les particules d'argent déjà formées. Dans le cas d'un cristal de bromure d'argent ayant été exposé à une vive lumière, de façon à produire des particules d'argent, Lorenz et Hiege ont observé, il est vrai, la croissance de ces particules lorsque le bromure d'argent est chauffé pendant six heures à 350°. Ils attribuent toutefois ce phénomène à l'accroissement d'un cristal aux dépens d'un autre, et non pas à l'agrégation des particules, et ils invoquent des observations analogues de Zsigmondy relatives aux particules d'or. Mais si l'agrégation ne se produit pas à cette température élevée, à laquelle la viscosité du bromure d'argent est beaucoup plus faible qu'à la température ordinaire, il est peu probable qu'elle puisse avoir lieu dans les conditions ordinaires de l'exposition photographique.

En l'état actuel de la question, il semble raisonnable d'admettre, d'après ce qui précède, que l'image latente est constituée par de l'argent produit soit par la décomposition photochimique directe de l'halogénure, soit indirectement par l'action catalytique de l'argent réduit formé au cours de la préparation de l'émulsion.

Ici se pose immédiatement la question de la répartition de l'argent à la surface des grains. Comme il a déjà été indiqué, on considère que l'argent de l'image latente constitue des « noyaux » sur lesquels vient se déposer une nouvelle quantité d'argent libéré par l'halogénure sous l'action du développateur. Nous avons vu également que ces noyaux doivent atteindre une certaine grosseur minima avant de pouvoir provoquer le développement. Il en résulte que l'argent de l'image latente n'est pas dispersé à la surface des grains sous forme d'atomes isolés, mais se trouve aggloméré sur cette surface en taches distinctes, chaque tache constituant un noyau assez grand pour agir comme centre de développement. Divers expérimentateurs [Chapman Jones (61), Hodgson (62), Svedberg (63), Toy (64)] ont prouvé au cours de ces dernières années que de tels noyaux ou centres existent bien dans les grains exposés ; on peut d'ailleurs les mettre facilement en évidence en interrompant le développement immédiatement après son déclanchement et en examinant les grains au microscope. Toy (65) a montré que ces centres ne sont pas dus au développement (66), mais qu'ils préexistent sur les grains avant le début de l'action du révélateur. On a prouvé depuis, par des recherches difficiles et très soignées, que ces centres existent réellement à la surface des grains et qu'ils y sont répartis suivant les lois du hasard (63, 64, 65, 67).

Ici se pose la question de savoir si ces centres sont produits par l'action de la lumière sur des grains homogènes ou bien s'ils préexistent à la surface des grains avant l'exposition, en formant des plages particulièrement sensibles de cette surface. Silberstein (68) a supposé que les grains sont homogènes et qu'il y a production d'un centre lorsque le grain est frappé par un « dard lumineux ». Ces dards formeraient une longue succession d'ondes très courtes se propageant avec la vitesse de la lumière. En s'appuyant sur cette hypothèse des « dards lumineux » et en admettant que ceux-ci frappent au hasard la surface du grain, Silberstein arrive à une formule basée sur la théorie des probabilités et établissant une relation entre l'exposition et le nombre de grains rendus développables. Trivelli et Righter (69) ont déclaré avoir vérifié cette formule expérimentalement, mais Toy (64) a critiqué leurs conclusions et il a montré, en se basant sur la relation qui existe

entre la longueur d'onde et l'effet photographique, que la formule de Silberstein est complètement en défaut dans le cas d'un assemblage de grains de même taille. Silberstein (70) a alors modifié sa théorie, en admettant que le grain peut être hétérogène, c'est-à-dire que certaines régions délimitées de sa surface sont seules sensibles. Chacune de ces régions deviendrait un centre sous l'action d'un « dard lumineux », et sur cent dards frappant le grain il n'y aurait en moyenne qu'un seul efficace, les autres touchant des portions insensibles du grain. Toy et Edgerton (65, 71) ont montré toutefois que l'expérience ne confirme pas la théorie modifiée, et il semble généralement admis aujourd'hui que les vues théoriques de Silberstein n'expriment pas le véritable mécanisme des réactions se produisant pendant l'exposition photographique (72).

On a réuni récemment un grand nombre de faits prouvant — en tout cas en ce qui concerne les émulsions ayant subi une maturation — que les noyaux préexistant sur le grain avant l'exposition sont chimiquement différents de l'halogénure d'argent. L'action de la lumière se concentre ensuite autour de ces noyaux jusqu'à production, par décomposition photochimique, d'un centre assez grand pour amorcer le développement. On admet que la lumière agit identiquement sur tous les grains.

On a montré il y a quelques années qu'une solution d'arsénite de sodium exerce sur une plaque non exposée une action analogue à celle de la lumière, c'est-à-dire qu'elle rend la plaque développable (73). Dans une recherche ultérieure sur le même sujet, Clark (74) a observé que quand une plaque, maintenue pendant un temps convenable dans une solution d'arsénite de sodium, est ensuite partiellement développée, les centres à partir desquels se propage le développement sont distribués entre les grains d'après les mêmes lois de probabilité que dans le cas de l'exposition à la lumière, et de plus la répartition topographique de ces centres est statistiquement la même dans les deux cas, c'est-à-dire que la lumière semble agir sur les mêmes points du grain que l'arsénite de sodium. Ces résultats apportent un nouvel appui à la thèse suivant laquelle les centres de développement se forment à partir de taches préexistantes sur le grain, taches particulièrement sensibles à l'action de la lumière et de l'arsénite de sodium (75).

Mentionnons encore à l'appui de l'existence des centres sensibles, un travail de Leszinski (76), montrant que les colorants sensibilisateurs employés couramment en photographie ne couvrent pas entièrement la surface des grains de l'halogénure d'argent, mais restent localisés en taches sur cette surface ou dans son voisinage. Eggert et Reitstötter (77) ont montré, dans le même ordre d'idées, que l'effet de voile produit par le bleu de méthylène s'observe déjà lorsque le colorant ne recouvre qu'une très petite portion de la surface des grains. Nous devons également attirer l'attention sur l'analogie que présente un tel système avec les centres sensibles des substances phosphorescentes (phosphore). Sir Herbert Jackson a souvent signalé cette analogie au cours de discussions avec l'auteur, et il en a parlé dans quelques conférences devant la « Royal Society of Arts » (78). Récemment, Trivelli (79) s'est occupé d'une façon indépendante du même sujet, dans un article sur l'image latente.

Si la sensibilité des grains dans les plaques rapides est due principalement à des substances rassemblées dans les centres, l'élimination de ces substances doit réduire la sensibilité à la valeur correspondant au bromure d'argent pur. Ainsi qu'il a déjà été mentionné, la sensibilité d'une plaque rapide est diminuée par un traitement à l'acide chromique. Celui-ci est donc capable d'éliminer les substances sensibles contenues dans les centres. L'action de l'acide chromique est toutefois très lente, l'attaque de la substance sensible étant probablement gênée par le fait qu'elle est adsorbée colloïdalement par le bromure d'argent. Sous l'action de la lumière, l'image se forme aux endroits correspondant aux centres sensibles, et il peut en résulter une modification de l'état d'adsorption de la substance sensible; cette modification peut être de nature à faciliter la dissolution dans l'acide chromique des substances sensibles ainsi que de celles qui constituent l'image latente. Clark (80) a montré, en effet, qu'après une exposition préliminaire de quelques secondes, le traitement à l'acide chromique dilué réduit la sensibilité de l'émulsion, et une nouvelle exposition à la lumière révèle alors une sensibilité correspondant probablement à celle de l'halogénure d'argent pur lui-même. Il a montré de plus que l'image latente produite par l'arsénite de sodium se comporte de la même manière (81).

On a énormément discuté sur la nature de la substance constituant les centres sensibles. Clark (80) a fait ressortir que, d'après ses expériences, il ne peut être question, semble-t-il, du bromure d'argent. D'autre part, il a été admis tacitement dans tout ce qui précède que la substance en question est de l'argent provenant de la réduction initiale de l'halogénure par la gélatine. Vers le milieu de 1925, Sheppard (82) avança que cette substance serait essentiellement du sulfure d'argent. Comme le sulfure ne pourrait provenir que de la gélatine, il nous fait étudier de plus près le rôle de celle-ci dans la préparation des émulsions.

Les fabricants d'émulsions savent depuis longtemps que la sensibilité et les caractéristiques générales des plaques et des papiers photographiques dépendent, dans une large mesure, de la qualité de la gélatine employée. Certaines gélatines sont photographiquement actives, d'autres sont relativement inertes. En utilisant des gélatines différentes et les mêmes procédés de fabrication, on peut préparer des émulsions dont les grains ont les mêmes caractéristiques mais dont les propriétés photographiques sont totalement différentes. Sheppard, Elliott et Sweet (83) ont décrit un cas où une émulsion était neuf fois plus sensible qu'une autre préparée de la même façon, mais avec une gélatine différente. Il est donc évident que toute théorie de la sensibilité photographique doit tenir compte de la nature de la gélatine.

Lors des premières recherches sur l'influence de la gélatine, on supposait que son action sensibilisatrice s'explique par le fait qu'elle agit comme récepteur d'halogène. Cette idée a été exprimée, par exemple, par Abegg et Immerwahr (84). Elle constitue, en fait, une extension de la théorie de la sensibilisation chimique de Vogel (85). Meldola était d'accord avec cette conception, ainsi que le prouve son livre *The Chemistry of Photography*. Plus récemment, ce rôle possible de la gélatine a été négligé, principalement à la suite des arguments critiques de Lüppo-Cramer (86) et parce que, s'il s'agissait simplement d'une question d'affinité pour l'halogène, il eût été possible d'obtenir une sensibilité croissante au point de vue de l'effet de développement en ajoutant à l'émulsion un récepteur d'halogène. Or, en pratique, une telle addition a peu d'effet. Mentionnons, à ce sujet que la « British Photographic Research Association » a réuni un nombre considérable de faits

prouvant l'action sensibilisatrice de la gélatine; mais ces résultats ne sont pas encore prêts pour la publication.

Ainsi qu'il a été indiqué plus haut, Sheppard considère que les centres sensibles sont constitués par du sulfure d'argent. Pour le prouver, on a concentré par un procédé approprié, sous la direction de Sheppard, plusieurs milliers de gallons de liquide photographiquement actif, provenant du processus de décalcification dans la fabrication de la gélatine. On séparait de temps en temps les fractions actives. Finalement, après quelques années de travail, on a séparé la substance active et on l'a identifiée comme étant l'isothiocyanate d'allyle ou essence de moutarde, C_3H_5NCS. Au cours de la fabrication d'une émulsion, cette substance se transforme, grâce à la présence de l'ammoniaque, en thiocarbamide correspondante, $C_3H_5.NH.CS.NH_2$ qui peut donner avec le bromure d'argent un complexe

$$(Ag\,br)\,m\,(C_3H_5.NH.CS.NH_2)\,p.$$

En solution alcaline, ce complexe est détruit avec formation du sulfure d'argent qui reste adsorbé à la surface du grain.

Sheppard estime que la gélatine photographiquement active ne contient qu'un millionième à un trois cent millième de substance sensible. On a constaté que d'autres composés sulfurés agissent d'une façon analogue lorsqu'on les incorpore à l'émulsion, à condition, semble-t-il, que l'atome de soufre soit rattaché à un seul atome par une double liaison et non pas à deux atomes par des liaisons simples. Les composés analogues du sélenium et du tellure agissent de la même façon.

On a calculé que bien qu'il y ait environ 10 000 molécules de sulfure d'argent sensibilisateur par grain d'une émulsion rapide, il n'y a, à la surface du grain, qu'une molécule du sensibilisateur pour environ 1700 ions d'argent ou de brome (87). Les molécules de sulfure d'argent ne sont probablement pas distribuées uniformément à la surface en couche continue, c'est-à-dire qu'elles ne forment pas une large tache unique, mais plusieurs taches. Des considérations de probabilité ont conduit Sheppard, Trivelli et Loveland (88) à la conclusion que lorsque la formation du complexe bromure d'argent-thiocarbamide a été amorcée en un point donné de la surface du grain, ce point devient un centre privilégié

du dépôt ultérieur, c'est-à-dire que la tache initiale du complexe tend à s'agrandir dans la suite. Les taches de sulfure d'argent se forment à partir du complexe, et non seulement leur nombre moyen, mais également leurs dimensions sont plus grands sur les gros grains de l'émulsion que sur les petits.

Ici intervient la question de savoir quel est le mécanisme de l'action du sulfure d'argent comme sensibilisateur. On trouve la réponse dans le fait bien connu que le sulfure d'argent peut agir comme amorce du dépôt d'argent contenu dans une solution réductrice (89). D'autre part, si les centres formés sur les grains sont assez larges, l'émulsion peut se développer (se voiler) sans exposition préalable. Il en résulte que dans les émulsions utilisées en pratique, les taches ne sont pas assez larges pour amorcer le développement, mais qu'elles influencent d'une façon ou d'une autre l'action de la lumière sur le grain. D'après la théorie de Sheppard, le rôle de ces taches est de grouper les atomes d'argent produits par la décomposition photochimique du grain, de sorte que la tache constituée par du sulfure d'argent et de l'argent devient rapidement assez large pour agir comme noyau de développement. On suppose que le mécanisme de cet accroissement des taches est le suivant. La lumière absorbée dans toute la région entourant un grain produirait une augmentation de l'énergie de vibration des électrons appartenant aux atomes des cristaux de l'halogénure d'argent. D'autre part, le transfert d'un électron du brome à l'argent ne se produirait, en règle générale, que dans la couche de séparation, à la surface des taches, celles-ci correspondant à des points faibles (à des tensions) du réseau cristallin. De l'énergie serait ainsi transmise aux taches par le réseau cristallin environnant, et cette énergie serait utilisée sous forme de travail chimique. Le transfert d'énergie à partir d'atomes éloignés se produirait par chocs (vibrations) sans émission de radiations, et se propagerait d'un atome à l'autre jusqu'aux bords de la tache. L'action primaire serait donc l'absorption de la lumière par l'halogénure d'argent du grain, la décomposition finale étant ensuite influencée par les centres sensibles. Ceci est d'accord avec les résultats de Toy et Edgerton (71), antérieurs au travail de Sheppard.

La théorie de Sheppard concernant l'action sensibilisatrice des taches de sulfure d'argent est basée essentiellement sur l'hypo-

thèse de l'orientation et de la tension du réseau cristallin (90). Hickman (91) a émis récemment l'idée que le sulfure d'argent peut agir comme sensibilisateur chimique, en provoquant l'une des deux séries de réactions suivantes. Le brome libéré par la décomposition primaire du bromure d'argent attaquerait le sulfure d'argent en donnant : *a* du bromure de soufre et de l'argent, ou *b* du bromure d'argent et du soufre. Ensuite, le bromure de soufre *a* ou le soufre *b*, en présence de l'eau contenue dans l'émulsion, réduirait une nouvelle quantité de bromure d'argent, suivant des réactions hypothétiques, et l'argent libéré viendrait alors s'ajouter à celui produit par la décomposition photochimique directe de l'halogénure. Hickman invoque à l'appui de cette conception le fait que, pour une même exposition à la lumière, une pellicule ou un papier photographique fournit une image visible plus nette lorsqu'il a été traité au préalable par un sulfure soluble. Il a montré, de plus, que ce fait n'est pas dû à la décomposition photochimique du sulfure, car les portions sulfurées blanchissent sous l'action de la lumière.

Lambert et Wightman (92) ont examiné la théorie de Hickman au point de vue thermodynamique et ils ont discuté également d'autres réactions possibles. Cette discussion est basée sur des considérations relatives à l'énergie libre des différentes réactions envisagées, mais les conclusions auxquelles elle aboutit ne semblent pas définitives. En fait, Lambert et Wightman n'expliquent les résultats de Hickman qu'en admettant que le sulfure d'argent est lui-même décomposé photochimiquement en présence du bromure d'argent, ce dernier agissant comme sensibilisateur photochimique. Mais ils développent eux-mêmes à ce sujet les considérations critiques suivantes : « Il faut se rappeler que les quantités de substances réagissantes lors de la formation de l'image latente sont de l'ordre de quelques molécules tout au plus, et il se peut que les relations thermodynamiques, établies sur des bases molaires où des millions de molécules entrent en jeu, ne soient pas tout à fait les mêmes que dans le cas qui nous occupe. On doit donc être très prudent en formulant une conclusion relative à la possibilité ou à l'impossibilité d'un processus réactionnel ».

Si l'on se rappelle que les expériences de Hickman concernent l'image visible, dont la formation, à l'opposé de l'image latente,

est favorisée par les accepteurs d'halogène, on peut, d'après l'auteur, expliquer les résultats précédents en supposant que le brome libéré par la lumière en présence de l'eau de l'émulsion réagit immédiatement avec le sulfure d'argent, en donnant du bromure d'argent et de l'acide sulfurique. Toute action inverse du brome est ainsi rendue impossible, ce qui augmente la photodécomposition du bromure d'argent et produit en même temps le blanchissement du sulfure (93). Lambert et Wightman ont montré qu'une telle réaction est thermodynamiquement possible.

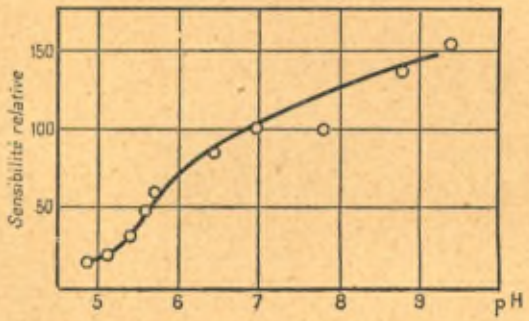
Indépendamment de la théorie chimique de Hickman et de ses modifications, il est intéressant d'examiner jusqu'à quel point l'hypothèse de Sheppard, d'après laquelle les centres sensibles sont constitués par du sulfure d'argent, est d'accord avec tous les faits d'expérience. Puisque le soufre provient de la gélatine, la quantité de soufre qu'elle contient doit donner des indications sur ses propriétés photographiques. Luther (94) a établi que les essais du soufre contenu dans la gélatine, effectués au moyen d'une solution alcaline de nitrate de plomb, donnent des résultats pouvant être mis en parallèle avec les qualités photographiques; mais des expériences analogues, effectuées aux laboratoires de la « British Photographic Research Association », ont abouti à des résultats différents de ceux de Luther.

Nous avons déjà indiqué que des plaques exposées après avoir subi un traitement préalable à l'hyposulfite de sodium, peuvent donner une image par développement physique, et que ce fait est considéré comme une preuve de ce que l'image latente est constituée par de l'argent. Bürki (95) a montré toutefois que si la plaque exposée est fixée avec une solution de sulfocyanate d'ammonium, le développement physique ultérieur ne se produit pas. Comme le sulfure d'argent est soluble dans le sulfocyanate d'ammonium (96), ce résultat peut être considéré comme une preuve de la présence du sulfure d'argent dans l'image latente, et par conséquent aussi dans le grain non exposé. L'élimination du sulfure d'argent laisse un noyau d'argent formé pendant l'exposition, mais de dimensions trop faibles pour pouvoir amorcer le développement.

C'est un fait bien connu que la « rapidité » d'une émulsion dépend de son alcalinité pendant la fabrication. C'est ce que montre la courbe de la figure 1, due à Rawling et Glassett (97), qui l'ont

obtenue dans les laboratoires de la « British Photographic Research Association » bien avant la publication du premier Mémoire de Sheppard. Toutes les émulsions ont été préparées exactement de

Fig. 1.



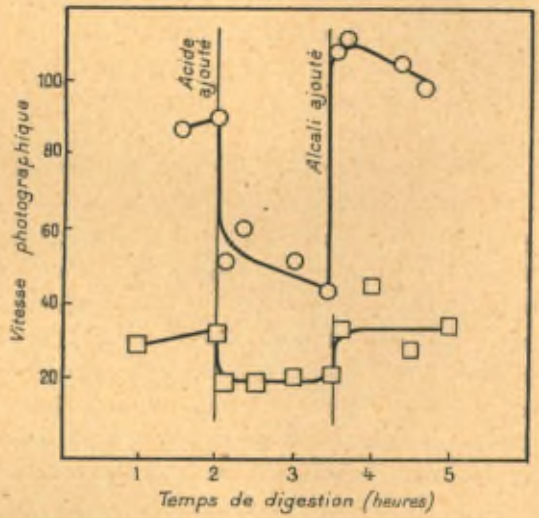
la même façon, mais elles ont été traitées pendant 3 heures, après lavage, par des solutions d'alcalinité différentes, de façon à atteindre le maximum de rapidité. On voit que la sensibilité augmente considérablement quand le p_H croît entre des limites très étroites. Cela paraît bien d'accord avec la théorie de Sheppard. La tache de sulfure d'argent résulte de l'action de l'alcali sur le complexe de la thiocarbamide, et l'on suppose que ce dernier n'exerce par lui-même aucune action sensibilisatrice. La vitesse de décomposition du complexe augmente avec l'alcalinité, de sorte qu'après une action de même durée la tache de sulfure d'argent est d'autant plus grande que le p_H est plus élevé. Or, en augmentant la tache on diminue la quantité d'argent qu'il faut lui adjoindre pour former un noyau développable. On diminue par conséquent l'énergie lumineuse nécessaire à la production de l'image latente, c'est-à-dire qu'on rend l'émulsion plus rapide. L'accord entre la théorie et l'expérience paraît donc très satisfaisant.

Il est à remarquer toutefois que les résultats de nombreuses recherches de Rawling ne semblent pas pouvoir être interprétés par la seule théorie du sulfure d'argent. Nous nous bornerons à signaler deux de ces expériences (98). Le noyau de sulfure d'argent obtenu en soumettant la tache du complexe à une digestion alcaline devrait s'accroître jusqu'à la décomposition totale du

complexe. Si la sensibilité du noyau était simplement une fonction de ses dimensions et si la décomposition éventuelle par digestion était complète, on devrait toujours obtenir la même rapidité finale, quelle que soit l'alcalinité. Le fait que la rapidité tend vers une valeur d'équilibre variable avec le p_H de la solution alcaline, est donc incompatible avec la théorie.

Le diagramme de la figure 2 (courbe supérieure) représente les

Fig. 2.



résultats d'une autre expérience, dans laquelle on a étudié l'accroissement de la rapidité au cours de la digestion, en opérant sur une émulsion lavée. Cet accroissement est indiqué par la première branche de la courbe, se rapportant à $p_H = 7$ environ. Après 2 heures de digestion, on a ajouté de l'acide, de façon à avoir $p_H = 5$, et l'on voit que la courbe accuse une diminution immédiate de la sensibilité. On voit enfin qu'une nouvelle addition d'alcali, ramenant la solution à son p_H initial, produit de suite une augmentation de la rapidité. Cette expérience a été reproduite à plusieurs reprises (1).

(1) La partie descendante de la courbe supérieure, après 3 heures et demie de digestion, est une anomalie accidentelle qui n'a pas été observée dans d'autres expériences.

D'après la théorie de Sheppard, le fait que la sensibilité diminue lorsqu'on acidifie l'émulsion s'explique par l'élimination du sulfure d'argent colloïdal, qui serait soluble dans les acides et par conséquent décomposable. La réapparition immédiate de la sensibilité lorsqu'on rétablit l'alcalinité initiale ne peut être attribuée à la régénération du sulfure d'argent. En effet, si même le complexe thiocarbamide-halogénure d'argent n'était pas complètement détruit pendant la première période de digestion, il ne pourrait se décomposer instantanément lorsqu'on rétablit l'alcalinité initiale, de sorte que la quantité de sulfure d'argent qui existe à ce moment ne peut être égale à celle obtenue précédemment dans un milieu de même p_H, et seulement après une digestion de plusieurs heures.

La courbe inférieure représente les résultats obtenus avec une gélatine spécialement préparée, offerte gracieusement par la Eastman Kodak C°. Elle a été traitée de façon à éliminer aussi complètement que possible tout composé du soufre. Elle se comporte comme les autres gélatines en ce qui concerne l'influence de l'alcalinité, et les variations correspondantes de la rapidité sont dans les deux cas du même ordre de grandeur. Il est à remarquer qu'il est impossible de savoir jusqu'à quel point le procédé employé a permis d'éliminer de la gélatine Kodak les dernières traces du sulfure sensibilisateur, de sorte que les résultats obtenus ne peuvent conduire qu'aux mêmes conclusions que ceux se rapportant à la gélatine ordinaire.

Mentionnons à ce sujet que Lüppo-Cramer (99) a prouvé que les émulsions dans lesquelles la gélatine est remplacée par de la gomme arabique exempte de soufre, possèdent des rapidités à peine inférieures à celles des émulsions préparées avec de la gélatine à maturation lente. De plus, un traitement à l'acide chromique diminue la rapidité, comme dans le cas d'une émulsion à base de gélatine, ce qui indique l'élimination d'une substance sensibilisante autre que le sulfure d'argent.

Il résulte de ce qui précède que la théorie de la sensibilité photographique basée sur le rôle du sulfure d'argent, tout en réalisant un progrès important dans ce domaine, est pourtant incapable de résoudre d'une façon complète tous les problèmes qui se posent. Le sulfure d'argent ne doit être considéré que

comme l'une des nombreuses substances conférant la sensibilité. Ainsi, des expériences récentes conduisent à admettre que les centres sensibles peuvent être constitués à la fois par du sulfure d'argent et de l'argent (100).

Il est possible que la sensibilité du grain de bromure d'argent soit due à d'autres substances. Nous avons déjà mentionné que les émulsions très sensibles contiennent une faible proportion d'iodure d'argent, nécessaire, semble-t-il, à l'obtention d'une grande rapidité. Nous avons vu que ce fait peut s'expliquer en admettant que l'incorporation de l'iodure d'argent dans le réseau cristallin du bromure d'argent produit une tension de ce réseau. On peut toutefois invoquer une autre explication, basée sur la théorie du sulfure d'argent. Renwick, Baldsiefen et Sease (101) ont montré notamment que dans certaines émulsions très rapides, les gros grains contiennent proportionnellement un peu plus d'iodure que les petits, et il résulte des travaux de Sheppard, Wightman et Trivelli (102) et de Clark (103) que les gros grains résistent mieux à la désensibilisation que les petits. Comme cette désensibilisation, par l'acide chromique par exemple, consiste dans la destruction des noyaux sensibles, il peut y avoir une relation entre ces noyaux et l'iodure. Sheppard et Hudson (104) ont montré récemment que le complexe formé par l'iodure d'argent et l'allylthiocarbamide (thiosinamine) est un peu moins soluble que le complexe formé par les autres halogénures d'argent, et qu'il se décompose très facilement en donnant du sulfure d'argent. Les centres d'iodure d'argent contenus dans le grain peuvent donc exercer une action prédisposant à la formation du complexe et, par suite, à la production du sulfure d'argent, d'où augmentation de la sensibilité. Si l'on admet avec Sheppard et Hudson que le sulfure d'argent provenant de l'iodure complexe est plus solidement incorporé et mieux protégé que celui issu du bromure complexe, on s'explique immédiatement pourquoi la désensibilisation est plus difficile dans le cas de l'iodure.

La théorie de Sheppard, et en général le problème de la cause de la sensibilité, a naturellement soulevé de nombreuses controverses (105), mais les données expérimentales ne sont pas encore suffisantes pour autoriser un jugement définitif. Il faut signaler que de nouvelles théories de l'image latente et de la sensibilisation

ont été proposées récemment (106), entre autres celle de Kögel et Steigmann (107), basée sur la théorie d'hydrogénation et de déshydrogénation de Wieland (108). Celle-ci cependant ne semble pas étayée par des preuves suffisantes.

Dans l'étude de la sensibilité photographique, nous n'avons abordé jusqu'ici que les problèmes fondamentaux. Divers autres phénomènes s'y rattachent intimement, tels que celui de la solarisation ou du renversement et ses variantes, de la sensibilisation et désensibilisation par les substances colorantes, etc. Ces phénomènes constituent autant de problèmes, et nos connaissances ne nous permettent pas encore de les classer convenablement. Même en ce qui concerne la sensibilisation par les colorants, dont l'importance est pourtant considérable, on ne possède que très peu de renseignements sur les relations éventuelles entre la constitution et l'effet sensibilisant, et l'on est toujours dans l'incertitude au sujet du mécanisme de la sensibilisation (109). Pour que la sensibilisation se produise, il paraît nécessaire que la matière colorante soit adsorbée par la couche superficielle du grain de l'halogénure d'argent. Mais il ne faut pas en conclure que tout colorant adsorbé élève la sensibilité de l'émulsion. D'autre part, l'émulsion devient sensible à des longueurs d'onde correspondant approximativement aux bandes d'absorption de la matière colorante, le maximum de sensibilité se trouvant toutefois légèrement déplacé vers l'extrémité rouge du spectre, comparativement à la position de la bande d'absorption. Comme l'adsorption du colorant par l'halogénure d'argent est accompagnée d'un changement de couleur résultant, d'après Fajans (110), d'une distorsion des orbites électroniques de l'anion ou du cation du colorant, on a là peut-être un des facteurs produisant le déplacement.

Les matières colorantes sensibilisantes sont essentiellement instables; elles captent facilement l'halogène ou bien elles sont oxydées indirectement. Dans une discussion sur les colorants sensibilisateurs, à la « Royal Photographic Society », Renwick (111), a attiré l'attention sur quelques expériences effectuées aux laboratoires de la « Ilford Company », relatives au blanchissement sous l'action de la lumière des colorants de l'isocyanine. Si l'on plonge dans une solution d'un de ces colorants une plaque recouverte de gélatine pure et si on l'expose ensuite à la lumière, elle ne

blanchit que lentement, tandis qu'une plaque au gélatino-bromure d'argent, traitée de la même façon, blanchit avec une rapidité étonnante, en deux ou trois secondes, même à la lumière du jour très affaiblie par diffusion. Plus récemment, Bloch (112), travaillant dans le même laboratoire, a attiré l'attention sur la facilité remarquable avec laquelle les colorants de l'isocyanine captent le brome (113). Il y a, semble-t-il, quelque relation entre l'action des colorants comme récepteurs d'halogène et leurs propriétés sensibilisatrices, l'effet qu'ils produisent étant très marqué à cause de leur forte adsorption par le grain.

L'image latente se manifeste par le processus du développement. Nous ne pouvons donner à ce sujet que quelques indications sommaires. La question est très complexe et elle a été traitée d'une façon complète dans une monographie de Nietz (114). Dans les conditions ordinaires, le bromure d'argent, précipité d'une solution aqueuse à l'abri des radiations actives, est immédiatement réduit par un développateur photographique dissous, c'est-à-dire qu'il se produit un voile. Divers observateurs (115) ont pourtant montré que l'halogénure d'argent peut être déposé d'une solution aqueuse sur une plaque de verre, de façon à former une pellicule fournissant une image après exposition et développement. Il semble donc que dans certaines conditions l'halogénure d'argent n'est pas réduit par le développateur.

Si l'on se rappelle combien il est difficile de préparer de l'oxyde d'argent exempt d'argent libre (49), à moins d'utiliser des réactifs ne contenant aucune trace de substances organiques, on doit considérer comme très probable que la réductibilité de l'halogénure d'argent pur est due, dans les conditions ordinaires, à la présence d'argent libre formé par l'action réductrice des matières organiques présentes, cet argent agissant ensuite comme germe de réduction (de développement). On peut en déduire que si l'on prépare du chlorure ou du bromure d'argent à la lumière inactive et en l'absence de substances organiques, il ne sera pas réduit par un développateur.

Répondant à une question posée par l'auteur, le professeur Brereton Baker a dit avoir réalisé cette expérience, et il a indiqué de plus que le bromure d'argent ainsi préparé n'est pas réduit

par les développateurs alcalins (1). Le produit utilisé étant pur, il ne contenait pas de sulfure d'argent, de sorte que les noyaux provoquant le développement après l'exposition à la lumière ne pouvaient être, dans ce cas, autre chose que de l'argent.

Il convient encore de préciser le rôle joué par la gélatine dans le développement. La gélatine étant une substance organique, on doit s'attendre à ce que tous les grains d'une émulsion contiennent un peu d'argent réduit, plus ou moins protégé par la substance des grains. Cela est mis en évidence par la diminution de la sensibilité après le traitement à l'acide chromique. Comme l'émulsion non exposée n'est pas développable, cet argent (ou l'argent mélangé à du sulfure d'argent) n'est pas en quantité suffisante pour former des noyaux. Mais cette conclusion n'explique pas tous les effets de la gélatine, par exemple celui de ralentir la réduction de l'halogénure d'argent.

On admet généralement que le mécanisme de l'action du développateur est celui indiqué par Ostwald (116) et par Schaum et Braun (117). L'halogénure d'argent se dissout en très petite quantité et la partie dissoute est réduite par le développateur. L'argent qui en résulte se dépose ensuite sur les noyaux d'argent, et une nouvelle quantité d'halogénure se dissout pour remplacer la partie réduite. Une explication de l'effet retardateur exercé sur ce processus par la gélatine a été indiquée par Reinders et mise au point par Lüppo-Cramer (118). Marc (119) a montré, d'autre part, que les colloïdes, y compris les colorants, diminuent très sensiblement la vitesse de cristallisation d'une solution sursaturée. Lors de la réduction par la gélatine du bromure d'argent dissous, le métal libéré en premier lieu reste en solution ou à l'état d'amicrons. Si le grain contient des noyaux d'argent de dimensions suffisantes, comme c'est le cas des grains exposés, l'argent réduit existant en solution peut se déposer sur les noyaux, ce qui aboutit à la formation de l'image. Mais la vitesse de dépôt sera considérablement diminuée par la gélatine, c'est-à-dire que la vitesse apparente de réduction du bromure d'argent, mesurée

(1) Cette expérience n'a pas été publiée, mais le professeur Baker a autorisé l'auteur à la mentionner.

par le dépôt du métal, sera beaucoup plus faible que dans le cas du bromure pur (sans gélatine).

Il est à remarquer cependant que cette explication ne tient pas compte des grains inexposés, dont les dimensions paraissent inchangées. En effet, on ne voit *a priori* aucune raison s'opposant à ce que ces grains se dissolvent de la même façon que les grains exposés, même si la gélatine diminue la vitesse de dissolution. On devrait donc s'attendre à ce que les grains inexposés disparaissent au cours du développement, en même temps que se poursuit la réduction des grains exposés, car le développateur ne peut distinguer entre le bromure d'argent provenant de ces deux espèces de grains. Cette difficulté peut être surmontée, semble-t-il, en admettant avec Abegg (120) que l'argent formé en premier lieu reste en solution sursaturée au voisinage des grains inexposés, et qu'il tend par conséquent à produire un effet inverse et d'arrêter la réduction. Ainsi, le grain se dissoudrait en donnant une solution saturée d'halogénure d'argent, et cette solution ne pourrait subir de réduction qu'après s'être éloignée du grain par diffusion. Si la diffusion est lente par rapport à la vitesse de réduction du grain exposé, on comprend que les grains non exposés puissent rester pratiquement inchangés pendant le temps nécessaire au développement complet.

Slater Price (118) a attiré l'attention sur le fait qu'un mécanisme de ce genre doit être favorisé par l'action protectrice de la gélatine, car celle-ci empêche l'agglomération des amicrons en particules assez grandes pour agir comme noyaux. Cette action protectrice serait localisée autour du grain, puisque les amicrons, comme étant de nature colloïdale, ne diffusent que lentement et se trouvent englobés dans la gélatine. Quant aux courants de convection, comme il en existe dans le développateur au-dessus de la plaque, ils ne peuvent avoir qu'une très faible influence. Les noyaux pourront toutefois se former après un certain temps, de sorte qu'il y aura dépôt d'argent et formation d'un voile général. Cela se produit, en effet, comme on sait, sous l'action prolongée du développateur. L'action protectrice exercée par la gélatine sur les amicrons et la localisation de ces derniers au voisinage du grain, doivent favoriser la sursaturation par rapport à l'argent, avant le dépôt. On peut ainsi réfuter l'objection de Volmer (121)

relative à la nécessité d'admettre une forte sursaturation. L'explication qui vient d'être proposée peut être considérée comme une extension de la théorie de Mees et Sheppard (122), d'après laquelle le rôle de la gélatine est d'agir comme un filtre par rapport aux noyaux.

Bibliographie.

1. Sheppard et Trivelli, *The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions*, 1921, p. 33-39. *Voir* également :
   Sheppard et Lambert, *Colloid Symposium Monograph*, 4, 1926, p. 281.
2. Sheppard et Elliott, *J. Ind. Eng. Chem.*, 13, 1921, p. 699; *Brit. J. Phot.*, 69, 1922, p. 678.
3. Lottermoser et Rothe, *Z. phys. Chem.*, 62, 1908, p. 359.
4. Luppo-Cramer, *Kolloid Chemie und Photographie*, 1re édition, p. 63-68.
5. Bellach, *Structur der photographischen Negative*.
6. Wilsey, *Phil. Mag.*, 42, 1921, p. 262; 46, 1923, p. 487.
7. Wilsey, *J. Franklin Inst.*, 200, 1926, p. 739.
8. Huse et Meulendyke, *Phot. J.*, 66, 1926, p. 306.
9. Trivelli, *Rec. Trav. Chim.*, 42, 1923, p. 714.
10. *Cf.* Eder, *Photochemie*, 1906, p. 201 et suiv. *Voir* aussi :
    Schwarz et Stock, *Ber.*, 54, 1921, p. 2111; *Z. anorg. Ch.*, 129, 1923, p. 41.
    Schwarz et Gross, *Ibid.*, 133, 1924, p. 389.
    Hartung, *J. Chem. Soc.*, 121, 1922, p. 682; 125, 1924, p. 2198; 127, 1925, p. 2699; 1926, p. 1349.
11. Bancroft, *J. Phys. Ch.*, nombreux Mémoires entre 1908 et 1913; *Trans. Farad Soc.*, 19, 1923, p. 243.
12. Lüppo-Cramer, *Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie*, 1902; *Photographische Probleme*, 1907; *Das latente Bild*, 1911; *Kolloid Chemie und Photographie*, 1908 et 1921; *Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren*, 1927.
13. Lorenz et Eitel, *Pyrosole*, Chap. V et VI.
14. Les Mémoires de Carey Lea ont été réunis par Lüppo-Cramer et publiés sous le titre : *Kolloides Silber und die Photohaloide*.
15. Guntz, *C. R.*, 110, 1890, p. 1337; 112, 1891, p. 861, 1212; 113, 1891, p. 72.
16. Wöhler, *Z. anorg. Ch.*, 61, 1909, p. 54; 78, 1912, p. 239.
17. *Cf.* Vanino et Sachs, *Z. anal. Ch.*, 50, 1911, p. 623; 53, 1914, p. 154.
18. Luther, *Z. phys. Ch.*, 30, 1899, p. 628.
19. Heyer, *Inaug. Diss.*, Leipzig, 1902.

Baur, *Z. phys. Ch.*, 43, 1903, p. 613; 77, 1911, p. 58; *Eder's Jahrb.*, 1904, p. 609.
Weisz, *Z. phys. Ch.*, 54, 1906, p. 305.
Sichling, *Ibid.*, 77, 1911, p. 1.
Reinders, *Ibid.*, 77, 1911, p. 213, 356, 677; *Koll. Z.*, 9, 1911, p. 10.
Lorenz et Eitel, *Z. anorg. Ch.*, 91, 1915, p. 57.
Lorenz et Hiege, *Ibid.*, 92, 1915, p. 27.

20. Lüppo-Cramer, *voir* n° 4, p. 74-76.
21. Renders, *Voir* n° 19.
22. Eder, *Sitzb. d. K. Ak. d. Wiss. Wien*, déc. 1885.
Bellach, *Struktur der photographischen Negative*, p. 34.
Hodgson, *J. Franklin Inst.*, 184, 1917, p. 705; *Brit. J. Phot.*, 64, 1917, p. 532.
Sheppard et Trivelli, *The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions*, p. 125.
23. Koch et Vogler, *Ann. d. Phys.* (4e série), 77, 1925, p. 495. *Cf.* également Tchibissof, *Sci. Ind. Phot. Mém.*, 6, 1926, p. 45.
24. Schaum et Feick, *Z. Wiss. Phot.*, 23, 1925, p. 389.
25. Waterhouse, *Phot. J.*, 24, 1900, p. 156.
26. Fajans, *Z. Elektroch.*, 28, 1922, p. 499.
Fajans et Frankenburger, *Z. phys. Ch.*, 105, 1923, p. 255.
Frankenburger, *Ibid.*, p. 273.
27. Paneth, *Phys. Z.*, 15, 1914, p. 924.
Horovitz et Paneth, *Z. phys. Ch.*, 89, 1915, p. 513; *Wien Ber.*, 123, II *a*, 1914, p. 1819.
28. Fajans et Steiner, *Z. phys. Ch.*, 123, 1927, p. 307.
29. Eder, *Phot. Korr.*, 1909, p. 277 et 346.
Wightman, Trivelli et Sheppard, *Phot. J.*, 67, 1927, p. 500.
30. *Cf.* Lüppo-Cramer, *Phot. Ind.*, 1924, p. 982.
31. Fajans, *Naturwiss.*, 11, 1923, p. 165; *Z. f. Kristallogr.*, 61, 1925, p. 18.
Fajans et Joos, *Phys. Z.*, 23, 1923, p. 1.
Born et Heisenberg, *Ibid.*, 23, 1924, p. 388.
Gudden et Pohl, *Ibid.*, 16, 1923, p. 42.
32. Eder's Handbuch, *Photographie mit Bromsilber und Chlorsilber-Gelatine*, 3e Partie, 1903.
33. Lüppo-Cramer, *Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren*, 1927.
34. Mees et Sheppard, *The Theory of Photographic Processes and Methods* 1907.
35. *Photographic Researches of Hurter and Driffield* (*Memorial Volume*) 1920.
36. Sheppard, *The Theory of Photographic Processes and Methods*, p. 103-208, dans *Photography as a Scientific Impelement* (*A Collective Work*) 1923
37. Joly, *Brit. J. Phot.*, 52, 1905, p. 551.
38. Allen, *Photoelectricity*, 2e édition, 1925.

39. Toy, Edgerton et Vick, *Phil. Mag.*, 3, 1927, p. 482.
Cf. Toy, *Nature*, 120, 1927, p. 441.
40. Guthrie, *voir* n° 36, p. 118.
41. Abegg, *Wied. Ann.*, 62, 1897, p. 425; *Phot. Korr.*, 1899, p. 276; *Arch. Wiss. Phot.*, 1, 1899, p. 268.
42. Luther, *Z. phys. Ch.*, 30, 1899, p. 628.
43. Svedberg, *Koll. Z.*, 6, 1910, p. 238.
44. Lüppo-Cramer, *Koll. Z.*, 7, 1910, p. 99; *Phot. Korr.*, 1910, p. 337.
45. Eder, *voir* n° 32, p. 141.
46. Toy, *Nature*, 120, 1927, p. 441.
47. Trivelli, *J. Frankl. Inst.*, 204, 1927, p. 649.
48. *Cf.* Guebhard, *Allgem. photogr. Zg.*, 1898, p. 101.
49. Riley et Brereton Baker, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2510.
50. Weigert et Lühr, *Die Naturwiss.*, 15, n° 38, 1927.
51. *Cf.* Clark, *Brit. J. Phot.*, 74, 1927, p. 121, 227, 243.
52. Ostwald, *Z. phys. Ch.*, 22, 1897, p. 289.
53. *Cf.* Zsigmondy, *Kolloid Chemie*, 3e édition, p. 148.
Zsigmondy et Hückel, *Z. ph. Ch.*, 116, 1925, p. 291.
Zakowski, *Koll. Chem. Beihefte*, 23, 1926, p. 117.
54. Clark, *Science Progress*, oct. 1924, p. 271.
55. Bullock (*Brit. J. Phot.*, 74, 1927, p. 737) admet que cette dimension limite concerne seulement les particules animées du mouvement brownien. Les noyaux de développement occupent dans les grains des positions fixes et peuvent dès lors agir même si leurs dimensions sont plus petites.
56. Eggert et Noddack, *Sitzungsb. Preuss. Akad. Wiss.*, Berlin, 1921, p. 631.
57. *Cf.* Thiessen, dans *Pyrosole* de Lorenz et Eitel, p. 218.
58. Renwick, *J. Soc. Chem. Ind.*, 39, 1920, p. 156 T. On trouvera dans cet article une excellente revue bibliographique relative à l'image latente.
59. Spear, Jones, Neave et Shlager, *J. Am. Ch. Soc.*, 43, 1921, p. 1385. — Ganguly et Dhar, *Koll. Z.*, 31, 1922, p. 16.
60. Lorenz et Hiege, *Z. anorg. Ch.*, 92, 1915, p. 27.
61. Chapman Jones, *Phot. J.*, 51, 1911, p. 159.
62. Hodgson, *J. Frankl. Inst.*, 184, 1917, p. 705; *Brit. J. Phot.*, 64, 1917, p. 532.
63. Svedberg, *Phot. J.*, 62, 1922, p. 310.
64. Toy, *Phil. Mag.*, 44, 1922, p. 352.
65. Toy, *Phil. Mag.*, 45, 1923, p. 715.
66. *Cf.* Mees, *J. Frankl. Inst.*, 195, 1923, p. 1; *Nature*, 112, 1923, p. 402.
67. Svedberg, *Phot. J.*, 62, 1922, p. 186.
68. Silberstein, *Phil. Mag.*, 44, 1922, p. 257.
69. Trivelli et Righter, *Phil. Mag.*, 44, 1922, p. 252.
70. Silberstein, *Phil. Mag.*, 44, 1922, p. 956.
71. Toy et Edgerton, *Phil. Mag.*, 48, 1924, p. 947.
72. *Cf.* Toy, *Brit. J. Phot.*, 73, 1926, p. 295.

73. *Cf.* Bancroft, *J. Phys. Ch.*, 14, 1910, p. 294.
Perley, *Ibid.*, p. 689.
74. Clark, *Brit. J. Phot.*, 69, 1922, p. 462.
75. *Cf.* cependant Lüppo-Cramer, *Phot. Ind.*, 1923, p. 456 et 1007.
Sheppard, Trivelli et Wightman, *J. Frankl. Inst.*, 198, 1924, p. 629.
76. Leszinski, *Z. wiss. Phot.*, 24, 1926, p. 261.
77. Eggert et Reitstötter, *Koll. Z.*, 36, 1925, p. 298 (*Zsigmondy Festschrift*).
78. Slater Price, *J. Roy. Soc. Arts*, 72, 1924, p. 725, 737, 753.
79. Trivelli, *J. Frankl. Inst.*, 204, 1927, p. 663.
80. Clark, *Phot. J.*, 63, 1923, p. 230; 64, 1924, p. 91, 363; *Brit. J. Phot.*, 70, 1923, p. 717; 72, 1925, p. 155; *Trans. Farad. Soc.*, 19, 1923, p. 309.
Cf. Slater Price, *Phot. J.*, 65, 1925, p. 298.
81. Clark, *Brit. J. Phot.*, 70, 1923, p. 717; *Phot. J.*, 64, 1924, p. 363.
82. Sheppard, *Phot. J.*, 65, 1925, p. 380.
83. Sheppard, Elliot et Sweet, *Trans. Farad. Soc.*, 19, 1923, p. 261.
84. Abegg et Immerwahr, *Monatsh. f. Chem.*, 22, 1901, p. 88.
85. Vogel, *Photochimie*, 5e édition, 1906, p. 172.
86. Lüppo-Cramer, *voir* n° 33, p. 421-423.
87. Wightman, *The American Annual of Photography*, 1927, p. 37.
88. Sheppard, Trivelli et Loveland, *J. Frankl. Inst.*, 200, 1925, p. 51.
89. Lüppo-Cramer, *Phot. Korr.*, 1915, p. 106.
Sheppard, *Phot. J.*, 65, 1925, p. 385.
90. Sheppard, *Colloid Symposium Monograph*, 3, 1925, p. 76; *Phot. J.*, 65, 1925, p. 380; 66, 1926, p. 505; *Brit. J. Phot.*, 73, 1926, p. 33.
91. Hickman, *Phot. J.*, 67, 1927, p. 34.
92. Lambert et Wightman, *J. Phys. Ch.*, 31, 1927, p. 1249.
93. Slater Price, *Phot. J.*, 67, 1927, p. 40.
94. Luther, *Phot. Ind.*, 1927, p. 494.
95. Bürki, *Helv. Chim. Acta*, 10, 1927, p. 782.
96. *Cf.* Slater Price et Glassett, *Phot. J.*, 67, 1927, p. 329.
97. Rawling et Glassett, *Phot. J.*, 66, 1926, p. 495.
98. Rawling, *Phot. J.*, 67, 1927, p. 42.
99. Lüppo-Cramer, *voir* n° 33, p. 29.
100. Clark, *Brit. J. Phot.*, 74, 1927, p. 121.
Wightman et Quirk, *Phot. Ind.*, 1927, p. 997 et 1020.
Bullock, *Brit. J. Phot.*, 74, 1927, p. 590.
101. Renwick, Baldsiefen et Sease, *Phot. J.*, 66, 1926, p. 163.
102. Sheppard, Wightman et Trivelli, *Trans. Farad. Soc.*, 19, 1923, p. 296.
103. Clark, *Phot. J.*, 64, 1924, p. 91.
104. Sheppard et Hudson, *Phot. J.*, 67, 1927, p. 331.
105. Schmidt, *Phot. Ind.*, 1925, p. 1192 et 1415.
Sheppard, *Ibid.*, 1925, p. 1414; 1926, p. 433
Liesegang, *Ibid.*, 1926, p. 458.

Lumière et Seyewetz, *Rev. franç. Phot.*, 6, 1925, p. 291; *Bull. Soc. franç. Phot.*, 6, 1925, p. 291, etc.

106. Schmidt, *Z. wiss. Phot.*, **23**, 1925, p. 201.
Kellner, *Ibid.*, **24**, 1926, p. 63.
Audubert, *C. R. Acad. Sc.*, **179**, 1924, p. 1046.
Henry, *Rev. franç. Phot.*, 6, 1925, p. 292.

107. Kögel et Steigmann, *Phot. Ind.*, 1925, p. 1141, 1169, 1387; 1926, p. 32, 355, 433; *Z. wiss. Phot.*, **24**, 1926, p. 63. *Cf.* aussi :
Schmidt, *Phot. Ind.*, 1926, p. 80, 101.
Sheppard, *Ibid.*, 1926, p. 301.
Steigmann, *Ibid.*, 1926, p. 43; *Phot. Korr.*, **62**, 1926, p. 9.

108. Wieland, *Ber.*, **45**, 1912, p. 484, 2606; **46**, 1913, p. 3327; **47**, 1914, p. 2085; **54**, 1921, p. 2353.

109. *Voir* n° 36, p. 124.

110. Fajans, *Z. Elektroch.*, **29**, 1923, p. 495; *Z. anorg. Ch.*, 137, p. 221.

111. Renwick, *Phot. J.*, **60**, 1920, p. 201.

112. Bloch, *Streatfeild Memorial Lecture*, 18 nov. 1927.

113. *Voir* n° 33, p. 693.

114. Nietz, *Theory of Development*, Eastman Kodak C°, 1922.

115. Luther, *Z. Phys. Ch.*, 30, 1899, p. 628.
Schaum et Braun, *Z. wiss. Phot.*, **1**, 1903, p. 377.
Weisz, *Z. phys. Ch.*, 54, 1906, p. 305.

116. Ostwald, *Lehrb. d. allgem. Chemie*, t. II, 1893, p. 1078.

117. Schaum et Braun, *Phot. Mitt.*, 39, 1902, p. 229; *Eder's Jahrb.*, 1902, p. 478.

118. Lüppo-Cramer, *Kolloid Chemie und Photographie*, 2e éd., p. 21 et 61. *Cf. aussi* Slater Price, *Phot. J.*, 65, 1925, p. 94.

119. Marc, *Z. phys. Chemie*, 68, 1909, p. 104; **73**, 1910, p. 685; **79**, 1912, p. 71.

120. Abegg, *Archiv. wiss. Phot.*, 1, 1899, p. 139; *Eder's Jahrb.*, 1904, p. 65.

121. Volmer, *Z. wiss. Phot.*, **20**, 1921, p. 189.

122. Mees et Sheppard, *voir* n°s 34, p. 207, et 36, p. 134.

British Photographic Research Association,
30, Russell square, Londres, W. C. I.

le 2 janvier 1928.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. SLATER PRICE.

M. Slater Price. — Avant la discussion de mon Rapport, je tiens à attirer l'attention sur les travaux de Hettich [1] prouvant l'existence du sous-fluorure d'argent Ag_2F. Je n'ai eu connaissance de ces travaux qu'après avoir rédigé mon Rapport.

M. Jaeger. — Aux pages 195 à 197 de son Rapport, M. Slater Price a passé en revue les conceptions modernes relatives à la nature des photohalogénures. Une de ces conceptions consiste à les considérer comme « des solutions colloïdales d'argent réparties dans l'excès d'halogénure d'argent ». Mais il se présente alors une difficulté sur laquelle je voudrais attirer l'attention du Conseil. En effet, les halogénures d'argent, le chlorure comme le bromure, sont indubitablement *cristallisés* : ils appartiennent au système cubique, et les cristaux sont du type du sel gemme, avec une constante réticulaire de 5,5 à 5,8 unités angström.

Or, si l'argent métallique se trouve à l'état colloïdal, il peut tout au plus se répartir d'une façon statistiquement uniforme dans les cristaux du chlorure. Mais cela est en contradiction avec les investigations par les rayons X, car les spectrogrammes n'indiquent pas d'anneaux comme dans les liquides, mais bien une série d'images de diffraction correspondant à une répartition spéciale de l'argent dans un réseau cubique.

D'autre part, il ne peut s'agir d'une solution solide de l'argent dans l'halogénure. En effet, la constante réticulaire de l'argent est de 4 unités angström, pas moins de 30 pour 100 plus faible que celle des halogénures, et il est fort invraisemblable que des réseaux de dimensions aussi différentes puissent s'interpénétrer facilement pour donner des solutions solides dans le sens habituel de ce terme. De plus, dans les expériences de Koch et Vogler

---

[1] *Z. anorg. Ch.*, 167, 1927, p. 67. *Cf.* aussi Brody et Millner, *Ibid.*, 168, 1928, p. 349.

citées par M. Slater Price, les bandes dues à l'argent se superposaient à celles dues au bromure d'argent, tandis qu'en cas de cristaux mixtes on devrait trouver un seul spectrogramme, intermédiaire entre ceux des deux composants.

Ces remarques m'amènent à demander à M. Slater Price s'il peut nous donner une image plus précise des photohalogénures et quelles sont ses vues personnelles à ce sujet.

Des objections analogues aux précédentes peuvent être formulées relativement aux résultats de M. Wilsey (p. 194 du Rapport) concernant les séries de cristaux mixtes du bromure et de l'iodure d'argent. L'iodure précipité d'une solution argentique est hexagonal, mais contient toujours une certaine quantité d'iodure cubique métastable. Il est certain que ce dernier n'est pas identique à la forme cubique du sel stable aux températures plus élevées. Il y a donc, en plus de la forme hexagonale, encore au moins *deux* modifications différentes de l'iodure, d'où il résulte que les relations des diverses séries de cristaux mixtes formées par l'iodure et le bromure d'argent doivent être beaucoup plus compliquées que ne l'indique M. Wilsey. Je crois par conséquent que les conclusions que l'on a tiré des résultats de ce savant ne doivent être acceptées qu'avec beaucoup de réserve.

Qu'il me soit permis de faire encore une dernière remarque. A la page 197, en parlant des recherches de MM. Koch et Vogler que je viens de rappeler, M. Slater Price dit que l'action des rayons X eux-mêmes ne peut amener aucune confusion dans l'interprétation des expériences, car ces rayons ne produisent aucun effet photographique même après 8 heures d'exposition. Je voudrais demander à M. Slater Price si cela est bien possible. Si l'on se rappelle que la pellicule photographique est le moyen d'étude par excellence des effets des rayons de Röntgen, on est amené à douter de cette affirmation.

M. Slater Price. — Je répondrai d'abord à la dernière question du professeur Jaeger. Je puis dire qu'il a été confirmé en Angleterre que l'exposition prolongée aux rayons X d'une plaque au bromure d'argent ne produit *aucun effet visible*. Dans les conditions ordinaires, les plaques pour rayons X sont développées après exposition, et il faut distinguer entre l'effet visible et l'effet

latent développable. Koch et Vogler ont utilisé seulement l'effet visible.

En ce qui concerne la structure des divers halogénures et photohalogénures, les détails donnés dans le Rapport sont apparemment incomplets. Je remercie le professeur Jaeger d'avoir attiré l'attention sur ce point.

Je ne suis pas tout à fait au courant des applications des rayons X à l'étude de la structure des cristaux, de sorte qu'il m'est difficile de répondre en détail aux critiques de M. Jaeger. Je crois toutefois que Koch et Vogler ont étudié d'une part les spectrogrammes X de l'argent obtenu par exposition, développement et fixation d'une plaque sèche, et d'autre part les spectrogrammes X du bromure d'argent d'une plaque sèche ayant été exposée à la lumière de façon à donner une image visible très nette. Ils ont trouvé, dans ces conditions, que le spectre X de l'argent se superpose à celui du bromure d'argent. Cela semble indiquer clairement que le photobromure contient de l'argent libre, et l'on admet généralement, avec Reinders, que le métal est réparti dans le bromure d'argent à l'état de particules colloïdales. Des particules de ce genre sont nettement cristallines, comme cela résulte de l'examen aux rayons X des solutions colloïdales d'or.

M. Padoa. — Lorsqu'on expose une plaque photographique à l'action de très courtes longueurs d'onde, auxquelles elle n'est pas sensible, on constate une sensibilisation lors d'une deuxième exposition à des radiations du spectre visible.

Je voudrais demander à M. Slater Price s'il faut attribuer cette sensibilisation à la formation de germes d'argent lors de la première exposition, ou bien plutôt à un déplacement d'un électron de l'ion brome vers l'ion argent, c'est-à-dire à une déformation des orbites électroniques.

M. Slater Price. — D'après la théorie de Fajans, les radiations de grande fréquence produisent le transfert d'un électron de l'ion Br^- à l'ion Ag^+. Tout ce que l'on peut dire actuellement, c'est que l'argent ainsi produit agit en quelque sorte comme un catalyseur lors de l'exposition à des rayons de longueurs d'onde

plus grandes. Cela est bien d'accord avec les expériences d'Eder, d'après lesquelles l'argent colloïdal se comporte comme un agent panchromatique.

M. Dony-Hénault. — Nous devons nous réjouir de ce que la « British Photographical Research Association » ait donné le bel exemple de consacrer des ressources sérieuses à l'étude systématique des phénomènes de la sensibilité photographique, car, abstraction faite des applications si importantes de la photographie, on peut s'attendre à voir bénéficier de ces recherches systématiques les connaissances physiques et chimiques générales.

L'excellent Rapport de M. Slater Price mentionne une littérature de 122 articles, et c'est assez dire que n'ayant plus consacré d'expériences personnelles à ce sujet depuis bien assez d'années, nous n'avons aucunement l'intention d'apporter une solution toute faite à des difficultés expérimentales si grandes. Cependant, M. Slater Price mentionne dans son Rapport l'action particulière, et jusqu'à un certain point analogue dans ses résultats à celle de la lumière, de certaines substances chimiques, par exemple de l'arsénite de soude. C'est peut-être intentionnellement qu'il n'a pas signalé en même temps l'action du peroxyde d'hydrogène sur la couche de gélatine sensible ? Cependant, cette action, signalée tout d'abord par le chimiste anglais Russell, est des plus remarquables, au point que certains auteurs, M. Graetz par exemple, ont cru devoir admettre, bien à tort du reste, l'existence d'une radioactivité spéciale de l'eau oxygénée. En effet, si l'on expose *à distance* une plaque photographique sensible à l'action d'une solution très étendue (10^{-6}) d'eau oxygénée, en interposant un diaphragme métallique percé d'un orifice de profil déterminé, et si l'on développe la plaque même après un temps très court, on voit apparaître une tache noire ayant le profil de l'ouverture du diaphragme. Les quantités d'eau oxygénée qui peuvent être apportées sur la plaque dans certaines conditions d'expérience sont extraordinairement faibles et en dehors des limites accessibles à l'analyse chimique. Nous avons déterminé directement (1905) par la méthode dynamique les quantités de vapeurs entraînées par un courant de gaz inerte barbotant dans des solutions diluées d'eau oxygénée; nous devons renvoyer

pour les détails au Mémoire relatif à ce sujet (1). Un des arguments qui ont prouvé l'inexistence des radiations, c'est que l'image photographique ne donne les vraies dimensions de l'ouverture du diaphragme que si l'intervalle de pose au développement est assez court. Dans le cas contraire, l'image est agrandie et ses dimensions augmentent avec la durée de pose. Il s'agit d'une diffusion dans la gélatine, et une bandelette de gélatine vierge soumise aux vapeurs d'eau oxygénée peut, à son tour, agir par contact sur la plaque photographique. Au surplus, selon les conditions de durée de pose, de concentration de l'eau oxygénée, etc., l'image photographique peut subir une solarisation (renversement) comme dans le cas de l'action de la lumière. On doit donc conclure que l'action des vapeurs très diluées d'eau oxygénée sur la gélatine sensible reproduit à beaucoup d'égards les effets de la lumière, à l'intensité près (2). Or, si l'on peut considérer comme certain qu'une substance telle que l'arsénite de soude n'intervient pas dans la production de l'image latente, peut-on affirmer avec la même certitude que le peroxyde d'hydrogène n'y joue aucun rôle ? Il nous semble que non, et qu'au contraire il est presque certain *qu'au contact de la gélatine et de l'haloïde*, les radiations peuvent engendrer des traces d'eau oxygénée plus minimes encore que celles qui agissent dans le phénomène de Russell, puisque dans certaines atmosphères gazeuses, même en l'absence de toute matière organique, du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone se forment sous l'action des radiations.

Dès lors, sans affirmer le moins du monde que le peroxyde d'hydrogène joue un rôle dominant dans la création de l'image latente, il paraît tout de même désirable d'examiner de très près la possibilité de son intervention. Le Rapport de M. Slater Price nous paraît conduire, en effet, à la double conclusion générale que l'image visible n'est que le renforcement de l'image latente, par accroissement des grains métalliques, et que, d'autre part, la portion réellement sensible de la plaque, quelle que soit la

(1) *Voir* plus loin les indications bibliographiques.

(2) L'image produite par le peroxyde d'hydrogène est donc une image latente déformable dans les conditions de concentration de nos expériences. Mais on peut supposer qu'une partie seulement de l'eau oxygénée agissante se fixait dans la couche sensible, le reste conservant la faculté de diffusion.

théorie adoptée, n'est en fait qu'une très faible fraction de la masse totale constituant la couche sensible.

L'eau oxygénée en solution aqueuse s'obtient couramment à l'état de pureté parfaite et peut être dosée avec une extrême précision. Il me paraît souhaitable que ses réactions avec les haloïdes et la gélatine soient examinées avec des moyens plus sérieux que ceux qui ont été mis en œuvre jusqu'à présent. Il y a dans le Rapport de M. Slater Price des coïncidences troublantes, car, qu'il s'agisse de sulfure ou d'hydroxyde d'argent comme substance d'amorce de la sensibilisation, l'action de l'eau oxygénée conduit dans les deux cas à l'argent métallique. De même, tout ce que dit M. Slater Price de l'action de l'acide nitrique, des persulfates et de l'acide chromique, cadre bien avec ce que l'on peut attendre de l'eau oxygénée. Sans doute, nous ne voulons préjuger en rien du mécanisme de l'action de traces infinitésimales de peroxyde d'hydrogène sur les quantités également minimes de germes sensibles de la plaque, et nous tenons à dire que nous négligeons complètement le problème de la décomposition des haloïdes d'argent en l'absence de gélatine. Nous souhaitons seulement que M. Slater Price accorde une partie de son attention à cette question (1).

M. Slater Price. — Des travaux sur l'action de l'eau oxygénée ont été poursuivis à la fois dans les laboratoires de la « British Photographic Research Association » et de la « Eastman Kodak C° ». Peu après la publication de la théorie de Fajans, j'ai suggéré au Dr Clark, travaillant dans nos laboratoires, que l'effet de l'eau oxygénée pourrait être dû à la formation de germes d'argent, résultant de l'action de l'eau oxygénée sur l'hydroxyde d'argent, formé par substitution des ions OH^- aux ions Br^- adsorbés. Cette hypothèse a été énoncée dans un des Mémoires de Clark (2).

(1) Indications bibliographiques :

Russel, *Proc. Roy. Soc.*, 64, 1889, p. 409.

Graetz, *Ph. Z.*, 4, 1902, p. 160, et 5, 1903, p. 271.

O. Dony-Hénault, *Bul. Soc. Ch. Belg.*, 17, 1903, p. 10; *Ph. Z.*, 4, 1902, p. 416.

O. et Alice Dony-Hénault, *Congrès de Chimie de Liège*, 1905.

Precht et Odsuki, *Drude's Ann. d. Phys.*, n° 5, 1905.

(2) Clark, *Brit. J. Phot.*, 40, 1923, p. 763.

Les recherches ultérieures poursuivies dans nos laboratoires ne semblent pas avoir confirmé cette théorie. Les travailleurs des laboratoires Kodak ont suggéré, comme l'avait fait Graetz, que l'action de l'eau oxygénée pourrait être un effet de luminescence provoquée par la décomposition du peroxyde. Mais Clark [1] a montré que l'accélération de cette décomposition par l'addition d'un ferment n'augmente pas l'effet produit sur la plaque photographique.

La difficulté principale qui se présente lorsqu'on aborde un problème de ce genre, c'est la nécessité d'éviter les actions parasites, car la plaque photographique est sensible à n'importe quelles substances étrangères. Les suggestions de M. Dony-Hénault sont extrêmement intéressantes et seront certainement prises en considération dans les recherches ultérieures.

M. Jaeger. — Certains métaux oxydables, séparés de la plaque par un papier noir, produisent des effets analogues à ceux de l'eau oxygénée.

M. Slater Price. — Les effets dont il s'agit sont classés d'habitude en Angleterre sous le nom de « photechic effects ». Ils ont été passés en revue par Clark dans *Science Progress*, et plus récemment par un autre auteur dans *Chemical Review*.

M. Padoa. — Le phénomène signalé par M. Dony-Hénault est bien dû à l'action chimique de l'eau oxygénée. Il subsiste, en effet, lorsqu'on interpose un papier à filtrer entre la plaque et l'eau oxygénée, mais si l'on recouvre le papier d'une trace de bioxyde de manganèse ou de noir de platine — substances qui décomposent le peroxyde d'hydrogène — on n'observe plus aucun effet.

M. Slater Price. — Il est intéressant de remarquer, en relation avec les observations de M. Dony-Hénault, que l'une des méthodes utilisées pour empêcher le halo de la plaque photographique,

---

[1] Clark, *Phot. J.*, 66, 1926, p. 78.

consiste à interposer une couche de bioxyde de manganèse entre le verre et l'émulsion. Cela n'affecte pas la sensibilité de l'émulsion, et il est certain que l'on détruit par ce procédé toute trace d'eau oxygénée, car la plaque est généralement conservée un certain temps avant l'exposition.

M. Swarts. — Dans son Rapport, M. Slater Price nous a exposé les recherches de Fajans relatives au mécanisme de la décomposition photochimique du bromure d'argent en solution alcaline. Le fait qu'il n'y a pas libération de brome amène Fajans à conclure que dans le bromure d'argent bromé il se produit, en solution alcaline, une substitution des ions OH^- aux ions Br^-, avec transformation photochimique subséquente du bromure d'argent hydroxylé. L'ion OH^- céderait un électron à l'ion argent, et ce transfert serait plus facile que le transfert correspondant aux dépens d'un ion de brome.

Cette théorie des halogénures d'argent halogénés explique bien la sensibilité photochimique croissante à mesure que l'on passe du fluorure au chlorure et au bromure d'argent, ainsi que le rôle sensibilisateur des ions OH^-. Mais elle ne rend pas compte de l'insensibilité de Ag I, alors que dans l'iodure d'argent iodé le transfert de l'électron de I^- à Ag^+ devrait être le plus facile, le potentiel de décharge de l'ion I^- étant très inférieur à celui de l'ion Br^- et de l'ion OH^-. C'est ce qui expliquerait d'ailleurs un fait rappelé par M. Slater Price, notamment que la présence d'iodure d'argent en petite quantité augmente la sensibilité de l'émulsion, fait que l'on a interprété par un élargissement du réseau provoqué par l'iodure. Dès lors je ne vois aucune explication de l'anomalie que présente Ag I au point de vue photochimique dans la série des halogénures d'argent.

M. Slater Price. — La théorie de Fajans ne dit pas que les ions de brome forment des complexes avec le bromure d'argent, mais qu'ils sont adsorbés par les ions d'argent du réseau cristallin. L'iodure d'argent semble bien se comporter d'une façon anormale, et cela est peut-être à rapprocher des faits ayant conduit à admettre qu'il ne possède pas de réseau ionique comme le chlorure ou le bromure.

M. Chavanne. — Beaucoup de substances organiques s'oxydent spontanément au contact de l'oxygène (ou de l'air), sous l'influence de la lumière, en donnant des peroxydes. Je voudrais demander à M. Slater Price si l'on a essayé de préparer des plaques photographiques exemptes d'oxygène dans la mesure du possible.

M. Slater Price. — On n'a pas préparé jusqu'ici d'émulsions photographiques dans les conditions suggérées par M. Chavanne, et la technique expérimentale devra subir de grands perfectionnements avant que la chose devienne possible.

M. Berthoud. — Je me permettrai de poser quelques questions à M. Slater Price.

Tout d'abord, en ce qui concerne la sensibilisation de la plaque photographique par les matières colorantes organiques, M. Slater Price semble admettre qu'elles peuvent agir simplement comme accepteurs d'halogène. S'il en est ainsi, les colorants ne produisent pas en réalité une sensibilisation optique, puisqu'ils sont transformés chimiquement. Cela serait surprenant puisque plusieurs des sensibilisateurs de la plaque photographique, tels que l'éosine et l'érythrosine, agissent dans diverses réactions comme de véritables sensibilisateurs optiques.

Une autre question. En faveur de l'hypothèse que l'image latente est constituée par des germes d'argent libre, on trouve mentionné dans la bibliographie le fait qu'un léger frottement de la plaque photographique par un bâtonnet d'argent suffit pour l'impressionner, tandis qu'avec une baguette de verre on n'obtient pas le même effet. M. Slater Price voudrait-il nous dire ce qu'il faut en penser ?

M. Slater Price. — J'ai laissé volontairement de côté dans mon Rapport la question des sensibilisateurs, en me bornant seulement à quelques remarques. Le problème de la sensibilité ordinaire est déjà suffisamment compliqué et nos connaissances à ce sujet si peu avancées que je n'ai pas voulu aborder la question beaucoup plus complexe des sensibilisateurs. Mais je n'ai certainement pas voulu dire que les matières colorantes agissent simplement comme accepteurs d'halogène.

En ce qui concerne l'action de l'argent métallique employé de la façon indiquée par le professeur Berthoud, il s'agit peut-être d'un effet « photéchique ». Il se peut également que des particules d'argent détachées de la baguette, agissent comme noyaux de développement, comme c'est le cas de l'argent et de l'or colloïdaux.

THÉORIE THERMODYNAMIQUE

DE

QUELQUES ÉQUILIBRES

AU CONTACT DE

MEMBRANES SEMI-PERMÉABLES

PAR M. F.-G. DONNAN, F. R. S.

INTRODUCTION.

L'exemple classique d'équilibres de ce genre est le cas où un liquide pur, tel que l'eau, est séparé d'une solution dans le même liquide par une membrane perméable au solvant mais imperméable au corps dissous. Si nous caractérisons le solvant pur et la solution, respectivement par les indices 1 et 2, la condition d'équilibre est fournie par l'équation $\mu_1 = \mu_2$, où μ est ce que Willard Gibbs a dénommé le potentiel du solvant (rapporté à un gr. ou à une mol.-gr.). Comme on le sait, cette condition peut être remplie, si la pression hydrostatique sur la solution dépasse celle qui s'exerce sur le solvant d'une quantité déterminée, dépendant de la concentration de la solution et de la température. Cette surpression définit ce qu'on appelle la pression osmotique.

Jusqu'en ces toutes dernières années, c'était là le seul type d'équilibre au contact de membranes semi-perméables qui eût été étudié expérimentalement. Cependant, dès 1890, Wilhelm Ostwald (1) avait signalé qu'il doit se produire de curieux effets, électriques et autres, dans un système constitué par deux solutions d'électrolytes séparées par une membrane perméable à la plupart des ions, mais imperméable au moins à l'un d'entre eux. En 1911,

au cours de recherches sur la pression osmotique des solutions aqueuses de rouge congo, Donnan et Harris (2) ont remarqué que si l'on opère en présence de chlorure de sodium, celui-ci se répartit inégalement entre les solutions des deux côtés de la membrane. La concentration des ions chlore est en réalité plus grande dans la solution pure de chlorure de sodium que dans celle qui contient en même temps le rouge congo non-diffusible. La théorie générale des phénomènes de ce genre et un exposé de leur importance évidente en physiologie, ont été publiés par Donnan (3) en 1911. En 1924, le même auteur (4) a développé cette théorie de façon plus complète, en s'appuyant sur quelques résultats expérimentaux. Depuis la fin de la guerre, un grand nombre de travaux ont été effectués dans ce domaine, principalement par des physiologistes. La bibliographie donnée à la fin de ce Mémoire constitue une liste à peu près complète des recherches se rapportant à cette question.

Résumé de la théorie générale. — Lorsqu'une membrane sépare deux solutions aqueuses, A et B, contenant un électrolyte, qui peut diffuser librement à travers cette membrane, à l'équilibre, les ions de l'électrolyte auront la même concentration dans les deux solutions. L'égalité des concentrations sera généralement troublée si l'une des solutions (ou les deux) contient des ions ou des composants porteurs de charges électriques (des micelles par exemple) qui ne peuvent traverser la membrane de séparation. Cette distribution inégale des ions diffusibles entraînera des effets correspondants sur la pression osmotique, ainsi qu'une différence de potentiel électrique entre les deux solutions.

Ces équilibres ioniques, à travers une membrane semi-perméable, dépendent essentiellement du fait qu'il existe dans le système deux types de contrainte :

a. La non-diffusibilité de certains constituants électriquement chargés (ions simples, ions colloïdaux ou micelles portant des ions adsorbés);

b. La nécessité pour les ions diffusibles de traverser la membrane en quantités équivalentes.

Considérons, par exemple, le cas où la solution A contient

seulement NaCl, tandis que B contient à la fois NaCl et l'électrolyte colloïdal NaR dont l'anion (ou la micelle chargée négativement) R ne peut traverser la membrane. Nous supposerons cette dernière perméable aux molécules d'eau et aux ions Na^+ et Cl^-. Les deux conditions de contrainte sont ici :

a. La non-diffusibilité de R;

b. La nécessité pour les ions Na^+ et Cl^- de diffuser ensemble et en quantités équivalentes.

Prenons un autre exemple : soient A et B respectivement des solutions de NaR et de KR. Les deux conditions de contrainte sont alors :

a. La non-diffusibilité de R;

b. La diffusion simultanée des ions Na^+ et K^+ dans des *directions opposées*, mais en quantités équivalentes.

Les équations d'équilibre s'obtiennent en étudiant les transformations réversibles du système : le transport d'une des solutions vers l'autre :

1° De l'eau;

2° Des ions diffusibles en quantités équivalentes.

Aucune de ces transformations ne fait intervenir le transport d'électricité, et les équations obtenues ne contiendront donc aucun terme relatif au travail électrique. Ce terme apparaît toutefois si nous considérons le transport d'une seule des espèces d'ions diffusibles, et l'on obtient alors une expression de la différence de potentiel électrique entre les deux solutions.

A température et à pression constantes, l'équation de Gibbs

$$du = \mathrm{T}\,ds - p\,dv + \Sigma\mu\,dn,$$

où

u = énergie totale;
T = température absolue;
s = entropie;
p = pression;
v = volume;

μ = potentiel d'un composant;

n = nombre de molécules de ce composant, présent dans le système,

prend la forme

$$(\delta F)_{pT} = \Sigma \mu \, \delta n,$$

où F représente la quantité $(u - Ts + pv)$ généralement connue aujourd'hui sous le nom *d'énergie libre*, ou de *potentiel thermodynamique*. Nous pouvons l'écrire aussi

$$(\delta F)_{pT} = \Sigma \overline{F} \, \delta n,$$

où $\overline{F}$ est le potentiel moléculaire partiel du composant correspondant $\left(\overline{F} = \text{partial molar free energy}\right)$. A l'équilibre

$$(\delta F)_{pT} = 0,$$

et nous obtenons donc, dans le cas présent,

$$(\Sigma \mu \, \delta n)_A + (\Sigma \mu \, \delta n)_B = 0.$$

Nous devons appliquer cette équation à toutes les transformations réversibles qui peuvent se produire dans le système en équilibre. Le transport de l'eau donne l'équation

$$(1) \qquad (\mu_{H_2O})_A = (\mu_{H_2O})_B$$

qui régit l'équilibre de l'eau entre les deux solutions. Le transport des ions est régi (condition d'équivalence) par des équations du type

$$\left(\frac{\delta n_1}{\omega_1}\right)_A = \left(\frac{\delta n_2}{\omega_2}\right)_A,$$

où ω_1, ω_2 sont des constantes positives. Pour la phase B, nous aurions une série analogue d'équations, les quantités ω_1, ω_2, ω_3 étant prises négativement. L'équation qui détermine l'équilibre des ions entre les deux solutions est alors

$$(2) \qquad (\Sigma \omega \mu)_A = (\Sigma \omega \mu)_B.$$

Il peut exister une série d'équations du type (2), applicables aux divers cas d'échange ionique. Ainsi, dans l'exemple considéré

précédemment (*voir* p. 243), cette équation se ramène à

$$(\mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-})_A = (\mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-})_B.$$

Fait remarquable, l'équation (2) a été indiquée dès 1876 par Willard Gibbs (5), mais les équilibres ioniques qu'elle régit et leur théorie n'ont été découverts indépendamment par Donnan qu'en 1911. Nous pouvons introduire dans nos équations l'activité a définie par la relation

$$\mu = \overline{F} = F_0 + RT \ln a,$$

où F_0 est l'énergie libre du composant considéré dans un état choisi comme état de référence, à la même température.

L'équation (2) s'écrira

$$(3) \qquad (\Sigma \omega F_0 + RT \Sigma \ln a^\omega)_A = (\Sigma \omega F_0 + RT \Sigma \ln a^\omega)_B$$

et l'équation (1)

$$(4) \qquad (F_0 + RT \ln a_{H_2O})_A = (F_0 + RT \ln a_{H_2O})_B.$$

Si les états de référence sont choisis pour des pressions déterminées, identiques dans les phases A et B, nous aurons

$$(\Sigma \omega F_0)_A = (\Sigma \omega F_0)_B \qquad \text{et} \qquad (F_0)_A = (F_0)_B.$$

Les équations (3) et (4) se ramènent alors à

$$(5) \qquad (a_1^{\omega_1} a_2^{\omega_2} a_3^{\omega_3} \ldots)_A = (a_1^{\omega_1} a_2^{\omega_2} a_3^{\omega_3} \ldots)_B,$$

$$(6) \qquad (a_{H_2O})_A = (a_{H_2O})_B.$$

En général, dans les cas d'équilibres complets, les pressions en A et B seront différentes. Puisque les activités dépendent non seulement de la température et de la concentration, mais également de la pression, on ne pourra généralement pas négliger dans les équations (5) et (6) l'effet de la variation de pression sur l'activité d'un composant. Ceci est évident en ce qui concerne l'équation (6). L'équilibre de l'eau est dû, en effet, au fait que la variation de son activité causée par la présence de corps dissous, est compensée exactement par celle que provoque la différence de pression.

Appliquons l'équation (5) à un exemple concret; soit A une

solution de NaCl, et B une solution de NaCl + NaR (*voir* p. 243). Elle se ramène alors à

$$(a_{Na}a_{Cl})_A = (a_{Na}a_{Cl})_B. \tag{7}$$

On peut se représenter qualitativement (ou semi-quantitativement) la distribution inégale des ions, en considérant les solutions comme idéales et en négligeant l'influence de la différence de pression sur les activités ioniques. L'équation (7) devient alors

$$([Na^+][Cl^-])_A = ([Na^+][Cl^-])_B, \tag{8}$$

où les crochets indiquent les concentrations ioniques.

Supposons que les volumes de A et B soient égaux, que tous les électrolytes soient complètement dissociés, et qu'au début de l'expérience la solution A contienne uniquement Na Cl à la concentration moléculaire c_2, B uniquement Na R à la concentration moléculaire c_1. Pour atteindre l'équilibre, les ions Na^+ et Cl^- vont diffuser à travers la membrane de A vers B. Les concentrations ioniques à l'équilibre peuvent être représentées comme suit :

Solution A.....	$[Na^+] = c_2 - x$	$[Cl^-] = c_2 - x$	
» B.....	$[Na^+] = c_1 + x$	$[Cl^-] = x$	$[R^-] = c_1$

l'équation devient alors

$$(c_2 - x)^2 = x(c_1 + x),$$

d'où l'on déduit

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \qquad \text{et} \qquad \frac{[Cl]_A}{[Cl]_B} = 1 + \frac{c_1}{c_2}.$$

A l'équilibre, on a donc $[Cl]_A > [Cl]_B$ et si c_1 est beaucoup plus grand que c_2, le rapport $\frac{[Cl]_A}{[Cl]_B}$ peut dépasser considérablement l'unité. Si nous mesurons la pression osmotique de l'électrolyte non diffusible NaR, la concentration des ions diffusibles étant plus grande dans la solution A que dans B, il se produira une contre-pression osmotique; la valeur observée sera donc plus faible que la valeur due à NaR. Il est évident également qu'une différence de potentiel électrique entre les deux solutions résultera de l'inégale distribution (à l'équilibre) des ions diffusibles. Considérons, par exemple, dans le cas étudié plus haut,

la transformation réversible du système par laquelle dn ions grammes de sodium passent de la solution B dans la solution A. En l'absence de différence de potentiel, l'augmentation d'énergie libre du système à température et pression constantes, serait donnée par l'équation

$$(\delta F)_{pT} = (\mu_A - \mu_B)\,\delta n,$$

où μ = le potentiel thermodynamique de l'ion sodium. Toutefois, étant donnée l'existence d'une différence de potentiel électrique, l'expression de l'augmentation totale d'énergie libre doit comporter le terme $G(V_A - V_B)\,\delta n$, où V_A et V_B représentent respectivement les potentiels électriques de A et B, G la quantité d'électricité associée à un ion-gramme monovalent. L'équation complète sera donc

$$(\delta F)_{pT} = (\mu_A - \mu_B)\,\delta n + G(V_A - V_B)\,\delta n.$$

A l'équilibre

$$\left(\frac{\delta F}{\delta n}\right)_{pT} = 0,$$

et par conséquent,

$$(V_A - V_B) = \frac{1}{G}(\mu_B - \mu_A). \qquad (9)$$

Posons comme précédemment

$$\mu = \overline{F} = F_0 + RT \ln a,$$

puisque la définition de l'état de référence nous permet d'écrire

$$(F_0)_A = (F_0)_B,$$

l'équation (9) devient

$$(V_A - V_B) = \frac{RT}{G} \ln \frac{a_B}{a_A}.$$

Ce résultat peut être concrétisé semi-quantitativement, en supposant que les ions sodium se comportent comme dans une solution idéale, et en négligeant l'action de la pression sur les activités. L'expression précédente devient alors

$$(V_A - V_B) = \frac{RT}{G} \ln \frac{[Na^+]_B}{[Na^+]_A}.$$

Dans l'exemple discuté plus haut,

$$\frac{[Na^+]_B}{[Na^+]_A} = \frac{[Cl^-]_A}{[Cl^-]_B} = 1 + \frac{c_1}{c_2},$$

et nous obtenons par conséquent

$$(V_A - V_B) = \frac{RT}{G} \ln \left(1 + \frac{c_1}{c_2}\right);$$

V_A est donc supérieur à V_B.

L'équation (7) peut être mise sous une forme mieux adaptée aux applications pratiques, en écrivant

$$a_{Na^+} = f_{Na^+} m_{Na^+} \qquad \text{et} \qquad a_{Cl^-} = f_{Cl^-} m_{Cl^-},$$

où f et m représentent respectivement les coefficients d'activité et les concentrations moléculaires. Nous obtenons

$$(f_{Na^+} f_{Cl^-})_A (m_{Na^+} m_{Cl^-})_A = (f_{Na^+} f_{Cl^-})_B (m_{Na^+} m_{Cl^-})_B.$$

Si nous écrivons, avec G. N. Lewis,

$$f = (f_{Na^+} f_{Cl^-})^{\frac{1}{2}}, \qquad m = (m_{Na^+} m_{Cl^-})^{\frac{1}{2}},$$

l'équation (7) prend la forme très simple

$$(fm)_A = (fm)_B. \tag{10}$$

Nous avons déjà signalé précédemment que dans l'étude des équilibres ioniques du type considéré dans ce Mémoire, on devra tenir compte de l'influence des différences de pression sur les activités (et les coefficients d'activité) puisque, à l'équilibre, les pressions en A et B seront, en général, différentes. Recherchons, en prenant le chlorure de potassium comme exemple, l'ordre de grandeur de cet effet de pression. Puisque

$$\left(\frac{\partial \overline{F}}{\partial p}\right)_T = \overline{V},$$

où $\overline{F} = \mu$ est le potentiel moléculaire partiel et $\overline{V}$ le volume moléculaire partiel, nous aurons

$$\overline{V}_K = \left(\frac{\partial \overline{F}_K}{\partial p}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln a_K}{\partial p}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f_K}{\partial p}\right)_T,$$

et par conséquent

$$\left(\frac{\partial \ln f_{K}}{\partial p}\right)_{T} = \frac{\overline{V}_{K}}{RT};$$

de même

$$\left(\frac{\partial \ln f_{Cl}}{\partial p}\right)_{T} = \frac{\overline{V}_{Cl}}{RT}.$$

En combinant ces équations, et en admettant

$$f_{KCl} = (f_{K^+} f_{Cl^-})^{\frac{1}{2}},$$

ainsi que la dissociation totale de l'électrolyte, nous obtenons

$$\left(\frac{\partial \ln f_{KCl}}{\partial p}\right)_{T} = \frac{\overline{V}_{K^+} + \overline{V}_{Cl^-}}{2RT} = \frac{\overline{V}_{KCl}}{2RT}.$$

Pour une faible variation de pression Δp, nous pouvons écrire, avec une approximation suffisante,

$$\frac{\Delta f_{KCl}}{f_{KCl}} = \frac{\overline{V}_{KCl}}{2RT} \Delta p. \qquad (11)$$

Pour les solutions aqueuses de K Cl à 25° C., nous avons

m_{KCl}.....	0,1668	0,2740	0,3385	0,6850	0,9472
$\overline{V}_{KCl}$ cc...	28,0	28,5	28,7	29,4	29,7

En prenant la valeur $V_{KCl} = 28{,}0$, l'équation (11) devient

$$\frac{\Delta f_{KCl}}{f_{KCl}} = 6.10^{-5} \Delta p,$$

où Δp est exprimé en atmosphères. Cette équation indique une augmentation de 0,06 pour 100 dans la valeur de f_{KCl} pour une différence d'une atmosphère dans la pression. Ce résultat montre que l'on peut négliger l'action de la pression sur les activités des électrolytes dissous dans la plupart des cas, où l'on doit considérer des équilibres ioniques à travers une membrane semi-perméable.

Avant de terminer cet exposé de la théorie générale, il ne sera peut-être pas déplacé de remarquer qu'elle s'applique, en faisant les modifications convenables, au cas où, soit la substance diffusible, soit la substance non diffusible, soit encore l'une et l'autre de ces substances, sont des non-électrolytes.

Supposons, par exemple, que la solution aqueuse B contienne le non-électrolyte non diffusible L, et qu'un non-électrolyte diffusible M se répartisse entre A et B. Alors l'équilibre complet est déterminé par les équations

$$(\mu_{H_2O})_A = (\mu_{H_2O})_B,$$
$$(\mu_M)_A = (\mu_M)_B$$

ou, en utilisant les activités,

$$(a_{H_2O})_A = (a_{H_2O})_B,$$
$$(a_M)_A = (a_M)_B.$$

La distribution de M est fixée par deux conditions :

1° L'action de la différence de pression sur son activité;

2° L'action de la présence de L sur le coefficient d'activité de M dans la solution B.

Ces effets peuvent agir dans le même sens ou dans des sens opposés. A la connaissance de l'auteur, aucun cas de ce genre n'a jusqu'ici fait l'objet d'expériences précises.

Résumé des expériences de contrôle de la théorie. — Les recherches expérimentales relatives aux équilibres ioniques à travers une membrane semi-perméable, sont aujourd'hui si nombreuses, que nous pourrons seulement y faire une très brève allusion, le but principal du présent Mémoire étant de donner un résumé de la théorie de ces phénomènes. Cette dernière a été soumise au contrôle expérimental par Donnan et Green (6), Donnan et Allmand (7), Donnan et Garner (8), Sporing (9), Kameyama (10), et Azuma et Kameyama (11). Hückel (12), dans un Mémoire important, a étudié la théorie thermodynamique exacte, du point de vue des activités et de la théorie des électrolytes forts développée par Debye et Hückel. D'une manière générale ces recherches confirment la théorie.

Résumé des applications de la théorie. — Procter et Wilson (13), dans une série de travaux très intéressants, ont appliqué la théorie des équilibres de membrane à l'équilibre acide-gélatine, au gonfle-

ment de la gélatine en solutions acides, et à la théorie du tannage végétal. Les travaux de Jacques Loeb (14), sur la pression osmotique, l'équilibre et le potentiel de membrane, dans le cas de protéines amphotères, constituent une contribution importante et remarquable au sujet qui nous occupe. Divers cas intéressants ont été étudiés par Northrop (15), Hitchcock (16), Harwood (17), Hammarsten (18) et Kunitz (19). Nous devons également à Hitchcock (16) une très belle application de la théorie (sous sa forme la plus simple) à un certain nombre de cas particuliers, très importants pour la théorie des ampholytes. Les travaux de Van Slyke (20) et de ses collaborateurs sur les facteurs qui déterminent l'équilibre de l'eau et des électrolytes dans le sang, ainsi que les recherches analogues de Henderson (26) et son école, sont d'un très grand intérêt en ce qui concerne les applications biologiques des équilibres de membrane. On peut citer les travaux antérieurs de Warburg (22). Les recherches de Van Slyke et de Henderson montrent très clairement qu'il doit se produire un équilibre de distribution des anions entre le contenu des globules rouges et le plasma environnant; ils montrent également de manière quantitative comment des équilibres de ce genre interviennent dans la théorie complète des échanges entre le sang et le plasma. Les recherches de Schade et de Höber (23), Mestrezat (24), Michaud (25) et de Mme Gollwitzer-Meyer (26), relatives à divers cas de distribution ionique (par exemple entre la lymphe et le sérum ou d'autres fluides physiologiques ou pathologiques) sont importantes au point de vue physiologique et médical. On trouve aussi de belles applications de la théorie à l'étude des fluides physiologiques dans les recherches de Straub et Soep (26*a*), Nitschke (26*b*), Nitschke et Freyschmidt (26*c*) et de R. F. Loeb (26*d*).

Une application particulière de la théorie. — Les équations générales des « équilibres de membrane » s'appliquent même en l'absence de membrane, à condition qu'il existe quelque autre condition empêchant la diffusion d'un ion ou d'une particule chargée. Ce point de vue a été adopté par Procter et Wilson dans leur théorie de l'équilibre acide-gélatine. La contrainte nécessaire peut être fournie par l'adsorption d'ions à la surface d'une particule

colloïdale. Dès 1916, Wilson (27) a utilisé cette manière de voir dans un essai d'interprétation de la différence de potentiel existant à la surface de particules de ce genre. Tandis que la théorie de Wilson est quelque peu problématique et manque jusqu'ici de preuves expérimentales, un domaine de recherches, important et intéressant, a été ouvert par les travaux de Bjerrum (28) et de Rinde (29). Ces auteurs ont déterminé l'adsorption, ou la fixation, des ions à la surface de particules colloïdales, à partir de la pression osmotique, des équilibres de distribution ioniques et des différences de potentiel, qui se produisent quand un sol contenant des particules non diffusibles est séparé par une membrane de collodion, d'une solution d'électrolyte diffusible. Bjerrum a utilisé dans ce but un sol d'hydroxyde de chrome, Rinde une solution colloïdale de soufre. Dans ces deux cas, les particules sont chargées par adsorption d'ions. Elles se comportent comme de gros ions qui ne peuvent diffuser à travers la membrane, et produisent ainsi une distribution inégale des ions diffusibles.

Comportement des membranes. — Il est évident qu'en pratique les membranes ne se comportent pas de la manière idéale admise dans la théorie thermodynamique. Ainsi le colloïde, ou l'électrolyte non diffusible, peut être adsorbé en quantité considérable à la surface ou dans les pores de la membrane. Toutefois, on peut corriger les résultats en tenant compte de l'adsorption dans l'analyse des solutions à l'équilibre. La substance non diffusible peut également subir une lente « hydrolyse de membrane ». On peut généralement éviter ce dernier effet en opérant en présence d'une petite quantité d'alcali libre. Il peut arriver également que la substance « non diffusible » traverse, en réalité lentement, la membrane qui n'est donc pas rigoureusement semi-perméable. Dans ce dernier cas, il arrive, toutefois, que la diffusion des électrolytes diffusibles soit relativement si rapide que l'équilibre ionique s'établisse avant que la perturbation puisse se faire sentir. Finalement, l'adsorption d'ions dans les pores de la membrane peut donner naissance au phénomène d'osmose anormale. Cet effet étant de nature cinétique, il n'influencera probablement pas l'équilibre final dans un système limité.

D'une façon générale, il faut se rappeler que dans la théorie thermodynamique nous attribuons à la membrane un rôle passif, tandis qu'en réalité elle peut intervenir de manière active. Il ne faut pas oublier toutefois que la théorie thermodynamique traite de systèmes en *équilibre* qui ne sont pas modifiés par des effets cinétiques qui influenceraient considérablement des états de non-équilibre. La validité de la théorie dépend seulement de deux conditions :

1° Qu'il existe un équilibre réversible entre les deux solutions en ce qui concerne la distribution de l'eau et des électrolytes diffusibles;

2° Que la substance non diffusible soit dans un état stable et ne passe pas d'une solution à l'autre.

Ces deux conditions étant admises, ainsi que la validité des lois de la thermodynamique, les équations de la théorie sont certaines.

Recherches théoriques de Schreinemakers. — Au cours de ces dernières années, Schreinemakers (30) a publié une série importante de recherches se rapportant à la théorie thermodynamique des équilibres entre phases séparées par des membranes semi-perméables. Cette théorie très générale est certainement intéressante au point de vue du sujet qui nous occupe. Malheureusement, nous ne pouvons, faute de place, en rendre compte d'une façon convenable.

Résumé. — 1° Nous avons exposé brièvement la théorie thermodynamique de quelques équilibres ioniques se produisant quand des solutions sont séparées par des membranes semi-perméables;

2° Nous avons résumé les recherches expérimentales destinées à contrôler ou à appliquer cette théorie.

Bibliographie.

1. W. Ostwald, *Z. physik. Chem.*, 6, 1890, p. 71.
2. F. G. Donnan et A. B. Harris, *J. Chem. Soc.*, 99, 1911, p. 1554.
3. F. G. Donnan, *Z. Electrochem.*, 17, 1911, p. 572.
4. F. G. Donnan, *Chem. Reviews*, 1, 1924, p. 73. *Voir* aussi D. I. Hitchcock, *Ergebnisse der Physiol.*, 23, 1924, 1, p. 274.
5. *Voir*, par exemple, F. G. Donnan, *J. Franklin Inst.*, 199, 1925, p. 471.
6. F. G. Donnan et G. M. Green, *Proc. Roy. Soc.* (A), 90, 1914, p. 450.
7. F. G. Donnan et A. J. Allmand, *J. Chem. Soc.*, 105, 1914, p. 1963.
8. F. G. Donnan et W. E. Garner, *J. Chem. Soc.*, 115, 1919, p. 1313.
9. P. A. Sporing, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 2316.
10. N. Kameyama, *Phil. Mag.*, 50, 1925, p. 849; 3, 1927, p. 235.
11. R. Azuma et N. Kameyama, *Phil. Mag.*, 50, 1925, p. 1264.
12. E. Hückel, *Zsigmondy Festschrift, Koll. Zeit.*, 36, 1925, p. 204.
13. H. R. Procter, *J. Chem. Soc.*, 105, 1914, p. 313.
    H. R. Procter et J. A. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 109, 1916, p. 307, 1327
    H. R. Procter et J. A. Wilson, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 11, 1916, p. 261, 399.
    J. A. Wilson *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 12, 1917, p. 108.
    J. A. Wilson et W. H. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1918, p. 886.
14. De nombreux Mémoires dans le *J. Gen. Physiol.*, 1920 à 1924; *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1930; *Proteins and the theory of Colloidal Behaviour* (Mc Graw Hill Book Co., 1922); *Science*, 56, 1922, p. 731; *J. Gen. Physiol.*, 6, 1924, p. 307.
15. J. H. Northrop, *J. Gen. Physiol.*, 6, 1924, p. 337; 7, 1925, p. 603.
    J. H. Northrop et M. Kunitz, *J. Gen. Physiol.*, 7, 1924-1925, p. 25; 8, 1926, p. 317; 9, 1926, p. 351.
16. D. I. Hitchcock, *J. Gen. Physiol.*, 4, 1922, p. 597; 5, 1922, p. 32; 5, 1923, p. 661; 9, 1925, p. 97.
17. F. C. Harwood, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 2254.
18. E. Hammarsten, *Veröffentlichungen der Knut und Alice Wallenberg Stiftung*, III, 1924.
    E. et H. Hammarsten, *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, 8, 1923, n° 27, p. 1.
    E. Hammarsten, *Acta Medica Scandinavica*, 68, fasc. II, 1928.
19. M. Kunitz, *J. Gen. Physiol.*, 10, 1927, p. 811.
20. D. D. Van Slyke, Hsien Wu et F. C. Mc Lean, *J. Biol. Chem.*, 56, 1923, p. 765. Voir aussi *Factors affecting the Distribution of Electrolytes, water, and gases in the Animal Body*, D. D. Van Slyke (J. B. Lippincott Co. Philadelphie et Londres).
21. L. J. Henderson, A. V. Bock, H. Field et J. L. Stoddard, *J. Biol. Chem.*, 59, 1924, p. 379.

22. E. J. Warburg, *Biochem. J.*, 16, 1922, p. 307.
23. Voir *Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe* (Höber).
24. W. Mestrezat, *Ann. de Physiologie et de Phys.-chim. biologique*, 1, 1925; *La Médecine*, septembre 1925.
W. Mestrezat et S. Ledert, *C. R. Soc. Biol.*, 11 juin 1926.
25. L. Michaud, Conférence à la Société helvétique des sciences naturelles le 4 octobre 1924 (Le rôle des colloïdes en médecine) (*Virchows Archiv.*, 254, p. 710); *Schweiz. med. Woch.*, n° 23, le 12 juin 1926.
26. Mme Gollwitzer-Meyer, *Zeit. f. d. ges. exp. Med.*, 46, 1925, p. 15.
a. J. Straub et L. Soep, *Arch. néerland. de Physiol. de l'homme et des animaux*, 12, 1928, p. 346.
b. A. Nitschke, *Biochem. Zeitschrift*, 163, 1925, p. 229.
c. A. Nitschke et H. J. Freyschmidt, *Biochem. Zeitschrift*, 174, 1926, p. 287.
d. R. F. Loeb, *Journ. Gen. Physiol.*, 8, 1926, p. 451.
27. J. A. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 1982.
28. N. Bjerrum, *Z. physik. Chem.*, 110, 1924, p. 656.
29. H. Rinde, *Phil. Mag.*, 7e série, 1, 1926, p. 32. *Voir* aussi J. Straub, *Rec. trav. chim. des Pays-Bas*, 45, 1926, p. 535.
30. F. A. H. Schreinemakers, *Konink. Akad. v. Wet., Amsterdam*, 1924, p. 27.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. DONNAN.

M. Brönsted. — Dans sa théorie originale, Donnan a utilisé pour établir les équations de l'équilibre de membrane, les *concentrations* des substances considérées et non leurs *activités*. Ceci est admissible pour les solutions très diluées; dans ce cas, l'expression du potentiel [1] peut être généralisée comme suit :

$$\frac{(V_A - V_B)G}{RT} = \frac{1}{n} \ln \frac{C_A}{C_B},$$

C_A et C_B étant les concentrations d'une certaine espèce de particules diffusibles des deux côtés de la membrane, n le nombre de charges positives portées par ces mêmes particules, les autres notations étant celles de Donnan. Cette formule étant d'une application tout à fait générale et rigoureuse pour les solutions diluées, à l'équilibre le second membre de l'équation est constant pour une espèce de particules données, quelle que soit leur charge. On voit immédiatement que, dans le cas d'un non-électrolyte, les concentrations sont égales des deux côtés de la membrane.

Lorsqu'on passe aux solutions plus concentrées, on doit remplacer les concentrations par les activités. On pourrait croire que l'équation ainsi obtenue, est tout à fait générale et rigoureuse; mais on rencontre une difficulté fondamentale dans l'application d'une telle expression ou, d'une manière plus générale, chaque fois que l'on considère des systèmes dans lesquels les coefficients d'activité d'une espèce ionique donnée ne sont plus les mêmes des deux côtés de la membrane. Il nous est impossible, en effet, de déterminer séparément la différence des énergies libres et celle des potentiels électriques et l'on peut même se demander s'il est possible de séparer logiquement ces deux notions.

Il est peut-être intéressant de faire remarquer ici qu'un tel équilibre de membrane est tout à fait analogue à un équilibre

---

[1] *Voir* Rapport, p. 247.

de phases se produisant, par exemple, dans un système constitué par de l'eau et du benzène. La surface de séparation des deux couches liquides joue ici le même rôle qu'une membrane semi-perméable; en effet, elle est perméable aux molécules de la substance soluble dans l'une et l'autre des deux phases en présence, mais ne permet pas aux molécules des espèces chimiques, solubles dans l'une d'elles seulement, de pénétrer dans la seconde. Il apparaît peut-être plus clairement dans un cas d'équilibre hétérogène simple tel que celui-ci, que la différence de potentiel existant à la surface de séparation des deux phases ne peut être définie à la manière habituelle, puisque le travail fourni par le passage de l'électricité dépend essentiellement de la nature des particules (ions, électrons), effectuant le transport. Dans le cas où c'est un électron qui traverse la membrane, celui-ci n'existe, à l'état libre, dans aucun des deux solvants, et ces derniers contribueront donc par un effet « chimique » au travail électrique fourni; cet effet peut évidemment se ramener, dans certains cas, à une polarisation électrique des molécules du solvant.

Il est évident que plus les solutions des deux côtés de la membrane se ressembleront, moindre sera cette incertitude concernant le potentiel de membrane et le rapport des coefficients d'activité dans les deux solutions. Cette incertitude subsiste, toutefois, aussi longtemps que l'on ne peut légitimement substituer les concentrations aux activités.

M. Mund. — Tout en reconnaissant l'exactitude de l'équation (9) du Rapport de M. Donnan, je crois que deux des équations précédentes ne peuvent être justifiées.

Notamment la relation

$$(\delta F)_{pT} = (\mu_A - \mu_B)\,\delta n + G(V_A - V_B)\,\delta n$$

doit être remplacée par

$$(\delta F)_{pT} = G(V_B - V_A).$$

En effet, l'équation de définition

$$F = U - TS + pV$$

nous donne

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT + p\,dV + V\,dp.$$

Mais la variation d'énergie interne est la somme du travail mécanique proprement dit $d\mathrm{A}$, de la chaleur $d\mathrm{Q}$ et de l'énergie électrique $d\mathrm{X}$ absorbés par le système

$$d\mathrm{U} = d\mathrm{A} + d\mathrm{Q} + d\mathrm{X}.$$

En remarquant que $d\mathrm{A} = -pd\mathrm{V}$ et que $\mathrm{T}\,d\mathrm{S} = d\mathrm{Q}$, on obtient, en introduisant cette valeur de $d\mathrm{U}$ dans l'expression de $d\mathrm{F}$,

$$d\mathrm{F} = d\mathrm{X} + \mathrm{V}\,dp - \mathrm{S}\,d\mathrm{T},$$

c'est-à-dire

$$(\delta\mathrm{F})_{p\mathrm{T}} = d\mathrm{X}.$$

Si l'on considère la modification virtuelle réversible, du système consistant à faire passer δn mol.-gr. d'un ion, de la phase B dans la phase A, le travail électrique (à fournir par le système) s'exprime par

$$\mathrm{G}(\mathrm{V_B} - \mathrm{V_A}),$$

ce qui donne

$$(\delta\mathrm{F})_{p\mathrm{T}} = \mathrm{G}(\mathrm{V_B} - \mathrm{V_A})\,\delta n.$$

Il est clair d'ailleurs que la relation

$$(\delta\mathrm{F})_{p\mathrm{T}} = (\mu_\mathrm{A} - \mu_\mathrm{B})\,\delta n,$$

que M. Donnan semble considérer comme ne s'appliquant qu'au cas de l'absence de différence de potentiel entre les deux phases, est tout à fait générale (comme résultant de la définition même des μ) et doit donc s'appliquer, alors même qu'une différence de potentiel intervient.

LA

PERMÉABILITÉ SÉLECTIVE DES MEMBRANES

SES EFFETS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

PAR M. PIERRE GIRARD

C'est Moritz Traube qui démontra, en 1867, la propriété des parois imprégnées de ferrocyanure de cuivre qui séparent de l'eau pure une solution aqueuse de sucre ou de glycérine d'être imperméables à ces grosses molécules, alors qu'elles restent très perméables aux molécules du solvant. Cette propriété fut étendue par la suite aux parois imprégnées de Cu S, de gélatine tannique, de bleu de Prusse, de phosphate de chaux, de phosphate de fer, d'hydrate ferrique, etc. Mais, depuis 60 ans qu'on utilise les propriétés de ces parois, notre connaissance quant au mécanisme de leur hémiperméabilité, n'a que médiocrement progressé. L'hypothèse du crible laissant filtrer les petites molécules, retenant au passage celles dont les diamètres moléculaires sont plus grands, n'est plus acceptable sous la forme proposée par Pfeffer. D'après les évaluations de Tinker (1), nécessairement approximatives, les diamètres des pores d'une paroi au ferrocyanure de cuivre de structure aussi dense que possible seraient au minimum de $10^{m\mu}$. Mais déjà des parois dont les pores ont des diamètres de 50 ou même de $80^{m\mu}$ sont imperméables à des molécules dont le diamètre est inférieur au $m\mu$.

Pour expliquer l'effet de triage, on ne voit guère d'autre ressource que de faire entrer en ligne de compte l'adsorption

(1) *Proc. Roy. Soc.*, 92, 1916, p. 357.

de certaines molécules des milieux qui baignent la paroi (celles du solvant dans les théories modernes) par les particules constitutives de cette paroi. Les interstices libres entre ces particules seront ainsi diminués au point de ne plus laisser circuler librement que les molécules du solvant.

C'est l'hypothèse de Tinker en particulier.

On peut faire la remarque que l'adsorption élective des molécules dissoutes (grosses molécules de sucre, de glycérine, etc.) à l'exclusion des molécules du solvant, aboutirait exactement aux mêmes effets « d'obstruction » et conditionnerait la même hémiperméabilité en sorte qu'on comprend mal l'assertion de différents auteurs que l'hémiperméabilité est évidemment une question d'adsorption élective pour le solvant, la membrane se montrant ou non hémiperméable suivant qu'elle adsorbe électivement les molécules du solvant ou celles du corps dissous [1].

En somme, les hypothèses modernes relatives au mécanisme de l'hémiperméabilité des parois aux molécules entières ne diffèrent de celle du crible que par l'intervention d'un processus d'adsorption.

On a d'ailleurs envisagé l'entrée en jeu d'autres facteurs physiques, la solubilité notamment, et l'existence d'un coefficient de partage. C'est l'hypothèse bien connue d'Overton, dont les observations de différents expérimentateurs, celles de Ruhlands en particulier, ont beaucoup restreint la portée.

On connaît enfin l'ingénieux schéma imaginé par Clowes, où, dans le système eau-huile, la structure des interstices aqueux (fonction de la concentration en ions Ca ou de la valeur du rapport $\frac{Ca}{Na}$) permettrait le passage de molécules organiques (des sucres, par exemple) douées d'une certaine configuration, interdisant celui d'autres molécules de configuration différente.

Diffusion des électrolytes à travers les membranes. — Jusqu'ici, nous avons envisagé des molécules entières dissoutes dans l'eau.

---

[1] On peut toutefois remarquer que, dans cette dernière éventualité, l'hémiperméabilité de la paroi n'engendrerait pas d'endosmose (cas de la porcelaine dégourdie).

L'hémiperméabilité des membranes vis-à-vis de ces molécules ne comporte pas d'autre conséquence que l'endosmose. En particulier, elle ne comporte pas de conséquences chimiques.

La complexité du phénomène va devenir beaucoup plus grande si, dans les milieux en relation d'échanges cloisonnés par une membrane quelconque (1), les molécules dissoutes sont ionisées.

L'adsorption élective de certains ions entraînera la polarisation de la membrane; et nous verrons que ce ne sont pas seulement des effets osmotiques, électrosmotiques, qui en résulteront; l'effet de triage vis-à-vis des différents ions comporte des conséquences chimiques dont certaines, ressortissant du domaine de la catalyse, sont particulièrement intéressantes.

On sait que, dans la théorie de la diffusion des électrolytes, telle que Nernst l'a formulée, deux forces interviennent dans le passage des ions d'un sel dissocié de sa solution aqueuse vers l'eau pure : un gradient de pression osmotique et le champ électrique que crée au niveau du front de diffusion l'inégale mobilité des anions et des cations. Nernst calcule séparément pour chaque sorte d'ions à travers une surface donnée et pendant un temps donné, le débit d'origine osmotique et le débit d'origine électrostatique.

Ces deux forces agissant simultanément, la somme de ces débits conduit, pour la quantité de sel qui traverse la section q pendant le temps dt à l'expression

$$dS = -\frac{2UV}{U+V} RT\, q \frac{dc}{dx} dt,$$

c étant la concentration du sel au niveau x, et U et V étant proportionnels aux mobilités des anions et des cations.

Comme

$$\frac{2UV}{U+V} RT = D,$$

coefficient de diffusion de l'électrolyte, on retrouve l'expression

(1) Nous n'envisageons pas ici de « membranes de précipité », mais des membranes quelconques, en parchemin animal, n'ayant subi aucune préparation, et simplement débarrassées, par lavage, des électrolytes qu'elles recélaient.

classique de Fick :

$$\frac{dS}{dr} = Dq\frac{dc}{dx}.$$

L'orientation du champ électrostatique de diffusion est toujours telle que le passage des ions les plus mobiles est entravé et le passage des ions les moins mobiles favorisé; en sorte que, si une solution de $Ba\,Cl_2$ par exemple, diffuse vers de l'eau pure, les deux ions Ba^{++} et Cl^- franchiront le front de diffusion en proportion chimiquement équivalente comme l'exige le principe de neutralité.

Introduisons maintenant un septum entre deux solutions ionisées en relation d'échanges. Pour plus de simplicité, nous schématiserons ce septum par un seul tube capillaire qui le traverse dans son épaisseur et que remplit l'un des deux milieux. Supposons que la paroi intérieure de ce conduit capillaire n'ait pas de revêtement électrique, qu'elle n'adsorbe électivement, par exemple, aucun des ions présents dans la solution qui l'emplit; rien ne sera changé à ce que nous venons de dire dans le cas où deux milieux électrolytiques diffusent librement l'un vers l'autre, rien, si ce n'est le temps nécessaire à l'obtention d'un état d'équilibre.

Polarisation du septum. — Mais nous verrons apparaître une perturbation remarquable dans l'état de distribution des ions au voisinage des faces du septum baignées par les solutions, si la surface de ce septum, en particulier la paroi intérieure du conduit capillaire envisagé, adsorbe électivement une certaine sorte d'ions de la solution.

Considérons, en particulier, une solution d'un sel acide diffusant à travers le septum vers de l'eau ou vers une solution moins concentrée de ce même sel; et supposons que la paroi intérieure de chaque tube fixe électivement les cations H^+, le potentiel de cette paroi se trouvant de la sorte accru par rapport à la solution. Dans ces conditions, les cations de la solution concentrée ne diffuseront plus que difficilement à travers les conduits étroits dont les parois sont « revêtues » de charges positives; d'autant plus difficilement que leur valence sera plus élevée et que le champ dont ils subissent l'action sera plus intense, c'est-à-dire que le

diamètre des canalicules sera plus petit. Ces cations s'accumuleront au voisinage de la face du septum baignée par la solution concentrée, cependant que le passage des anions vers le milieu de diffusion se trouvant, au contraire, facile, ces anions s'accumuleront au niveau du front de diffusion, c'est-à-dire sur la face opposée du septum, baignée par la solution la plus diluée.

Ajoutons dès maintenant que, le long du tunnel que représente chaque capillaire, ces anions « revêtiront », à leur tour de charges négatives la veine liquide qui remplit le tunnel. Le « revêtement » positif de la paroi intérieure de chaque capillaire, et le « revêtement » négatif de la veine liquide qui le remplit constituant la « couche double » d'Helmholtz.

Tout se passerait semblablement avec une solution d'un sel basique, mais, cette fois, ce seraient les ions OH^- que fixerait électivement la paroi interne des capillaires. Les anions de la solution, surtout ceux qui sont polyvalents, encombreraient l'entrée de ces capillaires et les cations dont le passage est facile s'accumuleraient au voisinage de la face du septum que baigne la solution diluée, l'orientation de la couche double le long de chaque tunnel étant ici l'inverse de ce qu'elle était précédemment.

C'est, en somme, un certain état de distribution des ions qui apparaîtra au voisinage de chaque face du septum. Sur l'une des faces, nous aurons des rassemblements d'ions où prédomineront des anions. Sur l'autre face, ce seront les cations qui prédomineront.

Un tel état de distribution n'est possible qu'à la limite de deux phases (ici paroi solide-solution), et la polarisation de la membrane ne consiste, en somme, en rien d'autre. Cette polarisation est susceptible d'une évaluation quantitative précise : elle est égale à la différence des voltages du couple liquide non cloisonné et cloisonné. Elle sera abaissée si c'est au passage des ions les plus mobiles de la solution qui diffuse qu'un obstacle est opposé. On pourra même observer si, dans cette solution, figurent en même temps que des ions H^+ des cations polyvalents, ou en même temps que des ions OH^- des anions polyvalents, une inversion du sens de la différence de potentiel du couple liquide avant son cloisonnement. Au contraire, cette différence de potentiel croîtra, et parfois considérablement, par cloisonnement du couple liquide, si c'est

aux ions les moins mobiles qu'un obstacle est opposé, le passage des ions les plus mobiles se trouvant favorisé.

Voici, parmi les nombreuses données numériques que nous avons enregistrées, quelques exemples de ces différents cas :

Solutions diffusant vers l'eau.	Différence de potentiel du système électrode normale solution-eau-électrode normale.	Différence de potentiel du même système cloisonné par un septum en parchemin.
	volt	volt
K_2SO_4 acide.....	0,034	0,017
$BaCl_2$ alcalin.....	0,040	0,024
$BaCl_2$ acide.....	0,034	—0,036 (1)
$Hg(NO_3)_2$.....	0,020	—0,010 (1)
K_2CO_3.....	0,026	0,060

Force contre-électromotrice de filtration. — Disons tout de suite que, dans la polarisation du septum, l'obstacle électrostatique que rencontrent certains ions (anions ou cations surtout polyvalents), au moment de s'engager dans les conduits capillaires, et le facile passage, le long de ces mêmes conduits, d'autres ions d'un signe opposé ne sont pas les seuls facteurs en cause. Nous verrons tout à l'heure que, sous l'action du champ correspondant à la différence de potentiel d'une face à l'autre du septum qu'engendre l'inégale vitesse de passage des ions, les veines liquides qui remplissent les conduits capillaires, revêtues elles-mêmes, nous l'avons dit, de charges électriques (couche double d'Helmholtz) glissent vers l'une ou l'autre des solutions que le septum sépare. Ainsi prend naissance une force contre-électromotrice de filtration qui interviendra dans l'expression de la polarisation du septum (pour la diminuer en général).

En somme, on voit que la différence de potentiel, de part et d'autre du septum, traduit un ensemble de processus assez complexes.

Au début de nos recherches, le hasard ne nous ayant fait rencontrer que des cas où le cloisonnement du couple liquide en abaissait le voltage, nous avions cru pouvoir identifier purement

(1) Le signe — indique que l'interposition du septum inverse l'orientation du voltage du couple liquide.

et simplement la polarisation du septum à une force contre-électromotrice de filtration. Nous avons reconnu depuis l'impossibilité de l'admettre. Il est évident, par exemple, que la polarisation d'une membrane se traduisant par un accroissement du voltage du couple liquide n'est plus justiciable d'une interprétation aussi simple.

Variation, dans le temps, de la polarisation du septum. — Cette polarisation s'établit d'emblée dès le cloisonnement du couple liquide. Elle atteint rapidement un plateau, puis, après plusieurs heures — ou plusieurs jours — elle diminue pour enfin s'annuler lorsqu'un équilibre de diffusion est atteint. L'obstacle qu'opposent les conduits capillaires du septum au passage des anions ou des cations accumulés n'est que momentané. Vis-à-vis des ions, il est rare qu'une paroi soit entièrement hémiperméable, comme sont hémiperméables, vis-à-vis des molécules de sucre, des parois imprégnées de ferrocyanure de cuivre.

Variation de la polarisation avec la température. — La loi de variation en fonction de la température des deux facteurs qui interviennent dans la polarisation de la paroi n'est pas la même. La différence de potentiel née de l'obstacle opposé au passage de certains anions ou cations, est proportionnelle à la température absolue, alors que la force électromotrice de filtration qu'engendre le glissement des veines liquides s'exprime par la formule d'Helmholtz

$$E = \frac{H\varepsilon}{4\pi\eta},$$

H, intensité du champ qui assure le glissement du liquide (la différence de potentiel correspondante variant, comme nous venons de le dire, proportionnellement à la température absolue); ε, la différence de potentiel de la couche double; et η, la viscosité — ramenée à la même valeur — des deux milieux en relations d'échanges.

Ordre de grandeur des champs électrostatiques au niveau des membranes polarisées. — Les différences de potentiel qui mesurent la polarisation des membranes, sont de l'ordre de quelques

centièmes de volt. Mais ces faibles valeurs numériques ne doivent pas masquer à nos yeux les valeurs considérables que peuvent atteindre les champs qui y correspondent lorsque les membranes utilisées sont extrêmement minces. L'épaisseur des membranes des cellules vivantes (membranes polarisées, comme en témoigne le déplacement dans un milieu conducteur et sous l'action d'un champ électrique, de celles de ces cellules qui sont autonomes) est de l'ordre de $\frac{1}{10}$ de μ. Si nous admettons, ce qui paraît raisonnable, l'existence, au niveau de telles membranes, de différences de potentiel de l'ordre de $0^{volt}, 010$, les champs électrostatiques correspondants seraient de 1000 volts/centimètre. On voit qu'il n'est pas possible de ne pas tenir compte — bien qu'on l'ait fait jusqu'ici — de facteurs électriques de cette importance.

Le rôle de l'électrisation de contact. — Nous venons d'être conduits à admettre l'existence d'une étroite relation entre un certain état de distribution des ions, au voisinage des deux faces d'un septum (la polarisation de ce dernier ne consistant en rien d'autre), et la propriété que possède la substance de ce septum d'adsorber électivement une certaine sorte d'ions. Nous devons à Jean Perrin la connaissance des lois qui régissent cette adsorption ionique élective. Déjà Quincke avait interprété l'expérience qui consiste à faire filtrer, sous l'action d'une différence de potentiel, à travers un tube capillaire unique, différentes liqueurs électrolytiques, par l'hypothèse de la couche double d'Helmholtz, mais il ne sut pas établir de relation entre la constitution de cette couche double — en particulier entre son orientation dont dépend, pour une différence de potentiel fixée, le sens du glissement de la veine liquide — et la constitution chimique de ces liqueurs. Reprenant les expériences de Quincke, Jean Perrin constata tout d'abord que l'osmose électrique n'est possible qu'à la condition d'utiliser des solutions dont le solvant est un ionisant. D'où un immédiat renseignement sur la nature de la couche double; celle-ci ne pouvant être constituée que par des ions.

Relativement aux solutions aqueuses qui nous intéressent particulièrement, Jean Perrin fut conduit à l'énoncé d'un ensemble de règles dont nous rappellerons ici l'essentiel.

A. *Action des ions monovalents.* — Quand une paroi électriquement neutre dans l'eau pure est immergée dans une solution ne contenant que des ions monovalents, son potentiel s'élève toujours si cette solution contient un excès d'ions H^+, et s'abaisse toujours si cette solution contient un excès d'ions OH^-, l'élévation et l'abaissement de ce potentiel étant imputables à l'adsorption des ions H^+ et OH^- par la paroi. Les autres ions monovalents ne modifient que faiblement le potentiel d'une paroi. Ce n'est que pour des concentrations élevées que les cations l'élèvent un peu et que les anions l'abaissent un peu.

B. *Action des ions polyvalents.* — Les ions polyvalents modifient faiblement le potentiel d'une paroi primitivement neutre. En outre, les cations polyvalents ne modifient pas sensiblement le potentiel d'une paroi, élevé déjà par fixation d'ions H^+, et les anions polyvalents ne modifient pas davantage le potentiel d'une paroi, abaissé par fixation d'ions OH^-.

Mais un anion polyvalent abaisse toujours le potentiel d'une paroi plongée dans une solution acide, et un cation polyvalent élève toujours le potentiel d'une paroi plongée dans un milieu alcalin. L'une et l'autre variation pouvant aller jusqu'au renversement du signe de la paroi. En somme, un ion polyvalent se comporte comme s'il était « mordancé » sur la paroi par un ion H^+ ou un ion OH^- d'un signe opposé au sien.

Preuves complémentaires du rôle de l'électrisation de contact dans la polarisation des parois. — Seules, des solutions acides ou alcalines furent susceptibles de polariser de façon notable les parois que nous utilisâmes dans nos premières expériences (parchemin animal, baudruche, soie, carborundum, chlorure de chrome, etc.) et le cloisonnement de solutions de sels neutres par des septums soigneusement débarrassés de toute trace d'électrolytes ne modifiait pas sensiblement le voltage du système (1).

C'est cette efficacité élective des ions H^+ et des ions OH^- qui

(1) Dans une Note à l'Académie des Sciences en date du 17 juillet 1905 (antérieure de trois ans à nos premières publications), M. Chanoz décrit la curieuse expérience suivante : Si, dans une chaîne symétrique ainsi constituée : Electr. norm. | Sol Na_2SO_4 | Eau | Sol Na_2SO_4 | Electr. norm. on interpose

nous a fait envisager dès le début de nos recherches l'électrisation de contact comme un facteur essentiel de la polarisation des parois. L'expérimentation apporta par la suite de nouvelles preuves de l'exactitude de ce point de vue. C'est ainsi qu'en ajoutant, aux solutions acides ou alcalines constituant des couples liquides, des ions polyvalents, négatifs dans le cas de solutions acides et positifs dans le cas de solutions alcalines, nous observâmes, après cloisonnement de ces systèmes liquides, un abaissement corrélatif de la polarisation des parois, cette polarisation s'annulant pour une concentration suffisante des solutions en ions polyvalents.

Plus récemment, Mlle Choucroun (*Journal de Chimie physique*, 1923, et *Thèse Faculté des Sciences de Paris*, 1923) utilisa des parois constituées par des grains de gomme-gutte tassés par centrifugation. La surface de la gomme-gutte est le siège d'une dissociation superficielle qui lui communique une charge négative dans l'eau, dans des solutions de sels neutres, ou même dans des solutions d'assez faible acidité. Cependant, cette charge diminue à mesure que la concentration en ions H^+ augmente. Elle s'annule pratiquement pour une acidité en H Cl $\frac{n}{50}$. De telles parois de gomme-gutte, longuement lavées avec de telles solutions d'H Cl $\frac{n}{50}$ qu'elles séparent de l'eau pure (ou de solutions très diluées de H Cl), ne se polarisent plus, alors qu'elles se polarisent assez fortement au contact de solutions $\frac{n}{10}$.

Ainsi, nous voyons disparaître la polarisation de la paroi en même temps que l'électrisation de sa surface.

Parois présentant une dissociation superficielle. — La gomme-gutte n'est pas le seul exemple de parois qui, dans l'eau pure

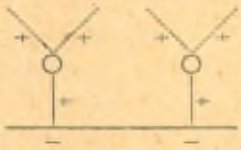
---

en (I) une membrane en parchemin de mouton, une différence de potentiel prend naissance pouvant atteindre 0^{volt}, 100.

Nous n'avons pas enregistré de tels effets de polarisation avec les parois que nous utilisions séparant de l'eau pure de solutions de $Na_2 SO_4$. Mais plus récemment nous observâmes la polarisation de septums en parchemin par le $Ba Cl_2$ dont les solutions aqueuses ne sont pas sensiblement hydrolysées. Le potentiel de la paroi était accru — par rapport à la solution — par adsorption d'ions Ba^{++}. La dissociation superficielle de la paroi que nous envisagerons tout à l'heure peut rendre compte de ces résultats.

(ou dans une solution d'un sel neutre monovalent), s'ionisent par dissociation superficielle, les molécules de leur surface se scindant en un ion H^+ et en un gros anion qui reste partie constitutive de cette surface. La silice, le mastic, sont également dans ce cas. Les règles de l'électrisation de contact font prévoir — et l'expérience montre effectivement — que le signe électrique de telles parois s'inversera au contact de solutions renfermant des cations polyvalents. C'est ce qu'on observe avec la silice baignée par des solutions où figurent des ions Al^{+++}.

Mlle Choucroun envisage même une liaison chimique entre la valence libre de l'anion adhérent à la surface et l'une des valences libres de l'ion Al^{+++}, les autres valences de cet ion conférant à la paroi une charge positive ainsi que le fait comprendre le schéma ci-dessous :



Nous pensons que la polarisation de certaines parois en parchemin animal (soigneusement décalcifié et longuement lavé) au contact de solutions neutres de $BaCl_2$, est justiciable d'une interprétation semblable.

L'ionisation superficielle de certaines parois peut être, au contraire, telle que leur surface devient positive. Tel est l'exemple de l'oxyde de magnésium. Ce seront alors des cations polyvalents qui seront mordancés par les surfaces positives, les déchargeant ou même inversant le signe de leur charge.

Enfin, un intérêt particulier s'attache aux parois amphotères du type albumine, gélatine, qu'étudia notamment Jacques Loeb et qui seraient capables de donner, en milieu acide ou alcalin, de véritables sels chimiquement définis, du chlorure de gélatine, par exemple, en milieu chlorhydrique, ou du gélatinate de soude, en milieu sodique. Jacques Loeb a développé les raisons qu'il avait de penser que la loi des proportions définies s'applique à de tels composés « les forces présidant à leur formation étant de nature purement chimique, forces de valence primaire ou secondaire » et l'adsorption ne jouant aucun rôle.

Ce serait sortir de notre objet que d'analyser le point de vue de J. Loeb. Mais il va de soi qu'il ne saurait être question de l'appliquer à des parois telles que le charbon, le soufre, le naphtalène, etc., dont l'électrisation ne saurait avoir d'autre origine que l'adsorption élective de certains cations ou de certains anions présents dans le milieu qui les baigne.

Rôle du calibre des capillaires dans la polarisation des septums. — Nous avons envisagé la polarisation des septums comme résultant en partie de l'obstacle que rencontrent certains ions à franchir des tubes capillaires dont les parois intérieures sont électrisées. S'il en est bien ainsi, les champs à l'action desquels sont soumis les anions et les cations dès l'entrée et tout le long de ces tunnels capillaires seront fonction des calibres de ces derniers et, de même, pour une part (réserve faite de l'intervention constante d'une force électromotrice de filtration) la polarisation des septums.

Il est difficile, nous l'avons vu, de connaître avec quelque précision le diamètre moyen des interstices capillaires d'une membrane naturelle. Mais il est possible, nous le savons, de constituer des parois par l'entassement de grains insolubles. Et si l'on peut faire en sorte que les diamètres de ces grains soient uniformes, les diamètres des interstices, de structure régulière, que laissent entre eux ces grains entassés, seront proportionnels au diamètre des grains. La centrifugation fractionnée des grains de gomme-gutte ou de mastic, dont les surfaces complètement lisses sont comparables à celles de billes de verre, fut le procédé qu'avait utilisé déjà Jean Perrin (dans ses recherches sur le mouvement brownien) pour obtenir des grains ou gros ou petits, mais d'un diamètre uniforme.

Or, en entassant dans la partie médiane d'un tube en U des grains d'un diamètre de 1^{μ} pour une première série d'expériences, et d'un diamètre uniforme de 4^{μ} pour une autre série, et séparant par cette sorte de diaphragme des solutions de H Cl $\frac{n}{10}$ et $\frac{n}{1000}$, Mlle Choucroun observa une polarisation de ce diaphragme nettement plus forte dans le cas des petits grains. Mlle Choucroun admet de même (*C. R. A. S.*, 29 août 1927) que des diaphragmes

constitués par des gelées de gélatine peuvent, lorsque la concentration en gélatine est suffisante (les dimensions des interstices devenant alors assez petites), retarder le passage des ions H^+ par rapport à celui des ions Cl^- malgré la mobilité beaucoup plus grande des cations.

Les facteurs électriques de l'osmose.

Parmi les processus que conditionne l'interposition de septums polarisés entre des solutions d'électrolytes en relations d'échanges, il est naturel que les effets osmotiques aient retenu d'abord notre attention, puisque nous avions envisagé la force électromotrice de filtration qu'engendre le glissement des veines liquides, revêtues de charges électriques, le long d'interstices capillaires, comme un facteur constant de cette polarisation. Mouvements osmotiques et polarisation de membranes nous apparurent donc, dès le début de nos recherches, comme deux processus solidaires.

Ici, nous devons faire une remarque : dans les traités de Physique (du moins dans ceux qu'on consultait il y a une quinzaine d'années), il n'était question que de l'endosmose. Cependant, au cours de ses investigations, Dutrochet, séparant par des septums inertes de l'eau pure de solutions diluées d'acide fort, observait déjà des osmoses négatives se dessinant de la solution vers l'eau. D'autre part, depuis longtemps déjà, les biologistes qui étudièrent les échanges osmotiques à travers les tissus vivants furent conduits à des constatations qui les déconcertèrent. Déjà Heindenhain, isolant sur le chien vivant, entre deux ligatures, un segment d'anse intestinale, dont la vascularisation était respectée, et y introduisant des solutions salines, tantôt isotoniques au plasma, tantôt hyper ou hypotoniques, observait que le sens des échanges entre ces solutions et le sang circulant dans le réseau vasculaire n'était pas du tout ce que pouvait faire prévoir le rapport des concentrations moléculaires des liqueurs en présence (le sérum et la solution). A certains niveaux de l'intestin, l'eau de la solution fortement hypertonique au sérum n'en filtrait pas moins à travers l'épaisseur des tissus, diluant le sang; à d'autres niveaux, des solutions hypotoniques au sérum, introduites dans l'anse isolée, se diluaient en quelques instants. D'autres observations furent

faites sur d'autres tissus, telles celles de Loeb, relatives au changement de volume des muscles vivants immergés dans des solutions iso-, hypo- ou hypertoniques. Toutes aboutirent à cette conclusion que dans les organismes vivants les différences de concentration moléculaire ne suffisent pas à rendre compte du sens des échanges.

C'est le rapprochement que nous fîmes des résultats d'anciennes expériences de Graham (*Annales de Chimie et de Physique*, 1855) sur le comportement osmotique d'un grand nombre de solutions et du phénomène de polarisation des membranes, qui nous fit entrevoir que dans le mécanisme de l'osmose des solutions d'électrolytes, les facteurs électriques pouvaient jouer un rôle capital et que leur intervention permettrait peut-être d'expliquer les anomalies déconcertantes qu'étaient aux yeux des biologistes et des physiciens les osmoses négatives (1).

Les septums qu'utilisait Graham n'étaient pas des septums hémiperméables (au ferrocyanure de cuivre, par exemple), mais des septums non préparés, en parchemin de mouton ou vessie de porc, que n'imprégnait aucun précipité d'un sel insoluble. Il les tendait sur un osmomètre ordinaire qui plongeait dans un vase rempli d'eau; la température était maintenue constante et la durée de l'expérience était de 5 heures, au bout desquelles était notée la hauteur d'ascension dans le tube de l'osmomètre; celle-ci mesurait ce que Graham appelait la « force osmotique » de la substance dissoute dont l'osmomètre était rempli.

Les expériences de Graham ont porté sur un grand nombre de corps; son but était de voir s'il n'existait pas entre leur constitution chimique et leur « force osmotique » une relation cachée. Les concentrations des solutions ne dépassaient jamais 1 pour 100. Voici l'ordre dans lequel Graham classe les substances qu'il étudia au point de vue de leur « force osmotique » :

I. Substances dont la force osmotique est négligeable (dans les conditions ci-dessus définies où se plaçait l'auteur). Figurent dans cette catégorie tout un ensemble de substances dont le trait commun est de n'être pas électrolytiques : saccharose, glucose,

(1) Pierre Girard, *C. R. A. S.*, 4 juillet 1910.

mannite, alcool, salicine, amygdaline, tannin, gomme arabique, etc.

II. Substances dont la force osmotique est décelable, mais faible. Dans cette catégorie ne figurent que des sels neutres

$$NaCl,\ CaCl_2,\ Na_2SO_4,\ MgSO_4,\ \ldots.$$

III. Substances dont la force osmotique est grande ou très grande. Dans cette catégorie figurent principalement des sels acides ou basiques s'hydrolisant aisément

$$Na_2CO_3,\ K_2CO_3,\ Al_2Cl_6,12H_2O,\ UO_2(NO_3)_26H_2O,$$
$$CuCl_2,\ Pb(NO_3)_2,\ SnCl_2,2H_2O,\ \ldots.$$

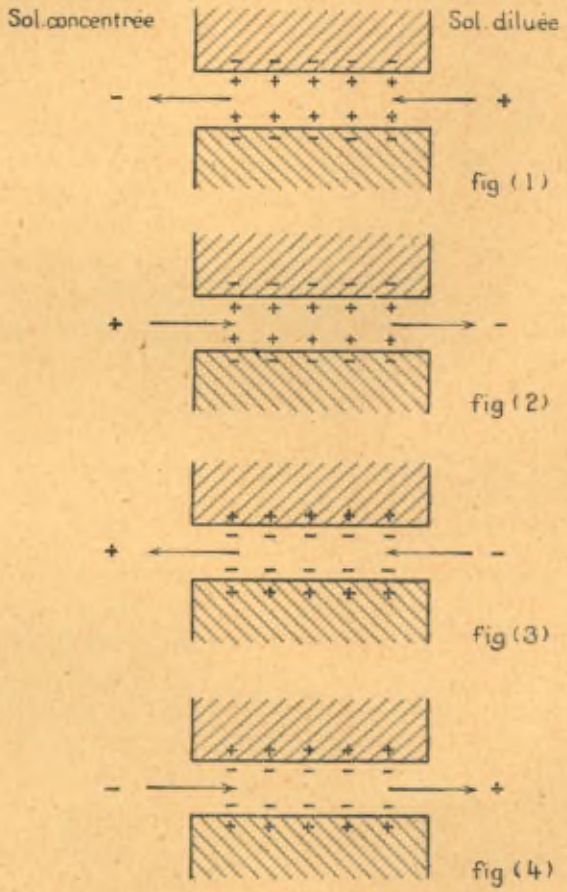
IV. Substances présentant une force osmotique négative importante; ce sont les acides forts monovalents, quelques acides divalents, et des sels acides comme le trichlorure d'or, le bichlorure d'étain, etc.

Or, les solutions de corps non électrolytes qui, à travers des septums ordinaires, indifféremment perméables, n'engendrent pas de mouvements osmotiques, ne polarisent pas ces septums. Quant aux électrolytes, les solutions de sels neutres qui ne les polarisent que faiblement n'engendrent que de petits mouvements osmotiques.

Au contraire, tous les électrolytes qui engendrent de fortes osmoses, soit positives, soit négatives, polarisent très fortement les septums. Les exemples cités par Graham ou recueillis par nous-mêmes ne pouvaient laisser aucun doute sur l'existence d'une étroite relation entre le glissement des veines liquides (quel qu'en soit le sens) à travers les interstices capillaires des membranes et la polarisation de ces dernières. Quant au sens même de ce déplacement, il s'expliquait aisément en tenant compte simultanément de la configuration de la couche double le long des canaux capillaires et du champ correspondant à la différence de potentiel d'une face à l'autre du septum polarisé.

Nous pouvons être immédiatement renseignés sur la configuration de cette couche double par les règles de l'électrisation d'adsorption et l'épreuve de l'osmose électrique. Nous savons déjà qu'au contact d'une solution alcaline par rapport à son point isoélectrique la paroi intérieure de chaque tube capillaire

se comporte comme si elle était revêtue de charges négatives et la veine liquide qui remplit le capillaire comme revêtue de charges positives. Dans ces conditions, l'osmose sera positive si la différence de potentiel d'une face à l'autre du septum est orientée de



telle façon que le potentiel le moins élevé se trouve du côté de la solution de plus grande concentration moléculaire (*fig.* 1); elle sera négative, au contraire, si la différence de potentiel est orientée inversement (*fig.* 2).

Si la solution qui remplit les interstices capillaires est acide par rapport au point isoélectrique de la substance de la paroi,

tout se passe comme si cette paroi se revêtait de charges positives et la veine liquide de charges négatives. Dans ces conditions, l'osmose sera positive si la différence de potentiel d'une face à l'autre du septum est orientée de telle façon que le potentiel le plus élevé se trouve du côté de la solution de plus grande concentration moléculaire (*fig.* 3). Elle sera négative pour une orientation inverse (*fig.* 4).

Ces processus osmotiques, où entrent en jeu — *indépendamment de toute source électrique extérieure au système* — le signe de la veine liquide et la différence de potentiel d'une face à l'autre de la membrane polarisée, plus de 100 expériences de contrôle nous en ont montré l'absolue généralité.

Le tableau ci-après, qui en reproduit quelques-unes, illustrera les règles que nous venons d'énoncer.

Si l'on multiplie les exemples et qu'on s'adresse à des solutions de toutes sortes d'électrolytes, on s'aperçoit que les conditions nécessaires à l'obtention d'osmoses négatives sont réalisées aussi fréquemment que les conditions nécessaires à l'obtention d'osmoses positives; en sorte que les premières cessent absolument de nous apparaître comme des cas d'exception.

Il va de soi que, dans tous les cas, le facteur endosmotique qu'est le gradient de concentration des deux solutions opposées l'une à l'autre, ne cesse pas de jouer son rôle. Mais ses effets peuvent se trouver masqués par la superposition de facteurs électrostatiques qui assurent le glissement des veines liquides en sens inverse. Enfin, il convient de rappeler que ces processus électrosmotiques n'apparaissent qu'au début de l'évolution dans le temps des systèmes osmotiques. Au fur et à mesure que l'équilibre de diffusion tend à s'établir, la polarisation de la membrane diminue, puis disparaît, et avec elle les processus électrosmotiques qu'elle conditionne. Graham avait déjà fait l'observation que pour les électrolytes doués d'une grande « force osmotique » c'est aussitôt que s'amorce le déplacement dans le tube osmométrique, et assez vite — au bout de 4 ou 5 heures — que ce déplacement a atteint le plateau qui mesure précisément cette force.

Nous n'utilisâmes, dans nos expériences d'osmose que des membranes en parchemin animal.

Solutions opposées à l'eau distillée.	Voltage du système électrode normale-solution-eau-électrode normale.	Voltage du système cloisonné.	Orientation du champ actif (1).	Signe de la veine liquide.	Sens de l'osmose (2).	Ascension en millimètres (3).
	volt	volt				
K_2CO_3	0,026	0,060	— +	+	+	439
$UO_2(AzO_3)_2 6H_2O$	0,034	0,064	+ —	—	+	458
$CuCl_2$	0,036	0,070	+ —	—	+	351
$Al_2Cl_6 12H_2O$	0,040	0,070	+ —	—	+	540
$SnCl^2$	0,040	—0,060(4)	+ —	—	+	»
K_2SO_4 légèr. alcalin.	0,032	0,048	— +	+	—	220
$Hg(NO_3)_2$	0,020	—0,010(4)	+ —	—	+	»
$BaCl_2$ légèr. acide	0,034	—0,036(4)	+ —	—	+	105
HCl 1/100 N	0,060	0,040	— +	—	—	100
HNO_3 1/100 N	0,060	0,040	— +	—	—	100
$C_2H_2O_4$	0,070	0,036	— +	—	—	96
$SnCl_4$	0,098	0,030	— +	—	—	»
$C_2H_4O_2$	0,030	0,020	— +	—	—	74
H_2SO_4 légèr. acide	0,034	0,017	— +	—	—	39
$BaCl_2$ légèr. alcalin.	0,040	0,024	+ —	+	—	40
$MgCl_2$	0,030	id.	»	»	+	15
Na_2SO_4	0,014	id.	»	»	+	12
$MgSO_4$	0,008	id.	»	»	+	8
NaCl	0,017	0,013	»	»	+	20

(1) Le signe de gauche est celui de la solution. Le signe de droite est celui de l'eau pure. Le signe + correspond au potentiel le plus élevé et — au potentiel le moins élevé.

(2) Le signe + indique que l'osmose est positive, c'est-à-dire qu'elle se dessine de l'eau vers la solution; le signe — qu'elle se dessine de la solution vers l'eau.

(3) Ces ascensions se rapportent (sauf pour HCl et HNO_3 employés en solutions 1/100 N) à des solutions à 1 pour 100, remplissant un osmomètre d'une capacité de 180^g sur lequel était tendue une vessie de porc dégraissée à l'alcool chaud puis lavée 48 heures à l'eau distillée. Le diamètre de la surface circulaire en vessie de porc était de 0^m, 14. Le tube capillaire surmontant l'osmomètre avait 7^{mm}, 5 de section. La durée de l'expérience était de 5 heures à la température de 18°. La capacité du vase où plongeait l'osmomètre était de 360^g. Les chiffres figurant dans la dernière colonne sont en partie empruntés aux expériences de Graham. Les autres résultent de nos propres expériences faites dans les conditions où se plaçait Graham (*Ann. Chimie et Physique*, 1855).

(4) L'interposition du septum change ici le sens du voltage.

D'intéressantes observations sur les osmoses de solutions d'électrolytes à travers des parois très différentes par leur nature furent apportées plus récemment par Bartell (1), qui utilisa pour ses expériences de la porcelaine, des métaux finement divisés, des tissus végétaux, du papier parchemin, des tissus animaux, la peau de batteur d'or, de la gélatine, du collodion, etc. De quelque nature que fût la paroi utilisée, le signe électrique de la veine liquide remplissant les canaux capillaires et la différence de potentiel d'une face à l'autre de la paroi polarisée, se montrèrent toujours, dans les expériences de Bartell comme dans les nôtres, les facteurs prépondérants du glissement des veines liquides.

Les conséquences chimiques de la perméabilité sélective des membranes aux ions.

Inégale vitesse de passage des ions à travers une paroi polarisée. — Reprenons l'exemple d'une membrane en parchemin séparant de l'eau pure une solution de $Ba\,Cl_2$ acidifiée par HNO_3. L'adsorption élective des ions H^+ par les parois des interstices capillaires qui la traversent ayant pour effet d'opposer au passage des cations, des ions Ba^{++} principalement, un obstacle électrostatique, ceux-ci s'accumuleront au voisinage de la face de cette membrane que baigne la solution acide.

Les anions, les ions Cl^- surtout, dont le passage est, au contraire, facilité, s'accumuleront sur l'autre face et ne diffuseront vers l'eau qu'au fur et à mesure que pourront les rejoindre en nombre équivalent ceux des cations de la solution dont le passage, bien que contrarié, est cependant le plus facile : les ions H^+ en l'espèce (2).

Supposons la solution composée de telle façon que le nombre des ions Cl^- y est égal au nombre des ions NO_3^-, et le nombre des ions Ba^{++} égal à la moitié du nombre des ions H^+. L'analyse

---

(1) Bartell, *Proced. of the Nation. Acad. of Sciences of U. S.*, juin 1920, et Bartell et Hacker, *Ann. Chim. Soc.*, 38, 1916, p. 1029.

Bartell ignorait certainement nos publications, de six années antérieures aux siennes, quand il fit paraître ces Mémoires dont les conclusions sont identiques aux nôtres.

(2) Pierre Girard, *C. R. A. S.*, 19 août 1918.

chimique quantitative du milieu de diffusion nous a donné, à Li-Shou-Houa et moi-même, pour les différents ions diffusés exprimés en ions-gr. par litre, les valeurs numériques suivantes (pour une durée d'expériences de 45′) :

Cl^-	0,0100
Ba^{++}	0,0013
NO_3^-	0,0070
H^+	0,0143

Si l'on remplace $BaCl_2$ par $MgCl_2$, on trouve dans le milieu de diffusion (toujours en ions-gr. par litre)

Cl^-	0,0080
Mg^{++}	0,0012
NO_3^-	0,0060
H^+	0,0120

Enfin, on trouve dans le milieu de diffusion, dans le cas d'une solution de NH_4Cl acidulée par HNO_3, le nombre d'ions NH_4^+ dans la solution étant ici égal au nombre des ions H^+

Cl^-	0,0080
NH_4^+	0,0018
NO_3^-	0,0060
H^+	0,0120

Le nombre des cations du sel neutre, à quelque anion qu'on le rapporte, Cl^- *ou* NO_3^-, *reste toujours très inférieur à ce qu'exigerait l'équivalence chimique.*

Comme c'est avec des ions H^+ qu'est satisfaite cette équivalence, cela revient à dire que l'addition d'un sel neutre à une solution d'un acide fort, accroîtra de façon importante le débit des ions H^+ dans le milieu de diffusion — et c'est bien, en effet, ce que l'expérience confirme (1).

Si, au lieu d'acidifier la solution du sel neutre, nous l'alcalinisons au contraire, l'analyse chimique m'a montré que, cette fois,

(1) Il est clair que ceci n'est pas en contradiction avec ce que nous venons de dire de l'obstacle électrostatique que rencontrent ces mêmes ions H^+ à franchir les conduits capillaires du septum. Les anions Cl^- et NO_3^- ne diffuseront dans ce milieu qu'au fur et à mesure que les rejoindront les ions H^+ retardés dans leur passage, mais bien moins toutefois que les ions Ba^{++} divalents.

ce sont les cations du sel qui diffusent le plus vite à travers le septum, les anions, surtout s'ils sont polyvalents, s'accumulant au voisinage de la face baignée par la solution alcaline.

Or, ce sont maintenant les ions OH^- qu'adsorbent électivement les parois des interstices capillaires, l'orientation de la couche double le long de ces interstices étant l'inverse de ce qu'elle était précédemment, de même qu'est inversée l'orientation de la différence de potentiel qui correspond à la polarisation du septum.

Adsorption ionique élective, polarisation du septum, obstacle inégal qu'oppose celui-ci au passage d'un milieu vers l'autre des différents ions, nous apparaissent toujours comme trois processus solidaires.

Ce sont des membranes en parchemin animal (soigneusement décalcifiées) que nous utilisâmes dans nos expériences. Choisissant comme objet d'étude des membranes en collodion durci, Michaëlis et Fujita (*Bioch. Zeitschrift*, 161, 1925, p. 47), séparant de l'eau pure une solution de H Cl, constatèrent que ni H^+, ni Cl^- ne diffusaient vers le milieu de diffusion. Mais si l'on remplace l'eau par une solution de K Cl, celle-ci devient acide par échange des ions K^+ et H^+. De même, si l'on cloisonne avec un tel septum un système constitué par une solution de K Cl et une solution de Na Cl, on enregistre un échange des ions K^+ et Na^+. Mais si l'on substitue à ces solutions une solution de K Cl et de $K NO_3$, on ne constate aucun échange entre les anions Cl^- et NO_3^-.

L'expérience de César Becquerel nous offre un exemple très remarquable, mais dont le mécanisme est aussi plus complexe et d'une interprétation plus difficile, de membranes sélectivement perméables aux ions des milieux qu'elles cloisonnent. Parmi les formes possibles de cette expérience, envisageons celle-ci que j'ai particulièrement étudiée : un septum en parchemin sépare une solution de $Na_2 S$ d'une solution de $Cu Cl_2$. Le septum imprégné de Cu S est complètement imperméable aux ions Cu^{++} et, en sens inverse, aux ions S^{--} (le soufre qu'on trouve dans le compartiment cuprique est à l'état de soufre amorphe). En revanche, il laisse passer les ions Cl^- vers la solution sulfurée avec une très grande facilité. Quant aux ions Na^+, leur passage vers la solution cuprique est fonction des concentrations — équimoléculaires dans nos expériences — des solutions en présence. Les réactifs du

sodium révèlent, pour les solutions normales et jusqu'à $\frac{1}{5}$ normale, une perméabilité nulle ou très faible. Il n'est pas possible d'avoir d'indications directes sur la variation de concentration des ions OH^- dans la solution sulfurée. Mais les variations du p_H de la solution cuprique nous donnent, en revanche, des renseignements intéressants : dans les nombreuses déterminations que nous avons faites, M. Platard et moi, les quantités d'hydrogène diffusées sous forme d'ions H^+ furent en moyenne mille fois inférieures à celles qui auraient été équivalentes au chlore diffusé sous forme d'ions Cl^- vers la solution sulfurée. Comme il n'apparaît pas du tout d'hydrate cuivrique, on est autorisé à penser qu'une même quantité d'ions OH^- a diffusé en sens inverse, l'analyse ne laissant supposer aucun autre composé que H_2O où ces ions OH^- puissent figurer.

Les effets chimiques. — En somme, les perturbations apportées dans les vitesses de passage des ions d'un milieu vers l'autre, par l'interposition d'un septum polarisé, sont telles que les anions et les cations *d'une même molécule dissociée* ne se retrouvent plus dans le milieu de diffusion en proportions chimiquement équivalentes.

L'exemple, très simple, d'une solution de $BaCl_2$ acidifiée par HNO_3 est, à cet égard, significatif. Les ions Cl^- diffusent dans le milieu de diffusion en proportion prépondérante par rapport aux ions Ba^{++}, tout de même que les ions H^+ par rapport aux ions NO_3^-.

Remarquons que, jusqu'à ces temps derniers, c'est un autre mode de perméabilité sélective qu'ont cru seul possible les biologistes — à l'exception de quelques auteurs comme Hamburger. Dans cette conception, l'inégalité des vitesses de passage se rapporte aux molécules ionisées : les anions et les cations — solidaires les uns des autres — de telles molécules dissociées passant facilement et en nombre équivalent dans le milieu de diffusion; les anions et les cations de telles autres molécules passant au contraire difficilement, sans toutefois ici encore que l'équivalence chimique soit rompue. Nous ne comprenons pas pour notre part quelle sorte de liens pourraient maintenir solidaires les uns des autres les anions et les cations de molécules qui n'existent plus en tant

que molécules. Mais, quoi qu'il en soit, les conséquences chimiques pouvant découler de ces deux modes de perméabilité seraient très différentes.

Le deuxième mode, envisagé par la majorité des auteurs, ne comporterait aucun autre effet chimique que celui qu'on observerait en introduisant — disons très lentement — dans le milieu de diffusion, telle ou telle molécule dissociée. Il serait tel, si ce milieu de diffusion contient déjà d'autres molécules, que ce que peut nous faire prévoir notre connaissance pratique des affinités et des réactions catalytiques. En somme, nous n'aurions rien à en apprendre.

Il en va tout autrement du premier mode.

Nous allons passer en revue quelques exemples des effets chimiques qu'engendre la perméabilité ionique élective des septums, le principe de neutralité à l'intérieur de chaque phase liquide restant sauvegardé. En particulier, l'étude du phénomène de Becquerel nous fera comprendre le rôle incombant à ces propriétés des membranes dans certains processus catalytiques d'oxydo-réduction, et l'interprétation des faits chimiques qui résultent de l'intervention de ces propriétés nous conduira à envisager dans les solutions la présence d'électrons — liés de façon lâche à des molécules d'eau — en équilibre statistique avec certains atomes ou certaines molécules.

A vrai dire, le triage ionique effectué par la membrane ne comportera pas toujours des conséquences proprement chimiques. Il pourra se faire que dans les phases liquides que la membrane sépare, la sauvegarde du principe de neutralité soit assurée simplement par passage ou échange d'ions existant déjà dans le système, sans qu'il disparaisse et qu'il apparaisse de molécules nouvelles. Tel est précisément le cas d'une solution de $Ba\,Cl_2$ acidifiée par $H\,NO_3$ diffusant vers de l'eau pure à travers une membrane.

Il n'y a pas ici de conséquence chimique, ou du moins de conséquence chimique se traduisant par un effet thermochimique.

Effets de dissociation. — Nous verrons, au contraire, apparaître un effet chimique, d'ailleurs singulier, puisqu'il équivaut dans l'ancien langage chimique au déplacement d'un acide fort par

un acide faible, si nous acidifions la solution de $Ba\,Cl_2$ avec un acide très peu dissocié, tel que l'acide formique ou l'acide acétique. L'obstacle apporté au passage des ions Ba^{++} et le facile passage des anions Cl^- entraînent la dissociation de l'acide faible. Les ions Ba^{++} sont neutralisés dans la solution par les anions de l'acide faible et il apparaît dans le milieu de diffusion, en ions H^+ et Cl^-, de quoi faire de l'acide chlorhydrique. Il est facile d'identifier celui-ci (réaction de Gunsbourg). Mais la seule détermination du rapport du nombre des anions au nombre des cations du sel neutre diffusés dans l'eau, suffit à nous renseigner sur la réalité d'un tel processus.

Les chiffres suivants se rapportent à des expériences où l'acide faible était de l'acide formique; le coefficient de dissociation de $Ba\,Cl_2$ étant égal à 1, la dissociation de l'acide organique ne dépassait pas 5 à 10 pour 100 du nombre des molécules totales.

Dans une expérience, on trouve (en ions-gr. par litre) :

Cl^-	0,0050
Ba^{++}	0,0012

Dans une autre :

Cl^-	0,0070
Ba^{++}	0,0014

Et dans une troisième :

Cl^-	0,0024
Ba^{++}	0,0004

On voit que ce peut être les deux tiers des ions Cl^- diffusés qui offrent de quoi faire de l'acide chlorhydrique.

En substituant l'acide acétique à l'acide formique, nous aurions des résultats semblables.

Enfin, il est important de noter que les ions H^+ peuvent provenir de la dissociation des molécules d'eau sans que figurent dans la solution de $BaCl_2$ des molécules d'acide faible. Des parois en parchemin de mouton, qui se polarisent au contact d'une solution neutre de $Ba\,Cl_2$ par dissociation superficielle et fixation élective d'ions Ba^{++}, se comportent comme sélectivement perméables aux ions Cl^- (Mestrezat et P. Girard, *C. R. Soc. Biol.*, T. XCV,

1926, p. 638), et c'est encore ici H Cl qu'on identifie dans le milieu de diffusion (1).

Il est impossible de ne pas être frappé de l'analogie de ces résultats avec les exemples qui nous sont offerts par la nature organisée. Nous rappellerons seulement ici l'élaboration de H Cl par les cellules des glandes gastriques. Le sang n'offre en ions H^+, que ceux-ci proviennent de l'acide carbonique ou de l'eau dissociée, que de quoi faire, avec les ions Cl^- du Na Cl, des quantités infimes de H Cl, sans rapport aucun avec celles élaborées par les cellules des glandes gastriques. Invraisemblable apparaît donc l'hypothèse de molécules préformées dans le sang et que draîneraient électivement les cellules actives des glandes.

D'autre part, en attribuant, avec la plupart des biologistes, aux parois des cellules une perméabilité moléculaire (les molécules envisagées fussent-elles ionisées), on ne voit pas qu'il soit possible de rendre compte d'autre chose que de différences de concentration. L'apparition dans le cytoplasme cellulaire de molécules nouvelles inexistantes dans le milieu nourricier (H Cl en l'espèce) s'explique, au contraire, si l'on admet un triage d'ions au niveau des parois des cellules. Ici, ce seraient les ions Cl^- du Na Cl dont le passage à travers les parois des cellules glandulaires se trouverait favorisé par rapport au passage des cations alcalins. Ils diffuseraient dans le milieu cytoplasmique dans la mesure où ils entraîneraient avec eux les ions H^+ de H_2CO_3 par exemple, provoquant ainsi la dissociation progressive de l'acide faible et l'apparition de nouveaux anions et de nouveaux ions H^+, dont la répartition dans les milieux, de part et d'autre de la paroi, tout en sauvegardant le principe de neutralité, offrirait de quoi faire des molécules nouvelles.

Le passage électif des ions Cl^- aura pour conséquence un accroissement du p_H du milieu intérieur et l'apparition de carbonates alcalins qui coïncident en fait avec les phases d'activité gastrique.

---

(1) Dans les intéressantes expériences où M. Bigwood (*C. R. Soc. Biol.*, T. XCVI, p. 131-136) a étudié la répartition des ions Ca^{++} et Cl^- entre une solution de $Ca\,Cl_2$ et des blocs de gélatine immergés dans la solution, il apparaît aussi H Cl par passage privilégié du Ca dans la gelée. Mais, d'après l'auteur, il s'agit ici d'une répartition d'équilibre justiciable de l'interprétation de Donnan.

Au surplus, ce n'est même pas faire une hypothèse qu'attribuer aux parois vivantes une telle perméabilité sélective vis-à-vis des ions des milieux qu'elles séparent. Déjà Hamburger, en 1910-1912, était arrivé à cette conclusion que « la mesure suivant laquelle les métaux traversent les parois des hématies — c'étaient les cellules qu'il avait choisies comme objet d'étude — ne va pas de pair avec celle selon laquelle les radicaux acides y pénètrent ». Conclusion exacte et dont Hamburger a clairement compris l'importance, mais qui reposait sur une base expérimentale un peu étroite.

Nous avons repris la question, M. Mestrezat, M. Morax et moi-même, en choisissant comme paroi vivante séparant deux milieux électrolytiques la cornée et la paroi des vaisseaux ciliaires de l'œil de l'animal vivant. Nos expériences ont porté sur des sels de métaux alcalins, notamment $Ca(NO_3)_2$ et $MgSO_4$ dont les solutions baignaient la face externe de la cornée, ou bien, s'il s'agissait d'éprouver la perméabilité des vaisseaux ciliaires, remplaçaient, dans la chambre antérieure, un égal volume d'humeur aqueuse.

Dans le premier cas (diffusion à travers la cornée), le dosage microchimique des anions et des cations du sel diffusés dans l'humeur aqueuse nous a révélé une déficience considérable dans le nombre des cations diffusés. Dans le second cas (diffusion à travers la paroi des vaisseaux ciliaires), l'analyse donne un excédent, qui peut être également très important, de cations restant dans l'humeur aqueuse, la paroi vasculaire se laissant traverser, tout comme la cornée, beaucoup plus facilement par les anions. Ajoutons que si l'on répète la dernière expérience, non plus sur l'œil vivant, mais sur l'œil fraîchement énucléé, on retrouve cette fois dans l'humeur aqueuse, 50 minutes après qu'on les y a introduits, les anions et les cations du sel expérimenté, en proportion exactement équivalente, en sorte que les différences numériques enregistrées dans les expériences précédentes ne sauraient être attribuées à des réactions intra-oculaires intéressant les cations [1].

---

[1] Plus récemment, avec l'aide de mon préparateur, M. Parrod, j'ai repris ces recherches, choisissant comme objet d'étude la paroi duodénale du chien vivant. Celle-ci s'est montrée également perméable aux anions et aux cations

Processus d'oxydo-réduction. — Mais ce ne sont pas seulement des effets de dissociation qui peuvent résulter d'une diffusion élective des ions à travers une paroi polarisée (1). Un intérêt particulier s'attache aux effets d'oxydo-réduction. Le plus remarquable exemple d'un tel processus chimique, naissant au cours d'échanges entre des milieux électrolytiques séparés par une paroi sélectivement perméable aux ions de ces milieux, nous fut donné par César Becquerel, voici plus de 60 ans.

Si l'on sépare par une paroi poreuse une solution d'un monosulfure alcalin (Na_2S) d'une solution d'un sel cuivrique ($CuCl_2$), par exemple, au lieu qu'il se forme seulement, comme cela se passerait par réaction directe, du Cu S, du Na Cl et de l'eau, on voit apparaître à 15° (2), d'abord dans l'épaisseur de la paroi, un précipité de Cu S, puis, dans la solution sulfurée, des polysulfures dont quelques-uns sont stables, ce qui implique, à côté de molécules de Na_2S_2 et Na_2S_3, des molécules de Na_2S_4, et peut-être même de Na_2S_5, et, du côté de la solution cuivrique, du chlorure cuivreux (Cu Cl) ainsi que, adhérant à la face de la paroi, du cuivre métallique. On trouve aussi dans cette solution cuivrique du soufre amorphe précipité sans présence appréciable de composés oxygénés (acide sulfurique, hyposulfite, acides hydrosulfureux ou thioniques). L'expérience peut être faite avec d'autres sels de cuivre (nitrate, sulfate, acétate), avec des sels d'argent, de zinc, d'étain. M. Platard l'a faite également avec un sel ferrique et a substitué au sulfure un séléniure. L'allure générale du phénomène reste toujours la même, avec cependant quelques variantes : la réduction, par exemple, peut ne pas dépasser le stade correspondant au sel de protoxyde, comme c'est le cas pour le fer. Il serait fastidieux, et nous n'en tirerions aucun profit pour l'interprétation du mécanisme, de décrire le détail chimique de toutes ces expériences. Nous nous bornerons donc à l'étude du

---

de $MgSO_4$ (tous deux de même valence), électivement perméable aux anions de $Mg(NO_3)_2$ et, inversement, électivement perméable aux cations de K_3PO_4.

(1) Parmi ces effets de dissociation, on peut envisager le cas où la sauvegarde du principe de neutralité serait assurée par la démolition des molécules figurant dans la constitution de la membrane. Nous n'avons pas là-dessus de données expérimentales.

(2) L'expérience peut être faite à l'abri de l'air.

premier exemple cité et qui se réfère au système

$$Na_2S - CuCl_2.$$

En ce qui concerne la nature de la paroi, nous avons utilisé soit des vases de pile, soit le plus souvent du parchemin animal. Il est important de noter que Becquerel, ainsi qu'il l'indique dans l'Ouvrage qu'il a publié en 1875 : *Des forces physico-chimiques et de leur intervention dans les phénomènes naturels*, a découvert le phénomène qui porte son nom en faisant diffuser l'une vers l'autre une solution de Na_2S et une solution d'un sel cuivrique à travers des fentes capillaires pratiquées dans la paroi d'un tube à essai. Il observa que, lorsque la fente capillaire est très fine, il n'y apparaît pas de Cu S, cependant que les dentrites de cuivre se déposent en quantité sur la paroi du tube baignée par la solution cuivrique. Ceci nous fait déjà pressentir que, dans le déterminisme du phénomène, la section des conduits capillaires reliant les solutions entre elles est un facteur important dont dépendra sa réussite. Il est en effet possible, et cela nous est arrivé parfois, d'échouer dans la tentative de reproduire le phénomène de Becquerel; nous sommes persuadés que ces échecs sont dus à la structure des parois utilisées et notamment aux dimensions de leurs pores.

L'analyse chimique nous révéla, à M. Platard et à moi-même, que le facteur déterminant du phénomène de Becquerel résidait dans la propriété de la paroi séparant les deux milieux d'être inégalement perméable aux ions de ces milieux.

L'imperméabilité de la paroi aux ions Cu^{++} et le facile passage des ions Cl^- vers la solution sulfurée alors qu'en sens inverse il ne diffuse pas d'ions S^{--}, aurait pour conséquence, s'il n'intervenait un processus de compensation, l'apparition d'un excès de charges négatives sous forme d'anions dans la solution sulfurée (et de charges positives sous forme de cations dans la solution chlorurée). Quant à la nature de cette compensation, ce sont les faits chimiques eux-mêmes qui nous la révèlent, sans qu'il y ait lieu de faire intervenir d'hypothèse, ou tout au moins d'autres hypothèses que celles que comporte le langage atomique moderne et l'actuelle représentation que nous nous faisons de l'atome. Lorsque nous disons que les anions S^{--} de Na_2S dissocié passent

à l'état de soufre amorphe, ou sont engagés dans des molécules de polysulfure, nous devons nous représenter que de l'enceinte électronique de ces anions deux électrons se sont détachés (on peut même, en ce qui concerne la genèse des molécules de Na_2S_4 par exemple, se représenter, comme dans la conception de Kossel, qu'un anion S^{--}, en perdant six électrons de valence passe à l'état de cation tétravalent S^{++++} qui se combine à trois anions S^{--}). Ces électrons ainsi détachés de la couronne électronique externe des ions S^{--} viendront neutraliser l'excès des charges positives qui tendent à apparaître sous la forme de cations Cu^{++} dans la solution chlorurée. Sur une fraction de ces ions Cu^{++} en excès, deux électrons viendront prendre place sur la couronne électronique externe et c'est ainsi qu'apparaîtra du cuivre métallique. Sur une autre fraction, un seul électron occupera cette enceinte; ainsi prendront naissance les cations Cu^{+} monovalents qui figurent dans la constitution des molécules de Cu Cl.

La démonstration n'est d'ailleurs pas seulement qualitative, mais quantitative : de la quantité de soufre amorphe déterminée à l'état de $BaSO_4$ et de la quantité de polysulfure évaluée par le calcul (1), nous avons déduit et retrouvé, effectivement, les quantités de cuivre métallique et de Cu Cl qui se déposent.

Nous pouvons tout de suite remarquer qu'entre les éléments qui perdent des électrons et ceux qui en gagnent, aucune conjugaison n'est possible, les conditions de polarité faisant défaut (du soufre atomique ou un cation S^{++++} ne peuvent se combiner à 15° avec du cuivre atomique ou des ions Cu^{++}). C'est, en somme, l'inverse du schéma qui rend compte, tout au moins dans le domaine des hétéropolaires, de la genèse des molécules par la

(1) Le principe du calcul est le suivant : Prenons le cas particulièrement simple où la paroi est totalement imperméable aux ions Na^{+}. Les échanges entre les ions H^{+} et OH^{-} sont négligeables. Dans ces conditions, l'équilibre électrostatique exige qu'il disparaisse de la solution sulfurée des anions S^{--} en quantité équivalente à celle des ions chlore qui y ont diffusé. Ces ions S^{--} se retrouveront sous forme de Cu S et Cu_2S dans l'épaisseur de la membrane, et il est facile, après dissolution du sulfure dans le cyanure de potassium, de doser le cuivre et le soufre du sulfure. Ces anions S^{--} se retrouveront également sous forme de soufre amorphe qu'on dosera dans la solution cuivrique à l'état de $BaSO_4$, après avoir débarrassé la liqueur de toute trace de cuivre par l'électrolyse et avoir oxydé le soufre par l'eau oxygénée. Par différence, on a le soufre des polysulfures.

conjugaison d'éléments qui acquièrent, les uns par la perte, les autres par le gain d'électrons, des polarités opposées. Ici, la modification électronique consistant dans ce gain ou cette perte se fait à partir d'éléments déjà ionisés et non pas de molécules neutres. En outre, et la remarque est essentielle, nous sommes obligés de nous représenter que l'électron, entre l'ion S^{--} qu'il quitte et l'ion Cu^{++} qu'il réduit, effectue un certain parcours dont la longueur nous est inconnue, mais est égale au moins à plusieurs diamètres moléculaires, et ceci sans être lié à un noyau.

Mais si, entre les éléments qui ont perdu des électrons et ceux qui en ont gagné, toute combinaison est impossible, il n'en reste pas moins que, du fait du changement apporté dans la constitution de leur enceinte électronique externe, l'affinité des uns et des autres n'est plus la même. Les modifications de leur valence et même de leur polarité (un anion S^{--} devient un cation tétravalent S^{++++}) rendent alors possibles d'autres groupements chimiques, et l'apparition de molécules nouvelles (Na_2S_4, CuCl) *que la composition chimique initiale du système ne permettait nullement de prévoir à la température de l'expérience.*

Dans ces changements d'affinité commandés par de telles variations de la constitution électronique, ou, selon le terme usuel, dans cette « activation moléculaire », et dans les conséquences chimiques qu'elle comporte, nous reconnaissons déjà tout l'essentiel d'un processus catalytique.

Le mécanisme du phénomène de Becquerel. — Ainsi, des données mêmes de l'analyse chimique qualitative et quantitative, il résulte que le mécanisme des oxydations-réductions, dans le phénomène de Becquerel, réside dans le passage d'électrons de certains anions sur certains cations. De ce déplacement électronique, nous ne pouvons réellement pas douter. Il reste à en imaginer une modalité vraisemblable. J'avais d'abord supposé que les anions S^{--} perdaient leurs électrons de valence au cours de leur trajet le long des interstices capillaires du septum sous l'action de champs intenses. Mais j'ai préféré, à la réflexion, la représentation suivante susceptible de rendre compte d'un plus grand nombre de faits [1].

---

[1] Étudiant l'équilibre en milieu aqueux entre des ions et des atomes de chlore et de brome ($Cl^- + Br = Cl + Br^-$), Nernst fait observer que nous

Ce que nous savons de la valeur de l'énergie d'ionisation du soufre rend extrêmement vraisemblable l'existence dans la solution même de Na_2S d'une combinaison lâche entre les électrons qui ont quitté la couche électronique externe des ions S^{--} et des molécules d'eau qui leur serviront de véhicule. Ainsi s'établira un équilibre statistique entre les ions S^{--}, les ions $(H_2O)^-$ et les atomes de soufre (ou même des cations soufre). Comme, à chaque instant, il meurt autant de ces atomes qui redeviennent des anions S^{--} et autant d'ions $(H_2O)^-$ qu'il naît des uns et des autres, l'effet chimique sera nul, du moins à l'échelle de nos observations qui ne sauraient s'exercer sur des éléments de volume suffisamment petits pour suivre de telles fluctuations chimiques, très petites en raison du petit nombre d'ions $(H_2O)^-$ présents dans le milieu. Pour qu'apparaisse un effet chimique qui consistera en une oxydo-réduction, il faudra qu'un nombre sans cesse renouvelé de ces électrons, adsorbés par de l'eau, se trouvent « distraits » du milieu où l'équilibre statistique est réalisé entre eux, les ions S^{--} et les atomes de soufre, et qu'ils soient captés, non plus par ces derniers, mais par d'autres ions — ou d'autres molécules. La rupture de cet équilibre statistique, qui implique l'accroissement continu du taux de natalité des ions $(H_2O)^-$, est rendue possible à la fois par la perméabilité ionique élective du septum, l'obstacle qu'il oppose au passage des ions Cu^{++} dans un sens, des ions S^{--} dans l'autre, et par le mouvement électrosmotique qui se dessine toujours, en conformité des règles que nous énoncions tout à l'heure, de la solution sulfurée vers la solution cuprique [1].

A travers les interstices capillaires du septum, les ions $(H_2O)^-$ entraînés avec les atomes de soufre (les anions S^{--} se trouvant arrêtés au cours de leur trajet le long de ces conduits capillaires)

---

devons nous figurer un échange continu d'électrons entre l'atome de brome et l'atome de chlore. Et nous sommes forcés d'admettre, ajoute-t-il, que les atomes élémentaires d'électricité (les électrons) peuvent, au moins d'une façon transitoire, exister seuls sans être liés à un noyau.

[1] La différence de potentiel de part et d'autre du septum polarisé (qui est de l'ordre de $0^{volt},500$) est ici orientée de telle sorte que les potentiels les plus élevés sont du côté de la solution sulfurée, la veine liquide étant revêtue de charges négatives.

dans le flux des veines liquides, abandonneront les électrons qu'ils véhiculent aux cations Cu^{++}, qui tendent à s'accumuler du fait de l'obstacle opposé à leur passage à l'autre extrémité de ces conduits. La raréfaction de ces ions $(H_2O)^-$ ainsi distraits du milieu sulfuré entraînera le rétablissement de l'équilibre et la naissance de nouveaux ions $(H_2O)^-$ et ainsi de suite; d'où l'effet d'oxydo-réduction.

L'expérience m'a montré qu'il suffit de réduire ou d'annuler par une surpression convenable au-dessus de la solution cuivrique le mouvement osmotique pour diminuer considérablement le rendement du processus d'oxydo-réduction. Mais il faut remarquer que ce peut ne pas être seulement le débit des ions $(H_2O)^-$ qui est diminué de la sorte. En empêchant dans les canaux capillaires le glissement des veines liquides alcalines vers la solution cuprique, ou plus encore, en provoquant le glissement en sens contraire des veines acides, on modifie la constitution de la couche double le long de ces canaux et l'effet de triage ionique (obstacle opposé au passage des anions et des cations) qui en dépend et dont dépend, à son tour, la rupture de l'équilibre statistique entre les ions $(H_2O)^-$ et les atomes de soufre.

Le phénomène de Becquerel et l'électrolyse. — Remarquons que, dans un tel flux d'électrons véhiculés ici par des molécules d'eau, et dans les conséquences chimiques qui en résultent, nous retrouvons l'image assez exacte d'un processus d'électrolyse. Les différences consistent en ce que, dans le phénomène de Becquerel, il n'intervient pas de source électrique extérieure au système et en ce que l'eau se substitue à un conducteur métallique dans le passage des électrons (les veines liquides se trouvant parcourues en sens inverse par des électrons et des anions).

Divers auteurs ont interprété comme résultant d'une véritable électrolyse (d'une électrosténolyse, plus exactement) la réduction du sel cuivrique dans les expériences de Becquerel que nous avons décrites.

On suppose alors que c'est le Cu S imprégnant le septum, dans le cas où la solution opposée à celle du monosulfure est une solution cuivrique, qui fonctionne comme un conducteur métallique fermant sur lui-même un élément de pile (Wiedemann). « La

membrane, dit Freundlich, au contact intime de la solution oxydante et de la solution réductrice qu'elle sépare, se trouve revêtue sur ses deux faces de charges de signes opposés. Le potentiel qui en résulte engendre une force électromotrice au travers des pores mêmes de la membrane, lorsque le courant électrique se ferme sur lui-même au travers du précipité de Cu S qui constitue une cloison conductrice ». Ce serait alors sur la face négative de cette cloison que le cuivre se dépose à l'état métallique.

Disons tout de suite que si plausible qu'ait pu longtemps paraître cette interprétation, elle a contre elle un ensemble de faits qui nous paraissent la condamner. Déjà Becquerel, nous l'avons dit, avait lui-même fait l'observation que dans celles de ses expériences où les échanges s'effectuaient à travers des fentes très capillaires pratiquées dans la paroi d'un tube à essai, il n'apparaissait pas de sulfure métallique dans l'épaisseur de ces fentes, bien que la face de la paroi du tube baignée par la solution cuivrique se recouvrît de dentrites de cuivre.

Ajoutons que lorsqu'on sépare, comme nous l'avons souvent fait, les deux solutions avec un vase de pile, on observe, si l'on sectionne le vase perpendiculairement à sa paroi, que c'est dans l'épaisseur de celle-ci que se constitue le précipité de Cu S, sous l'apparence d'un liseré large de $\frac{1}{10}$ de millimètre, très régulièrement formé. Or, des nombreux grains de cuivre qui naissent du côté de la solution cuivrique, certains sont distants d'environ $\frac{1}{10}$ de millimètre de cette mince couche de Cu S et situés en avant d'elle vers la solution cuivrique. Des coupes histologiques pratiquées dans des parois constituées par des septums en parchemin, nous ont conduit à des observations semblables.

Notons encore qu'on peut substituer au Cu S un autre sulfure métallique, Fe S par exemple, dont la conductivité électrique est mille fois moindre que celle du Cu S, et cependant c'est avec des sels de fer que le rendement du processus d'oxydo-réduction est le plus élevé.

Nous pourrions multiplier ces objections; elles conduisent à cette conclusion que ce n'est pas, ou du moins que ce n'est pas seulement à travers le précipité de Cu S (fonctionnant comme conducteur métallique) que dans le phénomène de Becquerel des électrons sont transportés, des ions S^{--} qui les perdent, aux

ions Cu^{++} qui les gagnent. C'est bien par la voie de l'eau que, soit exclusivement, soit pour une part importante, ce transfert s'effectue (1).

Exemples empruntés à la chimie organique. — Bien que l'énergie d'ionisation du chlore soit supérieure à celle du soufre, et même à celle du brome, une réaction du genre

$$Cl^- + Br = Br^- + Cl$$

implique, comme l'a fait remarquer Nernst, un échange d'électrons entre atomes de Cl et de Br. Remarquons qu'il n'eût pas été absurde d'admettre, pour rendre compte du phénomène de Becquerel, que les ions Cu^{++} qui tendent à s'accumuler sur la face du septum que baigne la solution cuivrique, capturent au passage des ions $(H_2O)^-$ en équilibre statistique avec des atomes de Cl et des ions Cl^- dans la solution de $CuCl_2$. Ce seraient alors ces atomes de chlore qui diffuseraient vers la solution sulfurée. Ils repasseraient d'ailleurs immédiatement, par oxydation des anions S^{--} à l'état d'ions Cl^-. C'est la plus grande concentration probable des ions $(H_2O)^-$ qu'on suppose dans la solution sulfurée,

---

(1) Au cours d'investigations bibliographiques, nous avons trouvé, peu de temps après nos premières publications, que, dès 1890, Ostwald (*Zeitschrift für physik. Chem.*, t. VI, p. 71) substituait à l'interprétation de Wiedemann l'hypothèse que l'effet Becquerel s'expliquerait par une perméabilité exclusive de la membrane à l'anion des sels de cuivre. L'ion Cl^- franchissant ainsi la membrane « se trouverait neutralisé par l'ion Na^+ lequel, par suite de l'oxydation de l'ion S^{--} passant sous la forme S_2, devient libre ».

« Si l'on compte, ajoute Ostwald, des quantités d'électricité positive et négative figurant dans l'équation

$$2Cl^- + 2Na_2S = 2NaCl + Na_2S_2,$$
$$2(-) + 4(+), 4(-) = 2(+), 2(-) + 2(+), 2(-),$$

on voit qu'il y a avant la réaction 6 charges (—) et 4 charges (+), les deux unités d'électricité négative devenues libres se réuniront aux deux unités d'électricité positive des ions Cu^{++}. »

En fait, on ne voit pas comment des ions Cl^- — Ostwald admet que le chlore passe à l'état ionisé — peuvent oxyder des ions S^{--}.

Il n'en reste pas moins qu'à Ostwald revient la priorité de l'idée, tout au moins théorique, d'une paroi sélectivement perméable aux ions d'une molécule dissociée.

et aussi le sens du glissement des veines liquides qui nous a fait attribuer la réduction des ions Cu^{++} aux ions $(H_2O)^-$ en équilibre avec le soufre et les ions S^{--}. Tout au moins est-il raisonnable d'admettre qu'ils ont dans cette réduction une part prépondérante.

Mais supposons le schéma expérimental suivant : une solution de $CuCl_2$ séparée par une paroi de CuS d'une solution alcaline d'un fumarate alcalin. La rupture d'un équilibre statistique entre $(H_2O)^-$, les ions Cl^- et le chlore résultera de l'inégal obstacle opposé au passage des ions $(H_2O)^-$ capturé par les ions Cu^{++}, qui tendent à s'accumuler sur une face du septum, et aux atomes de chlore qui passent librement. Dans l'atmosphère de molécules d'eau dont les ions Cu^{++} s'entourent, les molécules d'eau ionisées seront capturées préférentiellement, et la capture de leurs électrons abaissera la valence du cuivre. La molécule organique chlorée qui apparaîtra le plus vraisemblablement est l'acide dichloro-succinique, le chlore se fixant de part et d'autre de la double liaison éthylénique, et l'oxydation prenant ici la forme d'une chloruration. En fait, à la température du laboratoire, au bout d'un nombre d'heures variable suivant la nature de la paroi, on voit apparaître du côté de la solution cuivrique du CuCl. Un titrage différentiel du chlore dans la solution cuivrique initiale d'une part, d'autre part dans cette solution en fin d'expérience (chlore du $CuCl_2$ et du CuCl) et dans la solution de fumarate restée alcaline, montre qu'une fraction notable de chlore diffusé dans cette dernière solution s'est fixé sur les molécules organiques. (Dans la solution de fumarate, le titrage du Cl est facilité du fait de la solubilité du fumarate d'argent en milieu nitrique.)

Il va de soi que, par réaction directe, un chlorure ne saurait effectuer en milieu alcalin une telle chloruration.

En somme lorsque, entre deux solutions électrolytiques, des échanges s'établissent à travers une paroi qui possède la propriété d'être sélectivement perméable aux ions de ces solutions, et que, dans l'une au moins de celles-ci on suppose un équilibre statistique entre des ions $(H_2O)^-$ et des atomes ou des molécules, il se pourra que le principe de neutralité soit sauvegardé dans l'une et l'autre solution, non pas par un simple échange d'ions, auquel précisément la perméabilité sélective de la paroi s'oppose, mais par le passage d'électrons (les ions $(H_2O)^-$ servant de véhicules de

certains anions sur certains cations). Il en résultera pour ces anions et pour ces cations une variation de leur affinité, ou, pour employer le terme habituel, une « activation ». Cette activation rend alors possibles des réactions consécutives se traduisant par des regroupements chimiques et l'apparition de molécules nouvelles, produits d'oxydation et produits de réduction, que la constitution initiale du système ne permettait pas de prévoir à la température de l'expérience. Nous avons déjà fait la remarque qu'on retrouve dans cette définition tout l'essentiel d'un processus catalytique. Nous ajouterons seulement deux observations. Ici, le mécanisme de l'activation des molécules est de la plus grande simplicité, et le mot « activation » représente à l'esprit quelque chose de tangible. Ce n'est certes pas toujours le cas. En quoi peut consister, du point de vue structure, l'activation d'une molécule de sucre ? Parfois, nous pouvons définir la variation correspondant à cette activation; elle consistera, par exemple, dans le dénouement d'une valence. Une molécule d'oxygène O = O (avec sa double liaison) deviendra — O — O —. Mais nous ne pouvons rien dire de la variation de la structure électronique qui correspond à cette activation. Ici, rien de plus simple : des électrons sont perdus ou gagnés.

Nous ajouterons que, probablement, cette modalité d'activation intervient fréquemment dans les processus biologiques d'oxydation-réduction. Rappelons-nous en particulier les processus d'oxydation-réduction où les ions de l'eau sont actifs. De tels ions ne sont par eux-mêmes ni réducteurs ni oxydants; ils n'acquièrent ces propriétés qu'en prenant les deux formes actives $\frac{1}{2}H^2$ et OH.

La seconde observation est relative au mode particulier d'intervention du septum en tant que catalyseur dans le phénomène de Becquerel : sa polarisation, l'obstacle qu'il oppose au passage des anions S^{--} et des cations Cu^{++} et le sens du glissement électrostatique des veines liquides le long des interstices capillaires qui le traversent, sont autant de conditions favorables à la rupture d'un équilibre statistique entre des ions $(H_2O)^-$, les ions S^{--} et les atomes de soufre et à la genèse continue de nouveaux ions $(H_2O)^-$, par rétablissement de cet équilibre qui, de nouveau, sera détruit, et ainsi de suite.

Les ions $(H_2O)^-$ *en milieu homogène. Potentiel d'oxydo-réduction.* — Ainsi, l'étude du mécanisme du phénomène de Becquerel nous a conduit à supposer dans des solutions en relation d'échanges, cloisonnées par un septum sélectivement perméable aux ions, l'existence d'électrons liés de façon lâche à des molécules d'eau. Le rôle catalytique du septum est de rompre, par le mécanisme physique que nous avons défini, l'équilibre statistique entre des ions S^{--} du soufre et des ions $(H_2O)^-$. Mais on peut imaginer un processus beaucoup plus simple de rupture d'un tel équilibre, se poursuivant cette fois en milieu homogène et sans qu'intervienne aucun septum. Nous avons déjà rappelé l'observation de Nernst relative à la transformation

$$Cl^- + Br = Cl + Br^-$$

en milieux aqueux. Il n'est guère vraisemblable que dans un milieu de constante diélectrique élevée (où les ions s'entourent d'un cortège de molécules du solvant), des atomes de brome puissent entrer en contact étroit avec des ions Cl^- et leur soustraire un électron. Aucune raison d'affinité, entendue dans le sens le plus général, ne justifie une telle représentation. Aussi sommes-nous conduits ici encore à supposer dans le milieu des électrons liés de façon lâche à l'eau. Ces ions $(H_2O)^-$, comme nous l'a fait remarquer M. Francis Perrin, ne pourront être qu'en petit nombre, notamment pour cette raison générale que les formes ionisées sont assez stables. S'il vient maintenant à figurer dans le système un accepteur d'électrons autre que l'émetteur, la rupture d'un équilibre statistique entre les ions A (Ai), les atomes A (Aa) et les ions $(H_2O)^-$, conformément au schéma

$$A(i) \rightleftharpoons A(a) + H_2O$$

puis son rétablissement, etc., auront pour effet d'accroître le taux de natalité des ions $(H_2O)^-$. D'où un processus d'oxydo-réduction qui se poursuivra dans le temps.

Ainsi, le p_H d'un milieu dépendra : 1° de l'énergie d'ionisation (affinité pour l'électron) des constituants du système en tant qu'émetteurs d'électrons et bien entendu de leur concentration, la concentration en ions $(H_2O)^-$ étant d'autant plus grande que cette énergie est plus petite; 2° de la concentration de consti-

tuants actifs en tant qu'accepteurs d'électrons ou en tant qu'accepteurs de constituants réduits par l'électron $\left(\frac{1}{2}H_2$ provenant de $H^+\right)$. Exemple : bleu de méthylène dans une solution de III.

Conclusions. — En résumé :

On est conduit à envisager que la perméabilité d'une membrane doit dépendre essentiellement de processus d'adsorption.

I. S'il s'agit de molécules entières non ionisées, l'adsorption du solvant aurait pour effet, d'après les théories récentes, de diminuer la section des conduits capillaires qui traversent la membrane dans son épaisseur, en sorte que les molécules les plus petites (celles du solvant, s'il s'agit de l'eau) puissent seules s'y engager, les molécules du corps dissous, supposées d'un plus grand diamètre, se trouvant arrêtées au passage.

II. S'il s'agit d'électrolytes, c'est l'adsorption élective d'une certaine sorte d'ions (conformément aux règles formulées par Jean Perrin) par les parois intérieures des conduits capillaires et les conséquences électrostatiques, répulsion ou attraction, que comporte cette adsorption élective qui commandent la différence des vitesses des ions dans le passage de ces conduits (1).

III. La polarisation de la paroi, dont l'un des facteurs est précisément l'inégal obstacle opposé à la diffusion des différents ions (l'apparition d'une force contre-électromotrice de filtration constituant l'autre facteur), comporte des conséquences électrosmotiques qui sont remarquables en ce qu'elles permettent d'interpréter les osmoses négatives.

IV. Le « tri » ionique effectué par la paroi polarisée comporte également des conséquences chimiques.

A. La nécessité que soit conservé, à l'intérieur des deux phases

(1) On peut concevoir, il est vrai, que la paroi intérieure des conduits capillaires soit chargée d'un certain signe par dissociation superficielle; mais celle-ci, le plus souvent, amorcera l'adsorption élective d'une certaine sorte d'ions (d'ions polyvalents principalement) d'un signe inverse présents dans la solution.

liquides que la membrane sépare, l'équilibre électrostatique, implique la dissociation de certaines molécules (molécules d'eau ou molécules dissoutes) en constituants ionisés se répartissant entre ces deux phases. Ainsi peut s'expliquer, pour des cellules vivantes (par exemple les cellules actives des glandes gastriques), la possibilité d'élaborer H Cl à partir de Na Cl et de CO_2 ou H_2O.

B. D'autre part, l'étude du phénomène de César Becquerel nous met en présence de processus d'oxydo-réduction dont le mécanisme s'explique en supposant l'existence d'ions $(H_1O)^-$ en équilibre statistique avec certains anions. La membrane intervient ici comme un catalyseur physique. Sa perméabilité sélective aux ions et le processus électrosmotique, que la polarisation conditionne, entraînent la rupture de cet équilibre, et, conséquemment, l'apparition de produits d'oxydation et de produits de réduction qui ne prendraient pas naissance par réaction directe d'un des milieux sur l'autre.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. GIRARD.

M. Girard. — Le point de vue auquel je me suis placé est différent de celui de M. Donnan en ce que les phénomènes qui ont retenu son attention et ceux qui ont retenu la mienne, se situent à des moments différents de la durée.

Le raisonnement de M. Donnan montre qu'un équilibre peut être atteint sans qu'il y ait uniformité dans la répartition des substances qui diffusent. Le schéma de M. Donnan n'implique d'ailleurs aucun état physique particulier ni aucun rôle actif de la membrane. Dans l'exemple classique où le rouge congo constitue l'un des deux milieux, c'est simplement en raison de sa nature colloïdale que l'anion ne traverse pas la membrane. Au contraire, les processus physiques et chimiques que nous avons décrits se localisent à un moment de la durée qui précède cet état d'équilibre. L'état de polarisation de la membrane, qui y joue un rôle essentiel, évolue dans le temps, passe par un maximum et s'annule quand la composition du milieu est devenue uniforme de part et d'autre du septum. Toutes les conséquences physiques et chimiques que comportait cet état de polarisation (électrosmose, processus de dissociation ou d'oxydo-réduction) disparaissent avec lui.

Cette évolution qui précède l'équilibre nous a paru intéressante du point de vue biologique; car *in vivo* il s'agit rarement d'états d'équilibre, mais de systèmes qui tendent vers un équilibre qui n'est pas atteint.

M. Perrin. — Je crois que les ions H_2O^-, formés par l'absorption d'électrons par les molécules d'eau, doivent jouer un rôle important dans les réactions des substances dissoutes. Il serait difficile d'expliquer les divers phénomènes décrits dans le Rapport de M. Girard sans cette hypothèse des ions H_2O^-.

M. Donnan. — Je voudrais discuter certains points du Rapport et je le ferai en suivant l'ordre de l'exposé de M. Girard :

1° A la page 262, sous le titre *Polarisation du septum*, M. Girard

expose le principe fondamental de sa théorie. Je dois avouer que je ne la comprends pas du tout. D'après cette théorie, les cations de la solution la plus concentrée diffuseraient plus difficilement à travers les capillaires dont les parois sont revêtues de charges positives, tandis que le passage des anions serait au contraire favorisé. Il se produirait ainsi une accumulation d'électricité positive (cations) au voisinage de la face du septum baignée par la solution concentrée, tandis que les charges négatives (anions) s'accumuleraient de l'autre côté. Je dois demander à M. Girard pourquoi il néglige de tenir compte de l'électricité négative due aux anions de la couche adsorbée.

Les ions positifs adsorbés et les anions distribués suivant les lois de Gouy produiront un gradient de potentiel et un champ de force correspondant, dirigé perpendiculairement aux parois du tube capillaire. Je ne vois pas, dans ces conditions, ce qui provoque le champ de force parallèle à l'axe du tube. Quelle que soit l'explication véritable du phénomène, il me semble que celle qu'en donne M. Girard n'est pas satisfaisante.

2° A la page 265, M. Girard dit que l'on trouve rarement des membranes semi-perméables aux ions. Cette affirmation est erronée. Je rappellerai que de nombreux ions protéiques ne diffusent pas à travers les membranes de collodion et que les enveloppes des globules rouges sont imperméables aux ions et molécules organiques et aux cations tels que Na^+ et K^+, mais tout à fait perméables aux anions inorganiques tels que Cl^-, HCO_3^-.

3° A la page 267, M. Girard dit que lorsqu'on plonge une paroi dans une solution acide, son potentiel s'élève toujours, tandis qu'il s'abaisse en solution alcaline. Je voudrais attirer l'attention de M. Girard sur les travaux de Freundlich, de Kruyt, de mes élèves Ellis et Powis, d'autres encore, travaux ayant montré que le potentiel augmente souvent, sinon toujours, avant de diminuer.

4° A la page 275, M. Girard indique qu'une fois l'équilibre atteint, *la polarisation de la membrane disparaît*. Je ne comprends pas comment l'établissement d'un équilibre de diffusion entre les deux solutions baignant la paroi peut faire disparaître l'adsorption des ions, car c'est justement cette adsorption qui provoquerait, d'après M. Girard, la polarisation de la membrane.

5° Aux pages 280 et 281, M. Girard semble croire que la majorité des biologistes qui se sont occupés de la perméabilité des membranes ont admis que celles-ci n'agissent que sur les molécules et n'empêchent pas le passage en quantités équivalentes de l'anion et du cation, et qu'on ne s'est pas occupé des cas plus compliqués d'échange et de diffusion des ions séparés. Il suffit de se reporter à la Bibliographie donnée à la fin de mon Rapport pour se rendre compte que l'opinion de M. Girard n'est nullement justifiée.

6° A la page 283, M. Girard fait des suggestions intéressantes concernant l'explication de la production d'une solution fortement acide (le suc gastrique) à partir du sérum plasmatique neutre. Si M. Girard veut bien se rapporter à la Bibliographie que je viens de mentionner, il verra que d'autres auteurs sont arrivés auparavant à la même interprétation de ce très curieux phénomène.

7° En discutant le phénomène remarquable découvert par César Becquerel, M. Girard admet l'existence de molécules d'eau « électronisées ». Ceci est une pure hypothèse *ad hoc*, et M. Girard ne donne aucune preuve à son appui. Je ne puis admettre que cette hypothèse soit correcte.

M. Girard. — 1. En ce qui concerne la première objection de M. Donnan, je répondrai qu'il s'agit d'un fait expérimental : l'expérience m'a montré que si un tube capillaire (schématisant le septum) relie une solution et l'eau pure par exemple, et si l'orientation de la couche double, indiquée par l'osmose électrique, est telle que la paroi du capillaire est positive et la veine liquide négative, ce sont les cations, surtout les polyvalents, qui sont ralentis dans leur mouvement de diffusion, tandis que le passage des anions, sans être accéléré, reste du moins facile. On constate, au contraire, le ralentissement de la diffusion des anions, surtout polyvalents, si la paroi est négative et la veine liquide positive. Quant à l'orientation du champ électrostatique s'opposant au passage des ions, je ne crois pas du tout, contrairement à l'assertion de M. Donnan, qu'*à l'entrée des conduits capillaires*, qui est la région importante à considérer, ce champ soit perpendiculaire à l'axe de ces conduits.

2. Quand je dis qu'on trouve rarement des membranes rigoureusement hémiperméables aux ions, il est de toute évidence que je n'envisage pas les ions protéiques, qui ne peuvent traverser la membrane déjà du seul fait de leur nature colloïdale. J'ajouterai qu'il me paraît douteux que les hématies soient *tout à fait* imperméables aux cations.

3. Quant à la troisième objection, je répondrai que chaque fois qu'on a affaire à une paroi qui n'est pas le siège d'une dissociation superficielle, il est parfaitement exact que son potentiel s'élève au contact d'une solution acide et qu'il s'abaisse au contact d'une solution alcaline. Ce sont les règles de l'électrisation de contact de Jean Perrin. Si la paroi est le siège d'une dissociation superficielle, son potentiel s'élèvera lorsque la solution est acide par rapport au point isoélectrique de la paroi.

4. C'est également un fait expérimental que la polarisation du septum disparaît avec l'équilibre de diffusion. Il est facile de l'interpréter : l'obstacle inégal et momentané opposé au passage des anions et des cations, est la condition essentielle de la polarisation. Cette polarisation dépend d'un processus de diffusion. Lorsqu'un équilibre de diffusion est établi, il ne peut plus y avoir de polarisation, bien que l'adsorption élective des ions par les parois des conduits capillaires persiste. La notion de polarisation, telle que je la conçois, et la notion d'électrisation de contact sont distinctes. C'est cette distinction que M. Donnan ne me paraît pas clairement réaliser.

5. Sauf erreur, je crois que ce sont les expériences de M. Mestrezat et les miennes qui ont établi, expérimentalement, la possibilité d'obtenir de l'acide chlorhydrique par dialyse à travers un septum d'une solution d'un chlorure et d'un acide peu dissocié. C'est ce résultat expérimental qui peut justifier, me semble-t-il le schéma de l'élaboration de l'acide chlorhydrique par passage sélectif des ions Cl^- à travers les parois des cellules gastriques.

6. Enfin, en ce qui concerne la dernière objection de M. Donnan, il est clair que les ions H_2O^- ne peuvent être qu'hypothétiques. Ils rendent compte de divers phénomènes analogues à ceux observés par Becquerel. Dans un système homogène dont le solvant a

une constante diélectrique élevée, l'eau par exemple, ils rendent compte de ce que des ions peuvent s'oxyder et se réduire sur place, sans qu'il y ait conjugaison entre eux, et permettent une schématisation simple des processus d'oxydo-réduction.

M. Perrin. — On a cherché en vain une autre explication du phénomène de Becquerel que celle indiquée par M. Girard.

M. Dony-Hénault. — Dans sa discussion approfondie du phénomène de Becquerel, M. Girard propose l'hypothèse nouvelle de molécules d'eau « électronisées », afin d'expliquer la libération du soufre. Permettez-moi d'émettre l'opinion que cette hypothèse n'est pas nécessaire et que le phénomène qui nous occupe peut s'expliquer plus simplement.

Étant donné le passage privilégié des ions de chlore vers la solution sulfurée, tel qu'il a été observé par M. Girard, on peut admettre fort simplement que la décharge des ions cuivriques avec formation d'ions cuivreux — phénomène qui nécessite un potentiel de 0,15 volt seulement — conduit à l'apparition du cuivre métallique. Car il s'agit d'une réaction d'équilibre, et à la température ordinaire la concentration en ions Cu^{+} est très faible (pour $CuSO_4$ 2 n + H_2SO_4 n, par exemple, cette concentration n'est que de $3{,}4.10^{-4}$ at.-gr. par litre). Il faut donc que le chlorure cuivreux se précipite, ou bien que ce soit le métal, suivant la réaction connue

$$2\,Cu^{+} \rightarrow Cu + Cu^{++}.$$

A l'entrée des pertuis du septum, s'ils sont très étroits, la concentration limite pourra être atteinte localement beaucoup plus vite que loin de la paroi. Au surplus, on connaît en chimie analytique la réaction

$$CuS + CuCl_2 \rightarrow 2\,CuCl + S,$$

qui pourrait peut-être se produire sur une face du septum.

M. Girard me paraît négliger également la constitution des solutions aqueuses de sulfure de sodium. Celles-ci ont été étudiées récemment encore par Jellinek (1). Ces solutions sont fortement

(1) *Z. phys. Ch.*, 102, 1922, p. 438-479.

hydrolysées et contiennent par conséquent, outre des ions OH^-, des molécules H_2S, qui traversent les uns et les autres le septum. La réaction simple

$$H_2S + 2CuCl_2 \rightarrow 2CuCl + 2HCl + S$$

donnera donc en même temps l'explication de l'apparition du soufre et du cuivre métallique.

Il paraît indiscutable qu'un transport de l'hydrogène sulfuré vers la solution cuivrique doive en tout cas résulter du simple phénomène de diffusion, et M. Girard signale à cet égard, dans son Rapport qu'une contre-pression sur la solution cuivrique ralentit le phénomène de Becquerel. Le même phénomène de réduction conduira dans le cas des sels ferriques aux sels ferreux, et, dans le cas des sels d'or ou d'argent, de nouveau au métal lui-même.

La propriété connue du sulfure cuivreux de se comporter comme un conducteur de première classe permet de comprendre qu'un courant électrique s'écoule par le septum et ferme le circuit, de sorte qu'il n'y a pas de différence de principe entre le dispositif de Becquerel et celui où deux électrodes existeraient des deux côtés d'un septum non conducteur.

Au point de vue chimique, du reste, l'intervention de molécules H_2S et d'ions OH^- est équivalente au schéma de M. Girard faisant intervenir les ions H_2O^- et les ions du soufre.

M. Girard. — M. Dony-Hénault suggère d'une part la possibilité d'une réaction entre la paroi imprégnée de Cu S et $CuCl_2$, et d'autre part la possibilité, par diffusion de l'hydrogène sulfuré vers la solution cuivrique, d'une réaction telle que

$$H_2S + 2CuCl_2 \rightarrow 2CuCl + 2HCl + S,$$

qui expliquerait l'apparition du soufre et secondairement, à partir de Cu Cl, la précipitation du cuivre métallique.

Mais, en fait, l'expérience montre qu'en remplaçant la solution de Na_2S par une solution de H_2S, on ne reproduit pas le phénomène de Becquerel. Il ne faut pas oublier que c'est l'impossibilité de fournir une interprétation réactionnelle simple de ce phénomène qui a tant intrigué les chimistes.

M. Mund. — Je pense avec M. Donnan que la base même de la théorie de la perméabilité sélective exposée par M. Girard mériterait d'être examinée de près. Il serait hautement intéressant de pouvoir démontrer, par l'application rigoureuse de la loi de Coulomb, que l'existence d'une couche double tapissant les parois des canalicules, doit effectivement aboutir à cette sorte d'engorgement électrostatique invoqué par M. Girard.

M. Perrin a fait remarquer que lorsqu'on passe en revue les différentes possibilités d'explication des faits si intéressants découverts par M. Girard, on se trouve conduit par éliminations successives au mécanisme suggéré. Il est cependant certain qu'il doit exister en fait d'autres causes de perméabilité sélective, puisque celle-ci se manifeste même dans le cas des molécules neutres non susceptibles de se dissocier. Comme après tout les ions, quoique chargés, ne sont que des fragments de molécules, il est légitime de se demander si les causes de semi-perméabilité intervenant dans le cas des molécules ne peuvent jouer également dans le cas des ions. Dès que l'on admet l'existence d'un mécanisme quelconque (électrostatique ou non) capable de produire une perméabilité sélective de la membrane par rapport aux différents constituants d'une solution, la théorie de M. Donnan, quoique relative aux états d'équilibre, suffit à expliquer l'apparition progressive d'une différence de potentiel.

Pour illustrer cette notion d'une cause non électrostatique de perméabilité sélective, nous pouvons considérer le cas le plus simple, celui de la semi-perméabilité ordinaire d'une membrane laissant passer le dissolvant et arrêtant le corps dissous. Sans prétendre esquisser une tentative d'explication de ce phénomène, je désirerais montrer à titre d'exemple que la tension superficielle des deux liquides (solution et dissolvant) pourrait ici jouer un rôle. Si la tension superficielle du dissolvant pur au contact de la phase solide (la membrane) est inférieure à la tension superficielle de la solution, on peut concevoir que dans un canal capillaire reliant les deux liquides, se produira le phénomène suivant : au voisinage de la paroi et jusqu'à une distance δ de celle-ci, égale à l'épaisseur de la couche modifiée par les propriétés superficielles, la différence des tensions superficielles se traduira par une force tangentielle déterminant le glissement de la couche

dans la direction allant du dissolvant vers la solution. A l'intérieur de cette couche périphérique, une veine liquide centrale cheminera en sens inverse, de manière à annuler la dénivellation entre les deux liquides que le phénomène précédent tendrait à produire. Toutefois, si le rayon ρ du pertuis capillaire diminue, il faut, puisque δ est constant et puisque $\rho - \delta$ représente le rayon du cylindre central, que ce dernier diminue lui aussi et qu'il finisse par disparaître. Pour toutes les valeurs de ρ inférieures à δ, la membrane se comportera donc comme hémiperméable.

M. Girard. — En ce qui concerne les non-électrolytes, il est possible que M. Mund ait raison de dire qu'on a trop négligé le facteur tension superficielle pour expliquer l'hémiperméabilité. Mais, dans le cas des solutions d'électrolytes, la polarisation de la membrane, et par suite l'effet de triage ionique, n'est possible que s'il y a une couche double le long des conduits capillaires du septum. Une membrane séparant l'eau pure d'une solution du chlorure de potassium, par exemple, ne se polarisera pas et les ions K^+ et Cl^- diffusent vers l'eau en proportion chimiquement équivalente.

M. Urbain. — Les explications que nous a données M. Girard relativement au mécanisme de la réaction de Becquerel paraissent bien compliquées. Peut-être y aurait-il moyen d'en donner une théorie plus simple en faisant appel à des réactions chimiques.

Comme l'a signalé M. Dony-Hénault, la formation du cuivre métallique peut résulter de l'équilibre qui existe normalement entre les sels cuivreux et cuivriques :

$$(1) \qquad 2\,CuCl \rightleftharpoons Cu + CuCl_2.$$

Il faut maintenant expliquer l'existence du chlorure cuivreux dans la solution.

Il est bien connu que l'iodure cuivrique se transforme spontanément en iode et iodure cuivreux :

$$2\,CuI_2 \rightarrow 2\,CuI + I_2.$$

On peut admettre que dans le cas du chlorure cuivrique il se

produit une réaction analogue :

$$(2) \qquad 2\,CuCl_2 \rightarrow 2\,CuCl + Cl_2.$$

La réaction serait d'ailleurs limitée par un état d'équilibre correspondant à des traces de chlore libre et de chlorure cuivreux. Il suffirait d'empêcher Cl_2 d'atteindre sa concentration d'équilibre pour que la réaction (2) se poursuive indéfiniment, de telle sorte que la réaction (1), qui doit s'y superposer, donnerait naissance au dépôt de cuivre qui se forme à l'intérieur du tube fêlé.

Or, la fêlure permet la fuite du chlore qui, au contact du sulfure de sodium hydrolysé, doit donner du chlorure de sodium et du soufre libre. Ce dernier réagira dans le compartiment sulfuré avec Na_2S, en produisant les polysulfures trouvés analytiquement par M. Girard.

D'ailleurs, l'hydrogène sulfuré provenant de l'hydrolyse du sulfure de sodium peut lui aussi traverser la fêlure et entrer en contact avec les molécules de chlore, ce qui aboutit au soufre libre dont la présence a été reconnue par M. Girard au voisinage du cuivre métallique.

En définitive, cette théorie rend compte des phénomènes chimiques observés par M. Girard. Il convient toutefois de faire une réserve : la vitesse de passage des molécules Cl_2 est-elle compatible avec la vitesse de formation du cuivre métallique dans cette réaction ?

M. Perrin. — Je ne le pense pas; la diffusion des molécules Cl_2 doit être très lente et leur débit doit être d'un ordre de grandeur très inférieur à celui des ions Cl^- qui, dans la théorie de M. Girard, jouent le rôle important que M. Urbain attribue dans la sienne aux molécules Cl_2. Et comme le cuivre métallique se dépose rapidement, on ne saurait rendre sa formation corrélative de la fuite des molécules Cl_2 que suppose M. Urbain.

M. Urbain. — M. Perrin exprime là une opinion qui demanderait à être étayée par des nombres que nous n'avons pas sous la main. D'ailleurs, le phénomène de simple diffusion se complique dans la réaction de Becquerel de mouvements liquides que l'on ne peut négliger *a priori* et qui peuvent donner à la diffusion

apparente des molécules Cl_2 une vitesse beaucoup plus grande que dans la diffusion réelle.

M. Girard. — Je ne pense pas que l'interprétation de M. Urbain puisse rendre quantitativement compte du phénomène de Becquerel. Il s'agirait, dans cette hypothèse, de traces de Cu Cl (et par conséquent de Cl_2), et j'ai toujours vérifié que les solutions de $Cu\,Cl_2$ que j'utilisais ne contenaient pas de quantité décelable de Cu Cl (réaction de l'acétylure). La diffusion élective de ces très peu nombreuses molécules de chlore, dont le coefficient de diffusion, comme vient de le faire observer M. Perrin, est inférieur à celui des ions Cl^-, serait en outre non pas favorisée mais extrêmement contrariée par le mouvement électrosmotique qui se dessine, comme il est dit dans ce Rapport, de la solution sulfurée vers la solution cuivrique, c'est-à-dire en sens inverse de ce qu'exigerait la thèse de M. Urbain. Il n'est réellement pas possible que la diffusion élective d'aussi petites quantités de chlore puisse rendre compte de la rapide apparition de quantités relativement importantes de cuivre et de chlorure cuivreux. J'ajouterai que la représentation de M. Urbain est précisément de celles qui conduisent à envisager l'existence des ions H_2O^-. L'abaissement considérable de la constante diélectrique de l'eau par la présence de certains ions tels que Cu^{++} et Cl^- oblige à penser que ces ions sont entourés d'un important cortège de molécules d'eau. Or, la réaction $2\,Cu\,Cl_2 \rightarrow 2\,Cu\,Cl + Cl_2$ revient à admettre que des cations sont réduits « sur place » et des anions oxydés « sur place » sans entrer en conjugaison, et cela conduit à attribuer aux électrons des parcours de l'ordre de plusieurs diamètres moléculaires, sans qu'ils soient liés à des noyaux.

LES

VALENCES CHIMIQUES

PAR M. G. URBAIN.

M. Mauguin a présenté au premier Conseil de Chimie un rapport remarquable sur la théorie électronique de la valence. Huit ans se sont passés, et le rapport de M. Mauguin n'a rien perdu de sa valeur, ni même de son actualité.

Les théories électroniques des valences chimiques étaient alors toutes nouvelles. Elles n'étaient pas familières aux chimistes. Ceux-ci y cherchaient une image des idées auxquelles ils étaient habitués, ou auxquelles ils accordaient leurs préférences. C'est ainsi que les chimistes organiciens accueillirent favorablement la théorie de Langmuir relative aux octets. Par contre les chimistes minéraux penchèrent vers la théorie de Kossel qui ramène les unions atomiques à des attractions électrostatiques sans admettre l'existence de forces dirigées et préétablies émanant de l'Atome.

La discussion qui suivit le rapport de M. Mauguin porta la trace de ces préférences. Les critiques ne manquèrent pas; et la conclusion qui parut se dégager fut exprimée par M. Berthoud : « Je crois, a-t-il dit, qu'au fond nous sommes d'accord. Les théories de Lewis, Langmuir et Kossel ne sont qu'un premier pas. Il est cependant nécessaire de signaler leurs imperfections. »

En relisant les critiques, il m'a semblé que celles-ci étaient moins applicables aux théories électroniques elles-mêmes qu'aux théories purement chimiques dont elles épousent les formes.

La théorie de Langmuir paraît surtout applicable à la chimie organique : deux électrons de liaison y remplacent communément les traits par lesquels les chimistes organiciens représentent les

valences dans les formules développées; l'octet s'adapte bien à la tétravalence du carbone. Il convient d'ailleurs encore aux valences les plus usuelles des autres éléments. D'après Mauguin (1er Conseil p. 232) les formules déduites de la théorie des octets doivent être identiques aux formules écrites selon la théorie ordinaire de la valence. L'équation $e = 8n - 2p$ (e nombre total des électrons périphériques, n nombre des octets, p nombre des covalences entre octets) n'a d'ailleurs pas d'autre raison d'être. Elle apporte cependant quelque chose de plus qu'une simple traduction, dans un langage nouveau, de ce que les chimistes savaient déjà. Mais cet apport est minime. Dans ces conditions, elle était en quelque sorte à l'abri des objections.

Il n'en était pas de même de la théorie de Kossel. Celle-ci vise à rendre compte de la constitution des sels complexes suivant Werner. C'est une théorie de la coordination, et son but est de rendre compte des valences supplémentaires que rien ne distingue plus des valences primitives alors que la combinaison complexe est formée. Les électrons n'y interviennent plus par leurs positions relatives, mais par leurs charges. Grâce à la considération de travail électrostatique qu'elle fait heureusement intervenir, on peut espérer que cette théorie permettra de réaliser la soudure entre l'Électronique et la Thermodynamique chimique. On entrevoit qu'elle peut tenir compte du conditionnement des transformations chimiques sans lequel la notion de force chimique manque de souplesse et de vie.

Il était peut-être excessif d'exiger de cette théorie naissante qu'elle rendît compte de tout ce qui, d'un point de vue chimique, paraît lié à des considérations d'énergie. Il était déjà beau, et d'ailleurs absolument neuf, qu'elle fixât des coordinences conformes aux faits. C'était là un progrès réel sur les théories purement chimiques, et il ne semble pas que ce progrès ait retenu l'attention autant qu'il le mérite.

On ne saurait en effet reprocher aux théories de ne pas tout expliquer, mais on peut leur demander de prévoir; et elles peuvent être critiquées dans la mesure où l'application de leurs principes aboutit à des contradictions. Des théories telles que celles de Langmuir et de Kossel dont les formes se moulent presque exactement sur celles de doctrines déjà admises ne sauraient être en

soi très critiquables. Leur raison d'être est de relier des disciplines — ici chimie et science du rayonnement — qui jusqu'alors s'ignoraient. Ce sont les théories antérieures dont elles respectent le fond qui doivent être principalement objet de critique si l'on veut, en en changeant les formes, réaliser un progrès véritable.

C'est sous cet angle que le problème va être surtout envisagé dans ce rapport.

1. *Aspect général de la question.* — Le développement de la chimie dans ces cinquante dernières années permet de mesurer l'extraordinaire fécondité de la notion de valence. Un apport aussi considérable impose l'admiration et la confiance.

Cependant cette notion n'a pas toute la rigueur désirable. Elle se prête ainsi à des critiques dont il faut tenir compte alors qu'il s'agit aujourd'hui de relier par elle, et au moyen des électrons, la physique du rayonnement et la chimie.

En chimie organique, les formules de structure tiennent le premier rang des préoccupations théoriques. La notion de valence, guide sûr de la recherche et excellent principe de classification, en est la base. La chimie du carbone lui doit son prodigieux développement et sa magnifique ordonnance. On comprend que les chimistes organiciens lui accordent une importance capitale. Ils sont naturellement peu enclins à la trouver critiquable.

Dans le reste de la chimie, le rôle de la valence est plus effacé. Longtemps les chimistes minéraux l'ont envisagée seulement comme une illustration de la loi *des proportions multiples et des lois de l'électrolyse.* Parce que la classification périodique ne reflétait qu'une partie restreinte de la chimie, ils ne prirent guère en considération la place importante que la notion de valence y occupe. Un revirement s'est cependant produit avec le succès de la théorie des ions électrolytiques. Il s'est accentué, d'une part, avec le développement des doctrines de Werner qui transposaient dans le domaine des ions complexes les principes de structure des molécules organiques; d'autre part, avec le parti admirable que les théoriciens de la radioactivité ont su tirer de la valence et de la classification périodique.

Ainsi la valence a rendu des services signalés dans les trois branches des sciences physico-chimiques où elle a joué un rôle.

Dès lors nul ne doute plus qu'elle ne corresponde à quelque réalité profonde, de sorte que si la critique révèle à son sujet des difficultés, il faut les tenir pour réductibles. Les contradictions ne sauraient être qu'apparentes. Il ne s'agit plus de les négliger et surtout de les dissimuler derrière d'ingénieuses habiletés didactiques. Il convient de les mettre en lumière pour en discerner les points faibles, et y remédier, s'il est possible.

Ce travail d'unification ne peut être qu'une œuvre collective et de longue haleine. Il est en bonne voie. Les résultats déjà obtenus autorisent tous les espoirs. L'erreur serait cependant de croire atteint un but encore éloigné.

2. *Les images électroniques de la valence.* — La théorie électronique a mis à la disposition des chimistes ses modèles d'atomes où les valences des éléments sont fixées par le nombre de leurs électrons superficiels. Chaque élément possède ainsi une valence *privilégiée*, empruntée d'ailleurs à la classification de Mendeleeff. La chimie organique s'accommode de ce système de valences, et en conséquence des modèles d'atomes. En chimie minérale, la plupart des sels s'en accommodent également.

Les échanges d'électrons rendent compte des valences électrolytiques qui sont mobiles. Les mises en commun d'électrons donnent une image des covalences qui sont des liaisons rigides. Les liaisons mobiles conviennent aux sels qui tiennent dans la chimie minérale une large place, et les liaisons rigides aux innombrables composés organiques, et sans doute à un nombre considérable de composés minéraux. Comme les liaisons entre atomes sont, sans autre alternative, ou mobiles ou rigides, il va de soi que ces deux représentations électroniques satisfont à toutes les exigences, et que la théorie électronique a désormais droit de cité dans le corps des doctrines de la chimie générale. On ne peut guère douter que la chimie tout entière ne devienne tributaire de la science des modèles d'atomes.

Ainsi tous les composés devant se satisfaire de valences polaires ou de covalences, on peut dire que l'électronique a doté la chimie d'une théorie absolument générale de la valence considérée comme force de liaison. Cette théorie possède deux principes fondamentaux d'autant moins susceptibles de se contredire qu'ils peuvent,

comme l'a montré Lowry, être réduits à un seul, car la covalence se ramène à la valence polaire par un simple passage à la limite.

Du point de vue explicatif, l'image électronique traduit suffisamment les idées que les chimistes ont groupées sous le vocable très général et très abstrait de valence (1).

3. *Équivalence et valence.* — Ces idées sont variées. Elles se rattachent à trois notions primitives : équivalence, affinité, type.

La notion d'équivalence a d'abord donné naissance au système des équivalents chimiques abandonné aujourd'hui. Son défaut était d'attribuer à *l'équivalent* ce qui revient en propre soit à l'atome, soit à la molécule. On disait indifféremment : un équivalent de fer, un équivalent d'oxyde ferreux, un équivalent d'oxyde ferrique. Cependant l'oxyde ferreux et l'oxyde ferrique qui ne se combinent pas avec la même quantité d'acide ne peuvent être considérés comme équivalents; et leur capacité de combinaison n'est pas comparable à celle du fer.

Une terminologie abusive confondait donc des idées bien distinctes et négligeait, entre autres, les exigences de la loi des proportions multiples. Cependant tout n'était pas mauvais dans la théorie des équivalents, et la science moderne en a utilisé les épaves qu'elle a adaptées à ses besoins. Tels la valence, et surtout les équivalents électrochimiques. Quotients des poids atomiques par les valences électrolytiques, ceux-ci peuvent, pour un même élément, admettre plusieurs valeurs; le fer, par exemple, en admet deux : l'une relative aux sels ferreux, l'autre aux sels ferriques. Les équivalents électrochimiques sont, en quelque sorte, des nombres proportionnels variables; et c'est à ce prix seul que l'équivalence peut épouser la forme des faits.

La valence apparaît ainsi, en dehors de toute hypothèse sur sa

---

(1) Ce terme est d'ailleurs employé dans deux sens différents. La valence d'une particule électrisée représente le nombre des charges élémentaires qu'elle transporte, de sorte qu'une particule neutre — un atome neutre d'azote par exemple — est zérovalente. En chimie, la valence de ce même atome représente le nombre d'atomes H ou Cl avec lesquels il est susceptible de se combiner. C'est ainsi que l'atome d'azote est tri ou pentavalent. Il y a là une source de malentendus.

nature, comme le nombre de *nombres proportionnels* discernables dans un poids atomique.

La même idée est exprimée de façon moins précise lorsqu'on dit que la valence représente la *capacité de combinaison* des atomes.

Il est clair qu'en s'adjoignant la notion de valence, la théorie atomique a sauvegardé ce qu'il y avait de réellement positif dans la *doctrine désuète des équivalents.*

L'idée de capacité de combinaison est toute subjective, alors que la théorie atomique présente un caractère éminemment objectif. Il peut donc paraître surprenant que Wurtz qui personnifiait en France l'École Atomique ne voulut jamais considérer la valence autrement que comme une *capacité d'addition ou de substitution.* S'il a beaucoup insisté sur ce point, c'est sans doute qu'il jugeait cette manière de voir suffisante pour les applications de la valence à la chimie. En fait, les théories structurales de la chimie organique peuvent exclusivement y faire appel.

4. *Affinité et valence.* — Cependant le terme de liaison, en se glissant dans la terminologie, contrariait ce strict point de vue. L'idée de liaison implique celle de force; et cette dernière ne saurait, en chimie, se distinguer de celle d'affinité.

Il est bien évident que l'image électronique peut indifféremment se plier aux exigences de ces deux façons de considérer la valence. On peut même affirmer qu'elle les concilie. Mais Wurtz qui, après Boutlerov, ne songeait qu'à édifier une architecture atomique abandonnait aux thermochimistes les préoccupations relatives à la solidité des édifices moléculaires. Il voyait les atomes à la manière dont un architecte voit des briques, et qui juge de la résistance des murs à celle des briques elles-mêmes et à la façon dont elles s'emboîtent. Wurtz estimait que la stabilité d'une molécule n'a aucun rapport nécessaire avec le pouvoir d'addition ou de substitution des atomes constituants. Les organiciens actuels que préoccupent les *transpositions moléculaires* ont, à la notion de valence, surajouté celle de *capacité affinitaire* qui se rattache à celle de force des liaisons, non à leur nombre.

Il y a là en effet deux idées bien distinctes. L'Électronique qui dispose de la position des atomes et des forces qui s'exercent entre les charges peut prétendre résoudre ces problèmes qui

n'ont rien d'incompatible. Cependant pour donner une solution complète du second problème, il sera nécessaire de savoir traduire en images électroniques les idées abstraites de la thermodynamique, laquelle, dans ses applications à la chimie, a atteint un haut degré de perfection, et à laquelle on ne saurait reprocher que son manque d'objectivité. L'électronique et la thermodynamique se prêtant un mutuel appui, la première y gagnera d'attribuer aux *conditions extérieures* l'importance qui leur revient dans les phénomènes chimiques.

Longtemps les théories de valence, en dépit de leur indifférence aux conditions extérieures, ont pu faire progresser la chimie organique, mais une théorie de capacité affinitaire ne saurait manquer d'en tenir compte sans aboutir à la faillite.

La théorie électrolytique des ions doit une grande partie de son succès légitime à ses attaches avec la théorie générale de l'affinité. La voie est ainsi déjà tracée. La chimie organique et l'électronique n'ont qu'à la suivre. Déjà Max Born et ses émules s'y sont engagés, et ont brillamment illustré l'alliance de la thermodynamique et de l'électronique par quelques exemples dont la généralisation paraît possible. D'autre part, la capacité affinitaire doit présenter avec l'électro-affinité des électrochimistes modernes des rapports étroits, alors que Lowry a montré qu'il n'existe aucune différence essentielle entre la valence polaire et la covalence. Il importe d'établir ces rapports, si la capacité affinitaire, notion de fraîche date et encore bien incertaine, veut bénéficier de l'expérience de son aînée.

La théorie électronique ramène la solidité des liaisons à des problèmes de champ. Ces problèmes ne se présentent comme relativement simples que dans des cas restreints et assez particuliers. Il faut espérer que les mathématiques disposeront de ressources suffisantes pour ne pas s'y limiter, et qu'il sera possible de dégager, des résultats obtenus, des règles générales dont les chimistes pourront faire usage sans se heurter à trop de difficultés.

5. *Les règles de Kossel et de Lewis-Langmuir.* — Les questions d'atomicité pure semblent plus simples à résoudre alors qu'y suffisent la considération des modèles d'atome et la représentation des valences polaires et covalentielles.

Dans l'état actuel de la doctrine, les atomes s'enchaînent avec harmonie quand ils mettent seulement en jeu les valences privilégiées de la classification périodique. A la faveur de cette préférence, les atomes liés soit par des covalences, soit par des valences polaires s'entourent généralement, pour les deux premières périodes, d'une enveloppe de 8 électrons, ce qui leur assure une constitution de gaz rares (règles de Kossel et de Lewis-Langmuir). Cette particularité trouve une interprétation très suggestive, alors que l'inertie chimique de ces gaz est attribuée à la stabilité de leur structure.

En se combinant entre eux, les atomes acquerraient des structures stables assurant par contre-coup une certaine stabilité à l'édifice moléculaire. Cette manière de voir présente l'incontestable avantage de ramener à l'atome une propriété dont dépend l'existence de la molécule. Une molécule sans stabilité ne saurait évidemment subsister. Dès lors des règles relatives à la stabilité de la molécule s'imposent. Leur valeur dépendra de la façon dont elles seront formulées, car la manière dont elles seront appliquées en dérive.

On ne saurait refuser, eu égard à leur inertie chimique, un maximum de stabilité à la structure des gaz rares. Mais il semble bien que, relativement à la stabilité de cette structure, il n'y ait pas à considérer seulement le nombre des électrons par niveau.

La distance qui sépare les niveaux du centre de l'atome joue-t-elle un rôle ?

Probablement, car les ions monovalents de cuivre, trivalents de thallium, tétravalents de plomb, hexavalents de chrome, heptavalents de manganèse par exemple, qui seuls, parmi ceux que forment les métaux correspondants, présentent des structures comparables à celles des gaz rares, ne sont certainement pas les plus stables. Ces valences ne semblent privilégiées que d'un point de vue spectral. Elles ne sont pas, du point de vue chimique, les principales; car le cuivre est principalement divalent, le thallium monovalent, le plomb divalent, le chrome trivalent, et le manganèse divalent. Dans ces conditions, il semble bien que le maximum de stabilité revienne de droit à la structure des ions correspondant à ces valences les plus stables bien que cette structure diffère de celle de gaz rares.

Ainsi la structure d'un gaz rare n'est, du point de vue chimique, ni nécessaire, ni suffisante pour assurer la stabilité des ions.

Toute règle énoncée à ce sujet doit donc comporter les restrictions nécessaires, si l'on ne veut se satisfaire d'insuffisantes approximations.

On est ainsi conduit à attribuer à un élément autant de modèles d'atomes qu'il présente de valences électrolytiques, ou si l'on veut d'équivalents électrochimiques distincts. Il sera nécessaire d'établir entre ces divers modèles une hiérarchie reflétant leurs stabilités relatives, ce qui est affaire de conditions extérieures.

6. *Principaux systèmes de valences chimiques.* — La généralisation de règles telles que celle relative aux ions à structure de gaz rares (dont l'importance a été exagérée) n'est guère possible, en chimie, qu'aux dépens de leur rigueur.

Cette remarque se rapporte à toutes les théories de valences privilégiées, lesquelles ne s'appliquent jamais avec quelque sûreté qu'à des domaines plus ou moins étendus, mais toujours limités.

C'est ainsi que le système des valences électrolytiques, qui convient aux sels, ne convient pas aux alliages métalliques définis; que le système de valences qui, en chimie organique, est strictement adopté est insuffisant pour rendre compte des innombrables combinaisons moléculaires organiques; que le système des valences de coordination de Werner, qui convient si bien aux complexes de certains métaux, ne suffit pas à systématiser l'ensemble des complexes.

Cependant ces divers systèmes sont excellents dans le domaine qui leur est propre. Mais aucun ne saurait prétendre, si ce n'est indûment, à la généralité dans l'état actuel de la science chimique. La chimie possède des théories, mais non une théorie générale de la valence. Cette théorie générale, elle la désire, elle la cherche. Le plus urgent problème à résoudre est là : réduire les théories particulières à une seule; ramener toutes les théories à des conséquences logiques d'un petit nombre de principes réellement généraux et incapables de se contredire.

7. *Les valences invariables.* — Mais il importe de savoir d'où

provient, d'un point de vue chimique, la valeur des théories particulières destinées à être fusionnées dans une synthèse générale.

Le nombre des combinaisons chimiques est considérable. Cependant les rapports suivant lesquels s'unissent les atomes sont généralement simples, sauf dans le domaine des complexes minéraux, et surtout dans celui des composés organiques.

Quand les rapports sont simples, ils se déterminent aisément sans qu'il soit besoin de faire appel à d'autre guide que cette simplicité. Les classifications ne présentent pas alors de difficultés insurmontables. Mais il en va tout autrement dès que les rapports se compliquent. Les difficultés d'analyse engendrent des erreurs, dont l'ordre de grandeur dépasse les limites hors desquelles la fixation des rapports analytiques devient illusoire. Cette indétermination accroît les difficultés inhérentes aux classifications d'espèces.

L'histoire montre que les domaines de la chimie où fourmillent les corps de composition compliquée sont restés en friche tant qu'à leur égard les chimistes n'ont pas disposé d'un principe simple de classification, qui soit à la fois un guide sûr pour la recherche et un moyen fidèle de contrôle analytique. C'est toujours dans une théorie de *valence constante* qu'ils ont trouvé ce guide et ce moyen.

L'invariabilité de la tétravalence du carbone fut le fil d'Ariane offert par Kékulé pour circuler avec sûreté dans le labyrinthe organique.

L'invariable hexacoordination du cobalt et du platine a été proposée par Werner pour mettre un ordre incomparable dans la chimie des complexes cobaltiques et platiniques.

Ces deux grandes théories particulières sont typiques. Elles montrent l'intérêt qui s'attache aux valences dans des domaines touffus. Mais elles se concilient mal entre elles. Leur quasi-indépendance provient de ce que leurs principes ne coïncident guère : l'une étant applicable aux molécules entières, l'autre seulement aux ions dont se compose la molécule saline complexe. Elles ont cependant ceci de commun qu'elles postulent l'invariabilité de certaines valences. Mais ces valences sont de genres différents et ne s'identifient pas nécessairement dans les deux systèmes.

C'est ainsi que le carbone, tétravalent en chimie organique, admet, d'autre part, la valence de coordination 6, comme le montre la formule générale des carbonates $(CO_3)\ M_2$.

Alors que, dans le premier système, la valence de l'azote est 3 ou 5, elle devient *4*, en coordination. Exemple : $(NH_4)X$.

Quel que soit le système de valence auquel on s'adresse, la qualité qui fait prime et à laquelle le chimiste fait appel c'est la *constance*.

Une valence qui reste constante en dépit de la variété des composés de l'élément qui la présente a de la *valeur*. Une valence qui peut varier au cours de réactions de caractère *brutal* n'a pas de valeur.

En effet, ce que les chimistes appellent structure des composés est avant tout une représentation schématique d'un groupe de réactions possibles. Ce sont les *réactions régulières*, réactions douces, qui ne risquent point d'altérer le plan architectural de la molécule. Ces réactions ne sauraient être que des réactions de substitution, lesquelles modifient les espèces, tout en en respectant l'architecture.

8. *La valence et les types.* — Il ne sera pas superflu de rappeler ici les principes de la théorie des types.

Le *système unitaire* de Gehrardt et le *concept de type* de Laurent en sont les points de départ.

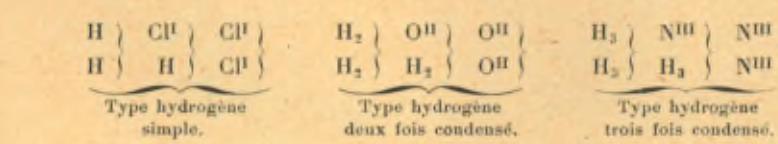
Gehrardt dédoubla la plupart des formules admises de son temps. En conséquence les formules de l'ancien système dualiste devinrent impossibles. Il fallut leur substituer des formules unitaires. C'est ainsi que la potasse, primitivement formulée K_2O, H_2O, devint KOH.

Le nouveau système se conciliait en général, comme le fit remarquer Gehrardt, avec l'hypothèse d'Avogadro, dont l'importance n'apparut qu'alors.

Laurent, qui, à la manière de Berzélius, formulait l'eau H_2O, imagina le concept de *type* qu'adopta Gehrardt. Non seulement la potasse, mais encore les alcools et leurs dérivés immédiats devinrent du *type eau*.

Williamson rattacha au type eau les acides oxygénés où il discerna un radical fonctionnel OH et un radical d'acide A. Il

ramena en conséquence les chlorures d'acide A Cl au type H Cl. Il imagina ensuite le type *eau condensée* auquel il rattacha les acides polybasiques, les polyalcools et les hydroxydes métalliques. Finalement, par une généralisation extrême d'où la *notion de valence est issue*, Odling imagina les types hydrogène condensé :



C'est pourquoi la valence de l'hydrogène est un par définition.

Dans toute chimie fourmillante d'espèces, le problème est de réduire à un nombre de types aussi restreint que possible toutes ces espèces. Les types sont d'ailleurs fournis par les composés les plus simples, tel le méthane CH_4 en chimie organique. Les espèces de plus en plus compliquées en dérivent par la double considération de substitutions (parfois réelles et le plus souvent virtuelles) et de radicaux (groupes d'atomes), jouant le même rôle qu'un atome unique.

De telles substitutions n'altèrent pas le type primitif. Elles fixent la valence de l'*atome central* du premier composé simple considéré, celles des atomes qui lui sont primitivement fixés, et celles des atomes ou des radicaux qui leur sont ensuite substitués. C'est ainsi que le carbone est considéré comme tétravalent et qu'avec le recours aux doubles et aux triples liaisons cette tétravalence a pu être sauvegardée en chimie organique, parce qu'elle s'accommodait des poids moléculaires observés, jusqu'au jour où le triphénylméthyle prouvant l'existence du carbone trivalent, imposa un amendement à la règle primitive.

Pour ce qui va suivre, il sera commode d'appeler *valences de Kékulé* les valences déduites de la théorie des types de molécules, *valences de Werner* les valences déduites de la théorie des types d'ions complexes et *valences de Faraday*, les valences qui se déduisent des phénomènes d'électrolyse.

9. *Valences principales et valences secondaires de coordination.* — Le système des valences de Kékulé ne saurait s'identifier sans amendements au système des valences de Werner, car l'ion com-

plexe d'un sel ne peut être de même type que la molécule saline en son entier.

En coordination, une molécule neutre, H_2O par exemple, est monovalente au même titre qu'un atome de chlore. Dans le système préconisé en chimie organique où les valences sont principalement des valences de Kékulé, une molécule est zérovalente ou, à la rigueur, divalente.

Les valences de coordination de l'oxygène et de l'azote sont respectivement 3 et 4; leurs valences organiciennes sont 2 ou 4 pour l'oxygène, 3 ou 5 pour l'azote.

Il semble superflu de poursuivre cette confrontation de deux systèmes qui, reposant sur des principes distincts, attribuent aux mêmes atomes des valences différentes.

Werner avait bien vu la difficulté, il n'a pu que l'atténuer en disant « indice de coordination » au lieu de « valence de coordination ». Or, il est clair que les deux termes ont au fond la même signification. Pour ne pas heurter de front les idées admises, Werner a divisé ses valences de coordination en valences principales et en valences secondaires ou supplémentaires. Il est vrai que, dans sa démonstration de l'octaèdre régulier, — représentation stéréochimique des ions hexacoordonnés tels que $(Co\ Cl_6)$ — il a montré que les valences principales se comportent comme les valences secondaires, faisant ainsi ressortir le caractère subtil de sa distinction. Ce caractère apparaît encore pour des radicaux tels que OH, tantôt monovalents, tantôt divalents, et jouant dans ce dernier cas le rôle de groupe de liaison entre deux *atomes centraux*, tels que Cr dans les sels rhodochromiques.

Des compromis de ce genre ont un caractère trop manifestement artificiel pour qu'on puisse, par leur moyen, concilier ce qui est inconciliable.

Si l'on fait appel à la représentation électronique pour les valences de coordination, on ne peut que recourir à la mise en commun d'électrons lorsqu'il s'agit de liaisons rigides, c'est-à-dire de covalences. Cette représentation ne saurait faire de distinction entre les valences principales et les valences secondaires; et en cela elle est d'accord avec les exigences de la logique.

10. *Valences normales et valences supplémentaires.* — Dans la

théorie des complexes parfaits comme dans la théorie organicienne, seul *l'atome central*, c'est-à-dire l'atome de l'élément principalement considéré, est astreint à conserver une valence pratiquement invariable. C'est ce principe qui fait de ces théories des guides précieux. Ce caractère disparaît dès qu'on s'écarte des domaines où les types primitifs se conservent. Adopter un système de valences, c'est se restreindre à ne prendre en considération que les corps qui peuvent être rattachés à certains types. C'est risquer de n'accorder qu'un intérêt secondaire à tous les autres.

Cette attitude se manifeste très nettement en chimie organique où fourmillent les innombrables combinaisons moléculaires, ou complexes, que forment les corps dits *saturés*.

Ainsi la chimie organique elle-même admet deux domaines : celui que régissent les lois de la synthèse et les règles de la structure, et celui des combinaisons moléculaires qui reste en marge de ces fécondes doctrines.

Ce dernier domaine est moins négligeable que négligé. On peut se faire une idée de son étendue en évoquant la théorie bien connue de Ph. A. Guye, renouvelée de Kékulé, d'après laquelle des réactions d'addition précéderaient invariablement les réactions de substitution qui peuvent se réaliser ainsi « au bon endroit ». On sait qu'en chimie organique synthétique, le processus de substitution règne en maître.

Le principe fondamental de la quadrivalence du carbone a dû, en égard aux très nombreuses combinaisons moléculaires organiques, être amendé. Le carbone et les éléments auxquels il s'associe, par l'échange de leurs valences normales et légitimes dans les corps organiques saturés, peuvent admettre des valences supplémentaires qui s'apparentent aux valences secondaires de coordination de Werner, *mais qui n'obéissent à aucune règle d'invariance.*

Avec deux systèmes de valences dont les unes obéissent à des règles et dont les autres n'obéissent à aucune, il est clair qu'on peut *expliquer* tout.

Une théorie qui se présente ainsi serait tout à fait critiquable, voire condamnable, si ses principes contradictoires étaient entièrement arbitraires. Mais ce n'est pas ici le cas. L'expérience

permet d'établir une distinction entre les molécules organiques saturées et les combinaisons moléculaires, c'est-à-dire entre les valences normales et les valences supplémentaires.

Les combinaisons moléculaires organiques sont en effet éminemment dissociables, ce qui permet d'affirmer que, d'une manière générale, les valences normales sont robustes, et les valences supplémentaires fragiles.

Mais cet aphorisme n'est valable que pour le domaine organique. C'est ainsi que les valences supplémentaires mises en jeu dans les complexes cobaltiques ou platiniques sont tout aussi robustes que les valences normales.

Il apparaît ainsi que les principes valables dans la chimie du carbone perdent, lorsqu'on veut les généraliser, le plus clair de leur valeur.

11. *Les réactions régulières et les réactions irrégulières de la chimie structurale.* — La distribution des valences dans une formule structurale est susceptible de démonstration dans les seuls domaines où les principes admis présentent une suffisante rigueur. En dehors de ce cas elle résulte de plaidoyers où perce la fantaisie. Les formules développées, si souvent et si arbitrairement proposées pour les silicates complexes et pour tant de sels basiques, n'ont guère de base positive et ne méritent pas, en général, d'être retenues.

Il suffira ici de discuter les principes les plus généralement adoptés, et de rechercher de quoi peut dépendre la valeur *des démonstrations* relatives aux formules structurales. J'ai déjà rappelé plus haut la distinction faite entre les réactions régulières qui sont douces et les réactions irrégulières qui ne le sont généralement pas.

De telles distinctions reposent nécessairement sur des statistiques assez grossières, et ne sont faites qu'en considérant « à vol d'oiseau » un large ensemble de phénomènes. En fait, les réactions de la chimie organique sont systématisées de telle sorte que bien des réactions hier irrégulières sont considérées comme régulières aujourd'hui. Tel est le sort inévitable des réactions de transpositions moléculaires qui, négligées il y a

quelques années, sont actuellement l'objet de si nombreuses recherches.

Je ne puis faire qu'une allusion discrète à cette question si intéressante, et signaler au passage que, dans le terrain mouvant des structures malléables, les principes fondamentaux risquent de perdre le plus clair de leur rigueur primitive.

12. *Les valences électrolytiques.* — Nous avons vu qu'en passant du domaine organique au domaine minéral les valences supplémentaires prennent un aspect nouveau. D'autre part, alors que la chimie organique est une chimie où les électrolytes sont l'exception, la chimie minérale apparaît principalement comme une chimie d'électrolytes. En fait les électrolytes y tiennent une place prépondérante.

Il serait bien téméraire d'attribuer cette différence à des raisons hautement théoriques. Il est probable qu'elle est due à de simples contingences expérimentales. L'eau est un solvant fort répandu et particulièrement économique. L'analyse, antérieure à la synthèse, en fait presque exclusivement usage et il est évident que, d'un point de vue expérimental, les réactions de la voie aqueuse présentent d'incontestables avantages. L'extraordinaire développement de la chimie des sels, et la place prépondérante que cette chimie occupe en conséquence dans l'enseignement de la chimie minérale, résultent surtout de ces contingences qui ont nécessairement pesé sur l'orientation des recherches théoriques et sur l'importance accordée aux doctrines électrochimiques.

De là provient en partie la faveur dont bénéficie la valence électrolytique. En partie seulement, car son primat sur les autres genres de valences tient surtout à ce qu'elle est susceptible de mesure alors que les autres ne peuvent être qu'appréciées à l'aide de la théorie des types et par l'intervention de radicaux virtuellement conçus qui rendent la doctrine trop malléable.

La valence électrolytique est la seule des valences qui soit l'expression d'une véritable loi : celle de Faraday relative à l'électrolyse. A la lumière de cette loi et des idées géniales qu'y a greffé notre très savant et très regretté collègue Swante Arrhenius, les molécules salines résultent de l'association d'ions de signes contraires qui se neutralisent. De la valence de ces ions simples ou

complexes [1] se déduisent correctement un petit nombre de types auxquels se rattachent tous les sels.

La théorie électrochimique rejoint ainsi la théorie des types. L'unité des théories de valences y trouve le plus grand avantage, sous la réserve que leurs principes ne sauraient conduire à des conséquences différentes, ce qui n'est pas absolument le cas.

13. *Valences numériquement égales mais de genres différents.* — Un changement de valence électrochimique correspond aux phénomènes dits « d'oxydation » et de « réduction ». Les phénomènes de ce genre permettent généralement de réaliser une pile dont la force électromotrice mesure le « potentiel » d'oxydation ou de réduction.

C'est ainsi que le passage des sels ferreux aux sels ferriques met en jeu un certain potentiel d'oxydation. La valence du fer passe alors de la valeur 2 à la valeur 3.

De même en passant des nitrites aux nitrates par oxydation la valence de l'azote qui avait la valeur 3 prend la valeur 5.

Il est clair, d'autre part, que dans l'ammoniaque l'azote possède la valence 3. Cependant, lorsque l'ammoniaque se combine avec un acide, on admet fréquemment que, dans le sel ammoniac, la valence de l'azote prend la valeur 5. Cet accroissement de valence, correspondant à la combinaison de deux molécules déjà *saturées*, est d'ordre supplémentaire et non plus d'ordre électrochimique [2].

Ainsi l'azote — et il n'est pas seul dans ce cas — serait pentavalent de deux manières essentiellement différentes, ce qui n'empêche pas qu'elles soient généralement confondues dans le système organicien classique.

14. *Variations des valences.* — En chimie organique, il n'y a guère que le carbone dont la valence soit constante. La valence des autres éléments peut varier et varie généralement.

---

[1] Les ions complexes peuvent être déterminés analytiquement au cours de l'électrolyse avec diaphragme.

[2] En coordination la valence de l'azote devient 4 dans les sels d'ammonium.

Le plus souvent les accroissements de valence sont, comme dans le cas de l'azote, d'ordre supplémentaire, en ce sens qu'ils correspondent généralement à des associations de molécules déjà saturées (1).

Les valences organiciennes présentent des accroissements qui jouissent, d'après certains auteurs, du privilège d'être toujours d'ordre pair. C'est ainsi que l'oxygène est divalent ou tétravalent, l'azote trivalent ou pentavalent. Il n'en est pas de même pour les valences électrolytiques. Ainsi le fer est di ou trivalent, le cuivre mono ou divalent, le manganèse di, tri, tétravalent, etc.

Cette différence de comportement distingue encore les valences électrolytiques des valences organiciennes.

15. *Les valences et la loi des proportions multiples.* — Autant, pour un même élément, de valences électrolytiques, autant de types distincts de composés. Les valences de Faraday rendent ainsi invariablement compte de la loi des proportions multiples dans le domaine des électrolytes. Exemple : sels ferreux et sels ferriques correspondants.

Il semblerait qu'inversement, la loi des proportions multiples dût toujours permettre de fixer, pour chaque élément, le système de ses valences.

Il en est bien ainsi pour la plupart des éléments : par exemple pour le titane dont on n'a pu déterminer expérimentalement les valences électrolytiques.

On connaît $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, et l'on en conclut que cet élément est tantôt di, tantôt tri, tantôt tétravalent.

La tétravalence dans les composés du type TiX_4 se déduit de la densité de vapeur de $TiCl_4$ dont la formule satisfait aux exigences de l'hypothèse d'Avogadro.

La densité de vapeur de $TiCl_3$ est inconnue. Mais les sels titaneux sont généralement isomorphes avec les sels ferriques ou

(1) Le mot « saturé » est un terme technique trop évidemment discutable pour qu'il soit nécessaire d'insister sur son caractère équivoque. Il est bien certain qu'il ne rend pas exactement compte des phénomènes, ce qui est toujours très dangereux.

chromiques correspondants. Or, on formule $FeCl_3$ le chlorure ferrique, soit qu'on fasse appel à la raison de simplicité, soit qu'on fasse appel à la trivalence électrolytique mesurable du fer dans les sels ferriques.

Pour $TiCl_2$ il ne saurait s'agir ni de densité de vapeur, ni de mesures électrochimiques; on ne fait certainement appel qu'à la raison de simplicité.

Quoi qu'il en soit, les trois atomicités [1] du titane ne font qu'exprimer l'existence des trois types de composés que la loi de Dalton appliquée à cet élément met en relief.

Les valences qui peuvent ainsi se déduire de l'application de cette loi concordent toujours avec les valences électrolytiques quand celles-ci se prêtent à la mesure. Il semblerait donc légitime de généraliser par ce moyen la valence de Faraday pour aboutir à un système cohérent de valences polaires.

Mais avec la valence de Kékulé, les conséquences que l on serait tenté de tirer de la loi des proportions multiples perdent leurs droits. On peut même penser que la valence de Kékulé a été imaginée, *au bénéfice de la simplicité*, pour ne tenir aucun compte des complications qu'introduiraient, dans le cas du carbone, es conséquences de la *loi des proportions multiples*.

Si, en partant de cette loi, on avait été tenté d'établir comme il vient d'être expliqué un système de valences multiples pour le carbone, jamais la chimie organique n'eût pu être édifiée avec sa belle ordonnance actuelle.

Pour s'en rendre compte, il n'y a qu'à considérer l'extrême variété des carbures d'hydrogène, ce qui eût multiplié exagérément le nombre des valences distinctes pour le carbone.

Il était évidemment beaucoup plus simple et plus commode de n'avoir à en considérer qu'une.

Cette indifférence de la quadrivalence du carbone à l'égard de la loi des proportions multiples est un fait capital dans l'histoire des théories de valences. Cette indifférence caractérise le genre de valences que j'ai appelé valences de Kékulé.

Leur valeur ne fait d'ailleurs aucun doute dans le domaine de

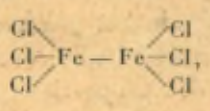
---

[1] On connaît en outre des sels pertitaniques pour lesquels une quatrième atomicité du titane doit être envisagée.

la chimie organique (1). La question est de savoir si la valence de Kékulé est légitimement généralisable.

Mais avant d'aborder cette question, il convient de signaler que la théorie des types peut conduire, pour des corps, éléments d'une même famille, à des valences distinctes suivant que l'on prend ou non en considération la loi des proportions multiples. C'est ainsi que la valence du carbone reste égale à 4 dans le sesquichlorure de carbone, alors qu'elle reste égale à 3 dans le composé correspondant du titane.

16. *Le fer admet une valence de Kékulé égale à 4.* — Le chlorure ferrique est fréquemment formulé Fe_2Cl_6. Sa densité de vapeur est comme on sait anormale. Sa formule, développée suivant les principes organiciens, est dès lors la suivante :



C'est là une structure qui a fait attribuer au fer la valence 4, valence de Kékulé qui diffère de la valence électrolytique, laquelle est égale à 3.

Pour lever la difficulté, la valence 3 doit être considérée comme la principale, et l'une des valences de Kékulé comme secondaire ou supplémentaire.

Il apparaît ainsi que certaines des valences de Kékulé peuvent être d'ordre supplémentaire; et il est possible — ce sera le but visé dans plusieurs des paragraphes suivants — qu'il en soit de même pour le carbone pour certaines catégories de ses composés.

17. *Le carbone trivalent et la capacité affinitaire.* — Les théories structurales de la chimie organique ont atteint un tournant de leur histoire. Si elles ont résisté aux critiques qui excluaient leur généralisation à la chimie tout entière, il est vraisemblable

(1) L'hexacoordination des complexes dans la famille du fer est également indifférente à la loi des proportions multiples. Cette indifférence se manifeste par exemple dans le cas des ions ferrocyanhydriques et ferricyanhydriques qui sont du même type. Mais par ailleurs la loi des proportions multiples trouve une expression dans les valences électrolytiques de ces deux ions.

qu'elles céderont aux faits nouveaux qui sont de son ressort propre. Je veux parler du carbone trivalent — il est tel manifestement dans les dérivés phénylés du triphénylméthyle — et des transpositions moléculaires qui ont introduit dans cette branche de la science chimique des notions nouvelles telles que celle de capacité affinitaire.

Il suffit d'une considération à la limite pour passer, au moyen de la capacité affinitaire, du carbone tétravalent au carbone trivalent.

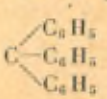
En effet, attribuons à chaque atome une capacité affinitaire répartie entre ses liaisons. Cette capacité affinitaire est en quelque sorte un capital (1).

Pour un élément tétravalent, par exemple, il pourrait toujours être divisé en 4 parts plus ou moins différentes, et ces 4 parts pourraient être attribuées à des propriétaires distincts. C'est ainsi que le carbone admettrait des liaisons riches et des liaisons pauvres, et que ces dernières courraient le risque d'être sacrifiées.

Il est clair que les valences d'un atome ne sauraient être énergétiquement équivalentes, alors que les liaisons se rompent avec plus ou moins de facilité suivant les groupements qu'elles associent, comme en témoignent les transpositions moléculaires et d'ailleurs bien d'autres réactions.

Si dans une molécule on distingue ainsi des liaisons riches et des liaisons pauvres, on peut imaginer que la part d'une liaison pauvre puisse se réduire à zéro.

On passerait ainsi de la tétravalence à la trivalence (2). Il est probable que certains organiciens conçoivent de cette manière la trivalence du carbone dans le triphénylméthyle



qui, dans l'ancien dogme de l'invariabilité de la tétravalence du carbone dans les composés organiques, n'avait de droit à l'existence qu'à titre de radical virtuel.

---

(1) Ce capital est d'ailleurs probablement variable, ce qui ôte à la théorie une certaine part de son intérêt pratique.

(2) C'est ainsi que dans Fe_2Cl_6 la liaison du fer au fer pourrait s'annuler à partir d'une certaine température.

Mais l'existence de cette molécule n'étant pas douteuse, bien qu'elle n'existe qu'en équilibre avec sa molécule double, l'ancien dogme a vécu. Désormais la porte est ouverte à de plus libres horizons.

18. *Le carbone trivalent et la convention des doubles liaisons.* — Alors qu'en chimie organique la tétravalence du carbone ne semblait discutable que dans le cas des corps non saturés, il pouvait paraître légitime de sauvegarder le principe de cette tétravalence au moyen des doubles et des triples liaisons. Les arguments de fait ne manquaient pas pour les justifier et en dissimuler le caractère conventionnel.

Cependant, les liaisons multiples ne paraissent plus nécessaires, à moins qu'il ne soit prouvé qu'elles aient des conséquences que la trivalence et la divalence du carbone ne suffiraient pas à expliquer.

Les réactions d'addition qui caractérisent l'éthylène s'expliquent sans difficulté par la trivalence de ses deux atomes de carbone. Il suffit de faire appel à la règle *tout à fait générale* qui, dans les phénomènes dits d'oxydation, régit les accroissements de valence :

$$Cl_2 + C^{III}H_2 - C^{III}H_2 \;=\; C^{IV}H_2Cl - C^{IV}H_2Cl.$$

La réaction ainsi formulée rentre bien dans le cadre des réactions dites d'oxydation, de même que rentre dans le cadre des réactions dites de réduction la suivante :

$$2(C_6H_5)_3C^{IV}Cl \;=\; 2(C_6H_5)_3C^{III} - Cl_2.$$

Cette dernière a d'ailleurs été réalisée par voie électrolytique. En admettant que la première ne soit pas réalisable de la même manière, on peut théoriquement tourner la difficulté en faisant valoir qu'un *potentiel d'oxydation* mesure l'énergie utilisable de réactions d'addition de ce genre, et que la réaction considérée correspond nécessairement à une variation d'énergie utilisable virtuellement exprimable en potentiel d'oxydation (1).

L'hypothèse de la trivalence du carbone dans les dérivés éthyléniques, déjà proposée par Henrichsen, Nef et d'autres, est

(1) Cette argutie théorique n'a évidemment pas la valeur qu'aurait une mesure réelle qui d'ailleurs n'est peut-être pas impossible.

donc, tout au moins du point de vue des réactions d'addition, très soutenable.

Par ailleurs, elle évite des difficultés dont la théorie de la double liaison est parfois embarrassée.

19. *La théorie de Thiele.* — Le cas se présente pour les dérivés dits à *doubles liaisons conjuguées* tels que le butadiène, pour lequel la fixation d'une molécule de brome est, de l'avis des organiciens, *anormale.*

En notation traditionnelle cette réaction s'écrit :

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + Br_2 = CH_2Br - CH = CH - CH_2Br.$$

J'extrais de la 8e édition, page 172, des *Notions fondamentales de chimie organique* de Ch. Moureu, l'explication suivante de cette anomalie :

« Thiele suppose que la liaison éthylénique n'a pas la constitution simple $\rangle C = C \langle$ qu'on lui attribue. Il imagine que, dans la double liaison, l'une des deux valences qu'échange chaque atome de carbone avec son voisin n'est pas entièrement saturée, mais reste en partie libre, ce qui se traduit par le schéma

$$\rangle C - C \langle$$

Le butadiène sera, dans cette hypothèse, représenté par le schéma

$$\overset{1}{CH_2} - \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH} - \overset{4}{CH_2},$$

où les valences partielles se saturent naturellement deux à deux sauf celles des deux atomes de carbone extrêmes 1 et 4 qui seules restent libres, et par conséquent immédiatement susceptibles de réactions d'addition. La fixation de 2 atomes de brome se fera donc sur les atomes 1 et 4 et la formation du bibromure se traduira de la manière suivante :

$$\overset{1}{CH_2} - \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH} - \overset{4}{CH_2} + Br_2 = \overset{1}{CH_2}(Br) - \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH} - \overset{4}{CH_2}(Br)$$

On voit que, dans le bibromure formé, les 2 atomes de carbone médians 2 et 3 ont seuls maintenant des valences partielles libres et c'est sur eux par conséquent que se trouve désormais la liaison éthylénique restante. »

Une pareille explication ne se rattache évidemment à aucun principe général qui prétendrait dominer la chimie tout entière. Subdiviser les valences revient à en accroître le nombre. Ce n'est sûrement pas là un bon moyen de plaider la cause de la tétravalence du carbone.

De toute évidence Thiele a cherché, par cette théorie particulière, à sauvegarder les deux principes qui forment l'ossature de la doctrine des formules structurales de la chimie organique :

1° Le principe de la quadrivalence du carbone;

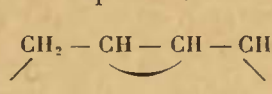
2° Le principe des réactions régulières hors desquelles on ne peut affirmer de façon probante la structure d'une molécule.

L'application du premier vient d'être envisagée. Quant à l'application du second, je ne saurais rien en dire après que Ch. Moureu a qualifié *d'anomalie* la transposition de la « double liaison restante ».

En fractionnant une valence sur deux dans une double liaison, la théorie de Thiele « appauvrit » la liaison due à cette valence. Or la théorie est seulement qualitative. Elle laisse indéterminé le taux de cet appauvrissement, *auquel on peut donner une valeur quelconque*. D'autre part, la présence de cette théorie dans un livre de caractère tout à fait classique, écrit par un maître des plus éminents, montre qu'elle est assez généralement admise en chimie organique.

Adoptons la valeur limite zéro. Certaines des valences en pointillé subsisteront seules. Devenues valences entières, elles devront être tracées en traits pleins.

Le schéma du butadiène prendra alors la forme



Remarquons maintenant que la divalence du carbone dans l'oxyde de carbone se traduit dans une représentation courante

(dont dérive celle de Thiele) au moyen de *valences libres* conformément au schéma

$$\rangle C = O.$$

Dès lors il devient évident que, dans la formule qui vient d'être attribuée au butadiène, les valences libres des carbones 1 et 4 dissimulent la trivalence attribuable à ces atomes.

La théorie de Thiele se ramène ainsi à supposer que, dans le butadiène, deux des atomes de carbone sur quatre sont trivalents.

On doit conclure d'autre part que si la théorie de Thiele a droit de cité en chimie organique, la trivalence du carbone dans les composés à doubles liaisons conjuguées y est, par cela même, bien près d'être admise.

Dès lors que la trivalence du carbone est manifeste dans le triphénylméthyle, on peut franchement admettre que deux au moins des carbones du butadiène sont trivalents.

Enfin, on ne voit pas pourquoi on s'arrêterait à mi-route, à moins que des considérations nouvelles en faveur de la double liaison éthylénique ne s'opposent à la considérer, dans tous les cas, comme une liaison simple entre des carbones trivalents.

Dans cette manière de voir la formule développée du butadiène prend la forme

$$C^{III}H_2 - C^{III}H - C^{III}H - C^{III}H_2.$$

Dès lors la fixation d'une molécule de brome doit se faire en une position privilégiée qui dépendra exclusivement de l'électroaffinité relative des groupes CH_2 et CH.

Le brome étant électronégatif et les groupes CH_2 plus électropositifs que les groupes CH, les atomes de brome devront se fixer sur les CH_2, c'est-à-dire aux extrémités de la chaîne. Les carbones extrêmes deviennent ainsi seuls tétravalents suivant le schéma

$$BrC^{IV}H_2 - C^{III}H - C^{III}H - C^{IV}H_2Br.$$

Cette théorie (et c'est ce qui en fait la valeur) s'appuie sur des principes qui présentent un caractère général. Ce sont les suivants :

1° Le nombre des valences croît dans tous les processus dits d'oxydation dont la fixation du brome par voie d'addition est un cas particulier;

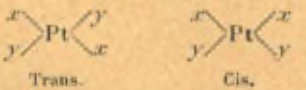
2° Les préférences réactionnelles dépendent de l'électro-affinité relative des atomes ou des radicaux qui en tiennent lieu.

20. *La double liaison et l'isomérie éthylénique.* — Cette théorie de la liaison éthylénique par carbones trivalents est-elle de nature à modifier les doctrines relatives à la stéréochimie ?

C'est une opinion assez répandue que l'existence des doubles liaisons est *prouvée* par celle des dérivés éthyléniques cis et trans.

Or il est seulement prouvé que la fonction éthylénique impose à la molécule une certaine symétrie. La double liaison rend compte de cette symétrie nécessaire; mais il n'a pas été démontré qu'elle soit une condition indispensable des isomères cis et trans. Nous allons voir qu'elle n'est aucunement nécessaire.

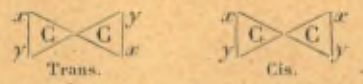
D'abord ce genre d'isomérie n'est pas particulier aux dérivés éthyléniques. Il se retrouve dans la chimie des complexes platineux du type $[Pt^{x}_{y}]$ dans lequel la valence de coordination du platine est égale à 4. Il est clair, qu'une tétra-coordination tétraédrique est incompatible avec l'existence de deux isomères de formules $[Pt^{x}_{y}]$. Les formules stéréochimiques de ces isomères doivent admettre un plan de symétrie. Ces formules sont alors planes.



Ce sont précisément celles que Werner a proposées.

Si, dans les dérivés éthyléniques, le carbone est trivalent, le tétraèdre de la quadrivalence disparaît. La seule représentation stéréochimique possible est un triangle.

Dès lors les isomères éthyléniques admettent les représentations stéréochimiques planes suivantes :



Ainsi, la stéréochimie s'accommode du carbone trivalent dans les dérivés éthyléniques. Les modèles ci-dessus ont la symétrie nécessaire et suffisante pour interpréter les cas d'isomérie géométrique que présentent les dérivés de l'éthylène.

Le carbone éthylénique peut donc se satisfaire de la trivalence.

Le carbone benzénique s'en satisfait mieux encore. L'hypothèse de sa trivalence balaie cette poussière de petites théories particulières dont l'histoire des noyaux benzéniques est encombrée. La thèse n'est d'ailleurs pas nouvelle. Elle gagne chaque jour du terrain.

Les triples liaisons perdent aussi leur principale raison d'être. Le carbone acétylénique peut se satisfaire de la divalence qui se manifeste de façon indéniable et typique dans l'oxyde de carbone.

Ainsi le dogme de la quadrivalence du carbone organique pourrait n'être justifié que par des raisons de simplicité ou de commodité, sans rapport nécessaire avec la nature des choses ou, pour employer un langage plus positif, avec les règles les plus générales admises pour l'ensemble des éléments.

21. *La valence et la classification périodique.* — Lorsque, pour justifier sa classification d'un point de vue chimique, Mendeleeff considère les oxydes salifiables, il parcourt, en ce qui concerne les valences, la route tracée par Williamson. Avec les hydrures qu'il cite incidemment, il suit la voie tracée par Odling.

Les valences mises en relief dans la classification périodique se rattachent à certains types d'oxydes salifiables. A l'oxyde CO_2, par exemple, se rattache la valence 4 du carbone. Mendeleeff (*Principes de Chimie*, édition française, p. 458) dit formellement : « Dans l'exposé du système périodique qui suit, il ne s'agit que des oxydes salifiables », et il cite à ce propos de nombreux peroxydes non salifiables qu'il met hors de cause. Ainsi il est clair que les valences privilégiées de la classification sont d'ordre électrolytique ou, comme dans le cas du carbone, assimilables à ce genre de valence.

Ces valences privilégiées sont, à quelques exceptions près (Cu, Au), les valences électrolytiques maxima. Les dérivés correspondants sont naturellement très nombreux. Les composés organiques, qui se satisfont de la valence 4 du carbone, sont presque innombrables. Mais en dépit du nombre de ces espèces et du privilège qu'il assure aux valences correspondantes, la chimie ne saurait se désintéresser des autres valences.

Ainsi la classification périodique laisse dans l'ombre les valences

électrolytiques faibles qui jouent cependant dans la chimie un rôle trop considérable pour que, même en première approximation, on puisse le négliger.

22. *Les alliages définis ne se plient pas aux règles des valences admises.* — Mais même en tenant compte de la variété de valences électrolytiques que présente chaque élément, on ne pourrait avec elles seules rendre compte de l'ensemble des combinaisons chimiques définies. Dans le seul domaine des composés binaires, il existe de nombreux corps — et c'est en particulier le cas de la plupart des alliages définis — dont la composition ne présente aucun rapport nécessaire avec les valences admises.

A titre d'exemple, voici la liste des composés définis cités dans trois conférences successives de la Société de Chimie physique (Fasc. III des publications de cette Société) traitant de l'étude des alliages (analyse thermique, métallographie, etc.) :

Alliages.

Fe_2B,	Na_3Bi,	Al_2Cu,	$MgZn_2$.
Fe_3C,	Na_3Sn,	$Al\,Cu$,	
$FeZn_{10}$.	Na_3Sb,	Al_3Cu_2,	
		$Al\,Cu_3$.	

Sous-oxydes de cæsium, d'après Rengade.

Cs_7O, Cs_4O, Cs_7O_2, Cs_3O.

Phosphures, d'après Jolibois.

Ni_5P_2, Ni_3P (?), Ni_2P, NiP_2, NiP_3,
Sn_4P_3, SnP_2.

Sur ces 22 composés définis, dont un seul Ni_3P est d'existence douteuse, il n'y en a que 3, Na_3Bi, Na_3Sb, $Al\,Cu_3$ qui satisfont aux règles ordinaires de la valence, cependant ces exemples n'ont pas été individuellement choisis. Les composés minéraux précédents ont ceci de particulier qu'ils se préparent tous par voie sèche; et, dans ces conditions, les valences électrolytiques ont peu de chances d'intervenir.

Naturellement la liste précédente est très éloignée d'être complète. Ce genre de composés ne figure qu'exceptionnellement dans les traités.

Le sujet n'a pas encore été, à ma connaissance, exposé dans son ensemble.

Quoi qu'il en soit, il est bien certain qu'il existe là un très vaste domaine qui échappe aux disciplines des valences électrolytiques.

Les exemples précédents montrent que, pour rendre compte des seules combinaisons binaires d'un élément, il faudrait augmenter singulièrement le nombre de ses valences. Naturellement il en faudrait plus encore pour rendre compte des complexes que ces composés binaires peuvent former.

Si l'on restreint le nombre des valences, on restreint du même coup le domaine dont les valences peuvent rendre compte.

23. *Octets.* — La théorie des octets a été imaginée dans le but de satisfaire au principe de stabilité concernant les structures des gaz rares.

Langmuir a pensé atteindre ce résultat en faisant exclusivement usage des modèles d'atomes où la somme des électrons périphériques représente les valences privilégiées de la classification de Mendeleeff. Or il a été montré précédemment que le susdit principe n'est ni nécessaire ni suffisant pour rendre compte des molécules chimiques dans leur ensemble (§ 5). Les primitifs modèles d'atomes (un par atome) sont en conséquence dans le même cas. Dans ces conditions on est amené à conclure que la théorie des octets ne peut avoir qu'une généralité restreinte.

Cette théorie devrait, en effet, ainsi que Langmuir s'est efforcé de le montrer, rendre compte des diverses combinaisons que forment les atomes, alors même que dans les combinaisons, les valences chimiques diffèrent des valences privilégiées de la classification périodique. En d'autres termes, il faudrait qu'en admettant un modèle unique par atome, l'équation des octets

$$e = 8n - 2p$$

soit constamment satisfaite.

Or cette équation implique :

1° Que la somme des électrons périphériques soit supérieure ou au moins égale à 8;

2° Que le nombre des électrons périphériques soit un nombre pair;

3° Que le nombre des radicaux associés par covalences à un atome soit au plus égal à 4.

La première condition est généralement satisfaite dans les composés relativement simples alors que les liaisons sont hétéropolaires. Mais l'est-elle encore lorsque les liaisons sont homéopolaires, ce qui est le cas de certains alliages définis de métaux de valences faibles ?

	Électrons périphériques.
$MgZn_2$	$2 + 4 = 6$
Al_2Cu	$6 + 1 = 7$
$Al\,Cu$	$3 - 1 = 4$
$Al\,Cu_2$	$3 + 3 = 6$

De tels composés ne sont connus qu'à l'état de cristaux. Peut-être n'existent-ils pas à l'état de molécules libres admettant les formules précédentes, car un cristal peut être considéré comme une molécule unique. Quoi qu'il en soit, il suffirait de doubler les précédentes formules pour que le nombre des électrons périphériques soit égal ou supérieur à 8.

En ce qui concerne la deuxième condition, Lewis a estimé qu'elle était vérifiée d'une façon presque universelle. Mauguin dit à ce sujet dans une note de son rapport au premier Conseil de Chimie que parmi les milliers de combinaisons étudiées, on n'a pu trouver qu'un nombre infime d'exceptions, telles que :

	Électrons.
NO	11
ClO_2	19
NO_2	17
$(C_6H_5)_3C$	91

Cependant en recourant aux composés cités dans le paragraphe précédent on trouve :

	Électrons.
Fe_2B (4 solutions possibles)	$12 + 3 = 15$
	$8 + 3 = 11$
	$6 + 3 = 9$
	$4 + 3 = 7$

	Électrons.
Al_2Cu	$6+1=7$
Al_2Cu_2	$9+2=11$
Ni_2P (3 solutions possibles)	$8+5=13$; $6+5=11$; $4+5=9$

	Électrons.
Cs_7O	$7+6=13$
Cs_7O_2	$7+12=19$
Cs_3O	$3+6=9$
$SnNa_3$	$4+3=7$
Sn_4P_3	$16+15=31$
SnP_3	$4+15=19$

La liste pourrait, dans ce domaine, être démesurément allongée. Il est vrai d'ailleurs qu'il n'y aurait encore qu'à doubler les formules pour faire rentrer les faits dans la règle.

A l'aide de sa théorie, Langmuir a pu établir une constitution pour les divers oxydes de l'azote. Il est très remarquable qu'en partant du modèle où l'atome d'azote admet 5 électrons périphériques il ait pu justifier la monovalence de l'azote dans NO.

Il est bien regrettable qu'un résultat d'aussi haut intérêt ne soit pas généralisable.

Passons à la troisième condition. M. Mauguin nous a dit dans son rapport du premier Conseil de Chimie (p. 232) que le carbone et l'oxygène doivent donner des octets, alors que l'hydrogène n'en donne pas. La théorie des octets s'applique ainsi à la chimie organique dans son ensemble, ce qui est très remarquable.

Cependant la règle ne peut être applicable aux sels complexes hexacoordonnés, puisque le nombre des covalences de l'atome central dépasse 4.

Naturellement il se présente des cas où l'ion central dissimulé pourrait admettre une enveloppe de 18 électrons de covalence lui assurant une structure d'argon. C'est ainsi que A. Job a interprété l'existence des métaux carbonyles que donnent le chrome, le fer, le nickel, le molybdène. Mais on ne saurait interpréter ainsi les complexes hexacoordonnés des mêmes métaux.

En définitive, la théorie des octets (et celle des polyèdres à 18 sommets de A. Job) peut être une très bonne théorie à la condition que le domaine où elle est strictement applicable soit précisé.

Elle se trouve ainsi dans le même cas que le principe des ions à structure de gaz rares dont elle dérive. Il ne suffit pas en effet que des théories s'appliquent à de très nombreux composés pour qu'elles puissent être considérées comme générales. Les statistiques doivent être entourées de garanties suffisantes, principe dont tous les statisticiens professionnels reconnaissent l'exactitude.

24. *Ions simples anormaux.* — A considérer les ions qui admettent une structure de gaz rares comme normaux, les ions simples anormaux sont aussi nombreux que les valences non privilégiées. Pour représenter les ions $(Mn)^{++}$ et $(Cu)^{++}$, on ne saurait recourir aux modèles d'atomes qui conviennent à Mn^{VII} et à Cu^{I}. On se voit, dans le cas du manganèse, dans l'obligation soit de reléguer à des niveaux inférieurs les électrons en excès de la couche périphérique, soit de les éliminer de l'atome. Dans le cas du cuivre, la couche périphérique doit emprunter aux couches inférieures de l'atome un électron. Ces règles traduisent des faits sans permettre de les prévoir. On ne comprend pas, comme Swarts l'a déjà fait remarquer, pourquoi la couche périphérique de l'or peut s'enrichir de 2 électrons alors que celle de l'argent ne le peut pas. Ainsi on multiplie les modèles d'atomes suivant les besoins et sans faire appel à des rapports théoriques nécessaires. Cette pratique contredit nettement la règle de Langmuir alors que celle-ci supposait par atome un modèle et un seul. D'autre part, l'intervention des électrons des couches profondes met en fâcheuse posture la règle qui attribue aux ions une structure de gaz rares. Si l'on veut conserver celle-ci — et l'on y renoncerait difficilement tant elle est suggestive — il sera nécessaire de délimiter le domaine où elle est strictement applicable.

25. *Les semi-valences de J. Perrin.* — Swarts, dans son rapport du deuxième Conseil de Chimie et surtout dans un discours récent à l'Académie des Sciences de Bruxelles, a soutenu cette thèse qu'à la rigueur un électron pourrait suffire pour assurer une covalence. Il semble que la paire d'électrons par valence ne soit nécessaire que pour assurer un maximum de généralité à la règle des octets. Mais si l'on reconnaît que la généralité de celle-ci est restreinte,

on peut dans la doctrine accorder droit de cité aux *demi-valences* de Swarts. Cette idée a été reprise de façon particulièrement heureuse par J. Perrin qui se propose à l'aide des *semi-valences* d'expliquer la formation de combinaisons moléculaires transitoires où les liaisons fragiles peuvent se satisfaire d'un seul électron. Mais J. Perrin n'entend appliquer cette règle que dans les cas où l'existence des octets peut être respectée. Il introduit ainsi dans la doctrine en cours un minimum de changements. D'autre part, alors qu'il coupe en deux certaines valences, il multiplie le nombre des liaisons fragiles possibles, ce qui paraît convenir particulièrement bien aux combinaisons moléculaires organiques (§ 10).

On sait que Mme Ramart a déjà tiré de cette théorie un excellent parti, puisqu'elle lui a permis de rendre compte de certaines transpositions moléculaires par simple déplacement d'électron entre atomes voisins.

Dans quelle mesure l'emploi des semi-valences peut-il être généralisé ? Nous l'ignorons encore, mais c'est un point qui devra être fixé si les partisans de cette ingénieuse théorie veulent la mettre à l'abri des critiques que justifient presque invariablement les généralisations hâtives.

26. *Remarques préliminaires à la théorie de Kossel.* — Accorder un primat aux valences électrolytiques, c'est ainsi que nous l'avons vu (§ 21) restreindre la discipline des valences aux composés de caractère salin, et, par extension, aux composés qui se rattachent à leurs types. Cette restriction n'est pas particulière à la théorie de Kossel. Elle s'applique à tous les domaines où actuellement on utilise avec succès des théories de valences chimiques.

La seule objection que, dans cet ordre d'idées, on fait à la théorie de Kossel c'est qu'elle ne saurait s'appliquer qu'aux liaisons hétéropolaires. A ce sujet on peut se demander si la distinction entre les liaisons homéopolaires et hétéropolaires est absolument irréductible. Les idées sur ce point paraissent s'être assouplies dans ces dernières années. La rigidité absolue des covalences est volontiers considérée comme un cas limite. Depuis les débuts de la doctrine électronico-chimique on admet que des métalloïdes tels que S ou P peuvent être tantôt des ions (dissimulés) positifs,

tantôt des ions négatifs. C'est affaire de perte ou de gain d'électrons. Mais on s'en tenait à cette manière de voir, et l'on supposait que les métaux de faible valence ne peuvent former que des ions positifs. Il semblait de même que l'hydrogène dût être toujours positif. Mais cette idée s'évanouit lorsqu'on sut que l'hydrure de lithium se prête à l'électrolyse en dégageant de l'hydrogène à l'anode. L'existence d'ions $(H)^-$ était mise ainsi en évidence.

On pourrait donc supposer que dans la molécule H_2 l'un des atomes H est positif et l'autre négatif, si la symétrie attribuée à la covalence qui lie les deux atomes d'hydrogène n'y faisait obstacle.

Mais à cette vue de l'esprit on peut opposer celle de légères fluctuations de part et d'autre d'une position moyenne. Chaque fluctuation déterminerait la formation simultanée d'ions positifs et d'ions négatifs.

Cette image ne s'écarte pas du cadre des hypothèses qui peuvent être théoriquement admises. Dès lors, à l'aide des signes + et — on peut faire une théorie homogène et de caractère très général des valences chimiques.

M. Lowry a soutenu brillamment cette thèse dans deux conférences qu'il a faites à la Société chimique de France.

Il a appliqué cette manière de voir aux composés de types salins et à certains composés organiques, et il a montré qu'elle se conciliait avec les images électroniques des valences.

D'autre part, la théorie de Kossel part des ions simples et interprète l'ensemble des combinaisons qu'ils peuvent former à l'aide de simples attractions électrostatiques, ce qui se concilie bien avec la théorie de Lowry. Toutes deux ont de la sorte plus de généralité que chacune en particulier n'en paraît avoir.

Kossel ne donne aucune interprétation des valences multiples que peuvent donner les éléments sous forme d'ions simples. Pour lui, l'ion $(Fe)^{++}$ et l'ion $(Fe)^{+++}$ par exemple sont des données primitives. Ils correspondent à deux modèles distincts d'atomes neutres de fer. L'un admettrait à sa périphérie 2 électrons, l'autre 3. D'ailleurs ce ne sont pas les valences électrolytiques que Kossel se propose d'interpréter, mais seulement les valences secondaires qui, dans la théorie de Werner, déterminent la coordination des complexes.

27. *Tétravalence électrolytique ou coordinence du carbone dans les corps organiques.* — A ce sujet il y a lieu de remarquer que si la valence 4 du carbone peut être assimilable à une valence électrolytique (type CO_2), elle peut être aussi une coordinence qui masquerait des variations possibles de valence électrolytique du carbone. On sait en effet que la coordinence reste souvent constante alors que la valence électrolytique varie.

D'autre part, bien que la théorie de Werner soit une théorie d'ions complexes, des corps non-électrolytes rentrent dans son cadre; or, dans les non-électrolytes hexacoordonnés, 6 groupes monovalents s'associent à un atome de platine ou de cobalt. Ces deux métaux apparaissent ainsi hexavalents, comme le carbone associé à 4 atomes d'hydrogène dans le méthane apparaît tétravalent. La coordinence peut donc s'identifier avec la valence telle qu'elle se déduit — comme dans le cas du carbone — de la théorie des types.

Enfin il semble naturel d'admettre que si deux éléments appartiennent à une même famille, ceux de leurs composés dont la composition est analogue mettent en jeu des valences semblables.

Dès lors le sesquichlorure de carbone et le sesquichlorure de titane (cités précédemment), qui se correspondent, devraient admettre des constitutions semblables. Or la valence électrolytique du titane est certainement 3 dans le sesquichlorure de titane. On pourrait donc admettre que la valence électrolytique du carbone est également 3 dans le sesquichlorure de carbone. La quatrième valence qui lie le carbone au carbone serait alors une valence secondaire, et les 4 valences du carbone seraient attribuables à une coordinence 4 de cet élément.

M. Mauguin a signalé que valence et coordinence sont synonymes dans le cas du carbone, mais il n'avait pas développé les conséquences possibles de cette idée.

L'importance de la remarque provient du rôle prépondérant que joue le carbone dans les théories de valences. La chimie organique, par son développement, impose de tenir spécialement compte des théories de valences qu'elle a groupées. Les valences organiciennes sont de beaucoup les plus usitées, et c'est là le principal obstacle qui s'oppose à l'unification des théories de valences. Cependant, en dépit des apparences, le carbone n'obéit

probablement pas à d'autres règles de valences que celles qui sont applicables aux autres éléments. Mais pour aboutir à ce résultat, il faut faire abstraction des considérations de simplicité et de commodité qui, malgré leurs avantages dans ce cas particulier, ne sauraient entrer nécessairement en ligne de compte dans une théorie générale.

Il apparaît, d'après ce qui précède, que la théorie de Werner est plus générale que celle de Kékulé. La tétravalence constante du carbone peut être tantôt valence électrolytique, tantôt coordinence. Dès lors il devient possible — la difficulté principale étant écartée — de fonder, à partir des principes proposés par Werner, une théorie générale dont la théorie des valences organiciennes, remaniée à cet effet, deviendrait un cas particulier.

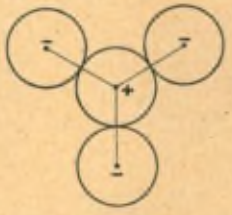
C'est alors que la théorie de Kossel, qui rend compte des coordinences, prendra tout son relief.

28. *Développement de la théorie de Kossel suivant Magnus.* — La théorie de Kossel a été très clairement exposée par M. Mauguin dans son rapport au premier Conseil de Chimie. Il sera suffisant de résumer ici l'apport principal qu'y a fait Magnus.

Constante de dislocation. — Considérant le cas d'un cation monovalent entouré de p anions identiques à la faveur des attractions électrostatiques, la constante de dislocation S_p est le rapport de la force répulsive (due aux charges de même signe) à la force attractive s'exerçant sur l'un des anions.

Supposons $p = 3$, et soit r la distance du centre du cation au

Fig. 1.



centre d'un anion, tous deux supposés sphériques, et se touchant.

La force attractive est $\frac{e^2}{r^2}$. La répartition étant symétrique,

la distance de 2 anions est $r\sqrt{3}$, d'où deux forces répulsives égales à $\frac{e^2}{3r^2}$ faisant entre elles un angle de 60°. La résultante de ces deux forces est dirigée vers le cation et vaut

$$\frac{2e^2}{3r^2}\cos 30^0 = 0,577\frac{e^2}{r^2}.$$

La constante de dislocation est donc

$$\frac{0,577 \times \frac{e^2}{r^2}}{\frac{e^2}{r^2}} = 0,577 = S_2.$$

Énergie de formation. — Dans le cas d'un cation de valence électrolytique n entouré de p anions, la force attractive qui sollicite chaque anion est $n\frac{e^2}{r^2}$ tandis que la force répulsive reste $S_p\frac{e^2}{r^2}$.

L'action résultante est donc

$$(n - S_p)\frac{e^2}{r^2}.$$

D'où il résulte que la formation de l'ion complexe à partir des constituants, supposés d'abord très éloignés les uns des autres, libérera l'énergie

$$U = p(n - S_p)\frac{e^2}{r} = m\frac{e^2}{r}.$$

On peut calculer le nombre m pour toute valeur de n et de p ($n \leq p$). Par exemple pour un élément tétravalent ($n = 4$), on trouve, pour $p = 4, 5, 6, 7$, les valeurs suivantes de m : 12,32; 13,12; 14,04; 11,90. Les complexes dont l'énergie de formation est supérieure à celle du sel simple ($p = n = 4$) sont ceux pour lesquels $p = 5$ ou 6. La stabilité sera d'ailleurs plus grande pour $p = 6$ que pour $p = 5$. Il en résulte qu'un élément pourra être à la rigueur pentacoordonné, et surtout hexacoordonné.

Je ferai remarquer à ce sujet que le carbone peut être considéré comme pentacoordonné dans les sels organiques :

$$\left[CH_3 - C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right]^- (Na)^+.$$

Il est hexacoordonné dans les carbonates

$$\left[\begin{array}{c} \diagup\!\!\!\diagup\ O \\ C = O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown\ O \end{array}\right]^{=} (Na_2)^{++}.$$

Empêchement énergétique. — Si l'ion central est petit, il peut exister des valeurs de p telles que les anions, se touchant, ne pourront plus toucher le cation.

L'énergie de formation cessera alors d'être proportionnelle à m, et il faudra tenir compte de la variation de r.

Fig. 2.

Dans ce cas la répulsion augmente et l'attraction diminue. En conséquence, la coordinence pourra ou devra diminuer.

C'est là ce que Magnus appelle *l'empêchement énergétique*. Appliquant ces considérations au cas des composés fluorés, il suppose, pour simplifier, que le rayon de la sphère des ions du type hélium est pratiquement négligeable. Il assimile le rayon des ions du type néon à celui de la dernière orbite électronique calculable d'après Sommerfeld. Il calcule alors l'énergie des ions complexes $[ZF_p]$, où p peut varier de 1 à 8, et où Z représente l'un des éléments suivants : Li, Na, Gl, Mg, B, Al, C, Si, P, S.

Il prévoit de la sorte que l'ion $[CF_6]^{=}$ est impossible, alors que l'ion $[Si\,F_6]^{=}$ doit être l'ion complexe fluoré stable du silicium.

De tels résultats sont assurément très impressionnants; toutefois, il se présente quelques difficultés. C'est ainsi que l'ion $[AlF_4]^{-}$ devrait être plus stable que l'ion $[Al\,F_6]^{=}$, ce qui n'est pas le cas, car le second est bien connu alors que le premier n'a pu être obtenu que récemment par Weinland. De même, dans le cas du phosphore, on ne connaît pas $[PF_6]^{-}$ qui devrait être plus stable que le

fluorure neutre PF_5. Toutefois on connaît les ions hexafluorés de As, Sb, Nb et Ta.

De ce que cette théorie n'est qu'approximative, et qu'elle épouse la forme des faits de façon assez satisfaisante, on peut espérer qu'elle acquerra dans l'avenir une forme plus parfaite.

L'empêchement énergétique est, d'un point de vue théorique, une idée très ingénieuse qui complète de façon heureuse la théorie primitive de Kossel. Tout repose, dans cette manière de voir, sur les rayons attribués aux ions. Ceux que donne Sommerfeld ne s'identifient pas ou s'identifient mal avec ceux que donnent MM. Bragg. C'est évidemment là le point délicat.

29. *La valence et l'isomorphisme.* — Eu égard au rôle historique de l'isomorphisme dans la fixation des poids atomiques et des valences qui en dérivent, il semble que les rayons déterminés suivant la méthode de MM. Bragg devraient être préférés. En effet la règle de Mitscherlich pour le choix des poids atomiques peut être paraphrasée en disant que *lorsque deux composés isomorphes de composition semblable ne diffèrent que par la nature d'un élément, les deux éléments qui sont distincts dans les deux composés ont la même valence.*

On sait que la plupart des poids atomiques ont été fixés par l'application de cette règle, d'où dérive l'enchaînement des poids atomiques.

L'isomorphisme du sulfate de zinc et du sulfate ferreux fixe le poids atomique du fer. L'isomorphisme des aluns de fer et de chrome fixe le poids atomique du chrome. L'isomorphisme des chromates et des sulfates fixe le poids atomique du soufre.

L'isomorphisme du sulfate ferreux et du sulfate cuivrique fixe le poids atomique du cuivre. L'isomorphisme du sulfure cuivreux et du sulfure d'argent fixe le poids atomique de l'argent. L'isomorphisme du sulfate d'argent et du sulfate de sodium fixe le poids atomique du sodium, et en conséquence la valence des métaux alcalins, etc.

Tous les poids atomiques s'enchaînent de la sorte, et les valences par contre-coup. La méthode permet en outre de nombreux recoupements, et elle est ni plus ni moins certaine que la règle d'Avogadro.

Ces deux règles ont d'ailleurs des points communs ; celle d'Avogadro nous apprend que tous les gaz ont, dans les mêmes conditions de température et de pression, le même volume moléculaire. Cet aphorisme n'aurait aucun sens si tous les gaz ne se comprimaient et ne se dilataient approximativement de la même manière. La règle de Mitscherlich alors qu'elle repose sur l'isomorphisme, implique, tout au moins dans les cas de syncristallisation, l'égalité des volumes moléculaires, celle des coefficients de dilatation, de compressibilité, et même des chaleurs moléculaires. Et ce rapprochement met en relief l'importance des coefficients énergétiques en matière d'analogies chimiques. Partant de ce théorème de Duhem, on démontre, par voie thermodynamique, que la syncristallisation implique l'égalité de tous les coefficients thermoélastiques.

Or la thermodynamique chimique nous enseigne que les propriétés chimiques dépendent précisément des coefficients thermoélastiques. En somme, des corps susceptibles de syncristalliser doivent avoir des propriétés chimiques très voisines. De là la valeur théorique de la règle de Mitscherlich pour la fixation des poids atomiques, et corrélativement des valences.

L'isomorphisme est encore le meilleur critère pour la fixation des valences dans les cas douteux. Mais l'emploi de cette méthode reste délicat si l'on se limite à la forme cristalline ou à la structure cristalline, telle que la trahit l'analyse aux rayons X. Je fais allusion à ce qu'on appelle soit l'homéomorphisme, soit l'isostérisme. Mendeleeff a beaucoup insisté dans son exposé du système périodique — et l'argumentation n'a rien perdu de sa valeur — sur l'importance capitale de l'isomorphisme et sur ses rapports avec les valences. Il en a montré tous les avantages et toutes les difficultés, et, à ce sujet, il a signalé à peu près tous les cas d'isostérisme qu'a cité Langmuir dans son mémoire « Isomorphisme, isostérisme et covalence » (*J. Am. Chem. Soc.*, t. 41, 1919, p. 1543).

M. Mauguin en a reproduit la liste dans son rapport (premier Conseil, p. 253). Considérant particulièrement le cas du nitrate de sodium et du carbonate de calcium sous la forme de spath, il a insisté sur ce fait que l'analogie de structure cristalline est

conforme aux schémas de Kossel, eux-mêmes conformes à ceux de Werner $[CO_3]$ Ca et $[NO_3]$ Na.

Cependant il est clair que des éléments de familles distinctes comme C et N d'une part, Ca et Na d'autre part, ne peuvent admettre les mêmes valences. Il est peu probable que l'ambiguïté résultant de l'analogie des structures cristallines qui n'implique que l'identité des volumes moléculaires ne peut être levée par la considération des valeurs des coefficients énergétiques, car des éléments qui, dans la classification périodique, se suivent immédiatement dans une même colonne horizontale doivent avoir conformément à la loi périodique elle-même des propriétés physico-chimiques assez voisines. Or le cas est général dans l'isostérisme; il est d'ailleurs conforme au point de vue thermodynamique. Mais cette difficulté déjà signalée par Mendeleeff peut être évitée si l'on applique (sous la forme que j'ai donnée plus haut) la règle de Mitscherlich. Dès lors, l'isomorphisme demeure le critère le plus certain de l'égalité de deux valences.

En définitive, les valences peuvent être déterminées soit par des mesures électrochimiques (lois de Faraday, formule des piles de Nernst), soit par des mesures cristallographiques. Si l'on veut faire une science des valences réellement positive, c'est dans ces deux voies qu'il convient d'orienter plus particulièrement l'effort expérimental et théorique. Enfin un grand progrès sera réalisé du jour où les valences électrolytiques, exclusivement considérées comme les principales, feront l'objet d'une véritable théorie rendant compte de leur multiplicité pour un même élément.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. URBAIN.

M. Pope. — M. Urbain se plaint de ce que les organiciens ne s'occupent que de la chimie structurale et qu'ils négligent généralement le grand domaine des composés non saturés dont le carbone accuse une valence variable.

C'est, à vrai dire, que les organiciens préfèrent baser leurs vues sur la connaissance des composés que l'on peut isoler et étudier à fond.

Je ferai remarquer que l'époque classique de la chimie organique s'est ouverte avec la doctrine de la fixité de la valence de Frankland. Les énormes progrès réalisés par la chimie organique pendant ces 70 dernières années sont la conséquence directe de ce que les organiciens ont admis la tétravalence du carbone comme article de foi. Mais à présent que la chimie structurale, basée sur cette tétravalence, est arrivée à un haut degré de perfection, ils sont prêts à examiner ce que l'on peut tirer de l'étude des composés à carbone trivalent, comme ceux dont M. Berthoud parle dans son Rapport et qui ont bien l'air de ne pas exister.

Quant au cas du butadiène critiqué par M. Urbain, je voudrais faire remarquer que l'organicien ne se sert de la terminologie de Thiele que pour examiner d'une façon symbolique tout un ensemble de faits particuliers. Nous attendons une connaissance plus parfaite des cas de cette espèce avant de construire une nouvelle théorie qui comportera peut-être le carbone trivalent. M. Urbain oublie, semble-t-il, que la chimie organique est une science expérimentale et qu'elle repose sur une quantité énorme de faits établis.

Les organiciens ont l'habitude de baser leurs théories sur cette connaissance étendue, et il me paraît que celle du carbone trivalent repose sur des faits expérimentaux que nous ne connaissons pas encore.

Je prends comme exemple le cas du butadiène cité par M. Urbain. Le butadiène $CH_2 = CH - CH = CH_2$ absorbe le brome dans

les conditions connues pour donner le dibromure 1.4 :

$$CH_2Br - CH = CH - CH_2Br.$$

M. Urbain trouve là un appui solide pour sa théorie du carbone trivalent. Mais M. Thorpe a constaté récemment qu'à basse température, le butadiène donne le dibromure 1.2 avec le brome pur et que lorsque la température s'élève le dibromure 1.2 se transforme en son isomère 1.4 :

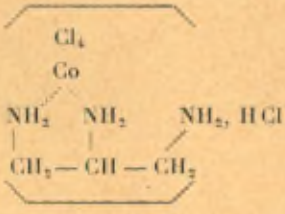
$$CH_2Br - CHBr - CH = CH_2 \rightarrow CH_2Br - CH = CH - CH_2Br.$$

Il est donc certain que le carbone trivalent ne joue aucun rôle dans ce cas.

L'affirmation de M. Urbain, que la valence polaire peut n'être que peu différente de la covalence, trouve un appui dans le cas suivant étudié il y a quelques mois dans mon laboratoire. M. Mann a préparé une substance de la composition

$$Cl_4Co, NH_2 - CH_2CH(NH_2), CH_2, NH_2, HCl$$

et il a pu la dédoubler en isomères optiquement actifs. Mais dans ce composé coordonné, il faut que deux des groupes aminés se trouvent coordonnés avec l'atome de cobalt; d'autre part, ce sel pouvant être dédoublé, on doit y admettre la présence d'un carbone dissymétrique; la constitution de la molécule doit donc être la suivante :



Il est donc démontré que l'intervention des covalences peut rendre un atome de carbone dissymétrique aussi bien que celle des valences normales.

M. Swarts. — Le remarquable rapport de M. Urbain me suggère quelques observations que je voudrais exposer au Conseil. Tout d'abord, deux mots relatifs à une regrettable erreur de terminologie. Le terme de valence est utilisé indifféremment pour exprimer

un nombre ou un mécanisme de liaison. Il serait aisé d'éviter cette confusion en reprenant le terme atomicité (les Allemands disent Wertigkeit) pour exprimer le nombre d'atomes, soit d'hydrogène ou de ses équivalents, soit d'électrons qu'un atome peut perdre ou fixer.

Lorsqu'il s'agit de déterminer ce nombre, on se trouve, dans certains cas, quelque peu embarrassé; quelle est par exemple l'atomicité à attribuer au cobalt dans $Co\,(NH_3)_6\,Cl_3$? Dira-t-on qu'elle est égale à 9, puisqu'il faut ajouter aux six valences de coordination les trois valences ioniques du chlore ?

Pour établir les lois qui régissent l'atomicité, Kossel a édifié une théorie qui fut exposée par M. Manguin au premier Conseil de Chimie Solvay; je ne reviendrai pas sur les critiques formulées à cette époque, mais j'ajouterai que ce fut une grave erreur, à mon avis, d'avoir étendu cette théorie aux molécules simples elles-mêmes, au lieu de l'avoir limitée aux complexes. Nernst a formulé à cet égard une objection d'un très grand poids et à laquelle il n'a jamais à ma connaissance été répondu d'une manière satisfaisante. Si l'on peut, à la rigueur, contester l'existence de molécules résultant de la combinaison de deux ions dans les solutions, voire dans les cristaux d'électrolytes, il n'est pas possible de la nier dans HCl gazeux. Or, selon la théorie de Kossel, des ions HCl H et HCl Cl devaient être présents dans cette phase gazeuse; j'ajouterai que leur existence serait privilégiée. Cependant HCl gazeux est un isolant parfait, ainsi que le fait observer Nernst.

J'aborderai un deuxième point du Rapport de M. Urbain et rappellerai d'abord que si le triphénylméthyle n'existe qu'en équilibre avec l'hexaphényléthane, Schlenk a isolé le tridiphénylméthyle; la détermination de sa masse moléculaire a démontré que la molécule $(C_{10}\,H_9)_3$: C se maintient sans polymérisation appréciable.

La théorie du carbone trivalent que notre collègue a développée paraît, à première vue, peu acceptable pour les organiciens; à l'examiner de plus près, il me paraît cependant que certaines des objections que l'on pourrait lui opposer ne sont pas absolument pertinentes. L'une de celles auxquelles on songe immédiatement est la possibilité de la libre rotation et l'on sait que

Wislicenus a trouvé dans l'isomérie cis-trans l'argument le plus solide en faveur de la liaison double.

Mais si l'on considère qu'en raison des actions électriques ou magnétiques qu'ils exercent l'un sur l'autre, les deux électrons non engagés tendent à se placer dans une position immuable et que cette tendance assure à l'ensemble une rigidité comparable à celle qu'on attribue à la liaison double, l'objection perd de son poids.

Cependant, il pourrait s'en élever une autre. L'hypothèse du carbone trivalent admise sous cette forme suggère une analogie de CH Cl — CH Cl par exemple, avec une molécule renfermant deux atomes de carbone asymétriques dans laquelle la stéréoisomérie optique se superposerait à la stéréoisomérie dite éthylénique : l'une des formes devrait pouvoir être dédoublée en deux antipodes énantiomorphes. Mais il resterait à démontrer qu'un électron faisant partie d'un atome peut être l'équivalent d'un atome ou d'un radical au point de vue de la dissymétrie moléculaire.

D'autre part, l'existence d'un électron libre rend certainement très bien compte des propriétés magnétiques des composés éthyléniques. Les recherches de Pascal sur la susceptibilité magnétique moléculaire montrent que celle-ci est approximativement une propriété additive. S'il est vrai que je ne crois guère aux constantes atomiques en tant que *constantes*, je crois cependant que l'on peut accepter l'additivité de la susceptibilité magnétique avec une approximation grossière. Or, la liaison éthylénique amène une dépression considérable du diamagnétisme, très supérieure aux fluctuations que peuvent présenter les susceptibilités atomiques. Il faut donc qu'au diamagnétisme se superpose un paramagnétisme compensateur dont l'origine pourrait s'expliquer par la présence d'un électron non couplé dans les atomes de carbone trivalents, lequel donnerait lieu à un moment magnétique. Par contre, la liaison acétylénique ne fait pas apparaître ce paramagnétisme compensateur et les dérivés à liaisons soi-disant triples sont magnétiquement normaux, ce que la formule

$$\begin{matrix} H & H \\ \cdot\cdot & \cdot\cdot \\ :C:&:C: \end{matrix}$$

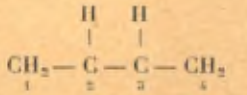
interprète d'une manière absolument satisfaisante.

Je dois cependant faire remarquer que Pascal a observé que

les dérivés bichlorés et bibromés 1.2 de l'éthane sont magnétiquement anormaux et se comportent comme si la double liaison s'y trouvait déjà amorcée. Je ne vois pas de structure électronique capable d'expliquer de manière acceptable l'existence d'un moment magnétique dans des composés de l'espèce.

Mais si l'hypothèse du carbone trivalent trouve un appui dans ces faits, il en est d'autres, d'ordre chimique, qui paraissent incompatibles avec elle. Ce sont d'abord les phénomènes d'addition aux composés à liaisons éthyléniques conjuguées. Selon cette hypothèse, le butadiène s'écrira

(1)



ou

(2)

Les quatre atomes de carbone y seront trivalents, les atomes 2 et 3 équivalents. Or, on sait que l'addition de brome se fait en 1.4; dans certains dérivés en 1.2 (ou 3.4), mais jamais en 1.3, alors que la formule (1) permet de prévoir cette éventualité. M. Urbain a expliqué l'addition du brome en 1.4 par le caractère plus positif des groupes CH_2, mais cet argument ne tient pas dans le cas de l'hydrogénation.

Je reviens un instant au triphénylméthyle. Je ferai observer que c'est avec prudence qu'il faut user des analogies dans l'étude de la valence. C'est ainsi que l'assimilation de C_2Cl_6 à Ci_2Cl_6 conduit à considérer comme une valence coordinative ou secondaire la liaison entre les deux atomes de carbone dans le premier et de là dans C_2H_6, puis en raison de la notion d'homologie, à la quatrième valence du carbone dans le méthane lui-même. Or il n'est pas de chimiste organicien qui soit disposé à admettre que dans CH_4, CI_4, $C(CH_3)_4$, l'une des quatre valences du carbone ait un caractère différent des trois autres : l'équivalence des quatre valences du méthane est à la base de la chimie organique.

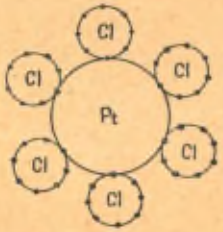
Quant au butadiène et à ses dérivés on pourrait, me paraît-il, expliquer son comportement par l'existence de demi ou semi-valences et donner à $C_4 H_6$ la structure

La dispersion du champ des électrons de semi-valence, unissant 1 à 4, expliquerait l'addition privilégiée à cette place.

Je rappellerai que j'ai émis l'hypothèse des semi-valences, laquelle a aussi été très heureusement proposée par M. Perrin, pour expliquer le comportement des ions complexes du type $Pt Cl_6$, ainsi que les allures différentes de SF_6 et WF_6.

Dans l'interprétation de Kossel, les six ions de chlore de l'ion chloroplatinique sont maintenus dans le voisinage de l'ion de platine uniquement par attraction électrostatique, et l'on ne comprend pas pourquoi la résistance de l'ensemble est plus grande que dans K Cl ou dans la molécule H Cl.

Par contre, la formation d'un sextet autour de l'ion Pt par 6 demi-covalences rend compte de façon très satisfaisante de la plus grande robustesse du complexe, comparée à celle de la molécule KCl. On peut d'ailleurs interpréter de même la différence entre SF_6



et WF_6. Le premier manifeste une indifférence extraordinaire et comme CF_4 possède les allures d'un gaz rare. Une telle résistance

aux agents chimiques ne s'explique que par des unions covalentielles complètes : dans SF_6 il y aurait donc une coque à 12 électrons. Par contre, WF_6 est doué d'une aptitude réactionnelle beaucoup plus grande et que j'interprète par la formation d'un sextet résultant de la liaison des six atomes de fluor par un seul électron.

Au lieu d'admettre dans PCl_5 une coque électronique à 10 électrons, je préfère supposer que les trois atomes de chlore y sont liés par des covalences biélectroniques, les deux autres par des demi-valences.

Cette hypothèse rend compte de la moindre solidité des liaisons de ces atomes avec le phosphore et aussi du fait que moins l'halogène est électronégatif, moins il est retenu solidement, au point que PI_5 n'a pas été isolé, tandis que PF_5 est très stable.

M. Urbain. — Le désaccord entre M. Swarts et moi n'est qu'apparent, surtout en ce qui concerne le méthane. J'ai cherché à mettre plus d'harmonie entre les théories particulières de la chimie organique et celles de la chimie minérale. J'ai envisagé le cas du titane, parce que cet élément se trouve dans la même colonne que le carbone.

MM. Swarts et Perrin ne se placent pas tout à fait au même point de vue en ce qui concerne la semi-valence. Dans $PtCl_6$, M. Swarts admet qu'un sextet, obtenu au moyen d'électrons de liaison uniques, assure la solidité de l'édifice moléculaire. Mais dans PCl_5 la semi-valence expliquerait non plus la solidité, mais bien la fragilité de liaison de deux atomes de chlore. Dans la théorie de M. Perrin, les semi-valences sont toujours fragiles. L'idée de M. Perrin était d'expliquer des combinaisons transitoires. De cette façon, Mme Ramart a pu expliquer des transpo-

sitions moléculaires. Je crois que les auteurs doivent s'entendre pour limiter le domaine d'application des semi-valences.

M. Swarts. — M. Urbain me reproche d'utiliser les semi-valences, une fois pour expliquer la robustesse de $PtCl_6$, une autre fois la fragilité relative de la liaison du chlore dans PCl_5. Je ne vois aucune contradiction dans mon argumentation. Il y a des degrés dans la solidité de la liaison; maxima dans la covalence à deux électrons, elle est minima dans l'électrovalence; si la semi-valence assure une liaison plus solide que l'électrovalence dans $PtCl_6$ et rend compte du fait que ce complexe est parfait, elle ne peut être homologuée à la liaison biélectronique qui fixe trois des atomes d'halogène dans les corps du type $PHal_5$.

On admet ainsi un octet dans ces composés; ce n'est pas cependant pour satisfaire au dogme de l'octet que j'ai imaginé cette interprétation. Au cours du dernier Conseil, j'ai déjà développé la thèse que le sextet peut tout aussi bien rendre compte de la stabilité de certains atomes, et le Rapport de M. Sidgwick nous renseigne sur une théorie formulée par Stoner, que j'estime très heureuse et qui admet que deux des huit électrons de l'octet peuvent se dégager de ce dernier pour former un groupe indépendant.

Je pense d'ailleurs que si dans les combinaisons chimiques il y a des échanges d'électrons, c'est non pas pour atteindre la constitution des argonides, mais bien pour assurer dans l'atome un nombre pair d'électrons, thèse qui d'ailleurs n'est pas mienne, mais a été développée par Lewis.

Ce passage d'électrons aurait pour effet la suppression ou la diminution des moments électriques dans l'atome et l'augmentation de symétrie assurerait plus de stabilité à l'édifice. Comme il a été beaucoup question de valences et de valences coordinatives, je voudrais faire une remarque à ce sujet. On s'occupe beaucoup de l'atomicité coordinative de l'atome central et de son invariance, mais beaucoup moins de celle des groupes périphériques. Un cas typique est celui de l'oxygène que Werner considère coordinativement comme monovalent, par exemple dans les oxyfluosels, tel (VOF_5). Je dirai à ce propos que l'un de mes élèves a obtenu récemment des oxyfluotungstates de la formule $(WOF_6)\,Me_2$,

dans lesquels il faut admettre que l'oxygène est coordinativement bivalent, tandis qu'il devient trivalent dans les sels rhodochromiques $Cr(NH_3)_5 — O — Cr(NH_3)_5$. Comment expliquer ces variations qui ne semblent obéir à aucune règle.

Je terminerai en présentant quelques observations sur la théorie de Kossel et les compléments qu'y a apportés Magnus. Cette théorie ne rend pas compte de la rareté des complexes à atome central négatif. A part (NH_4) on ne connaît guère que $(I\,Ag_2)$ et (OH_3). Si, pour expliquer la non-existence de complexes dont des ions de métaux alcalins constitueraient la couche périphérique, on peut invoquer le volume considérable de ces ions, cette objection ne tient pas pour l'ion H et devraient exister l'ion H_2Cl, peut-être H_3Cl et l'ion IH_6 au même titre que AlF_6.

Remarquons aussi que la différence d'énergie de formation de l'ion CF_6 calculée par Magnus ne différerait de celle de CF_4 que d'une valeur insignifiante (9,90 au lieu de 10,01), différence beaucoup plus faible que celle que trouve Magnus dans le cas de AlF_4 et AlF_6 (6,80 et 5,85) alors que, comme le fait observer M. Urbain, AlF_6 est beaucoup plus stable que AlF_4.

Dès lors on ne saisit pas pourquoi cet ion CF_6 n'est pas susceptible d'existence au même titre que AlF_6.

Magnus admet d'ailleurs, pour calculer les énergies de formation des complexes fluorés, que le diamètre des ions positifs des éléments de la première période est négligeable, alors que, si l'on s'en réfère aux données de Kramers (International critical Tables), le rayon de l'ion C'' serait égal au sixième de celui de l'ion F (déterminé par Bragg).

M. Urbain a d'ailleurs fait remarquer que les rayons des ions que donne Sommerfeld et qu'utilise Magnus ne concordent pas du tout avec ceux que donnent M. Bragg, je pense qu'entre les deux données, on n'hésitera pas à choisir les dernières.

M. Pictet. — On oublie un peu trop qu'en chimie organique on utilise la double soudure non seulement entre atomes de carbone, mais aussi entre le carbone et d'autres atomes. M. Urbain voudrait-il bien me dire comment il entend représenter l'acétone et l'acide cyanhydrique, par exemple. Il ne semble pas que la trivalence du carbone puisse s'appliquer à ces cas.

M. Urbain. — Dans les cyanures métalliques, l'azote est tétracoordonné comme dans les sels d'ammonium. A cette tétracoordinence correspondent quatre covalences. La cinquième valence de l'azote, envisagée dans la notation organicienne comme semblable aux quatre premières, en diffère au titre de valence polaire. Il n'y a pas de raison de mettre en doute la tétravalence du carbone dans les cyanures, non plus que dans la fonction CO de l'acétone; mais il reste possible que, dans ce dernier cas, les liaisons qui relient le carbone au carbone soient de nature coordinative.

M. Sidgwick. — Il existe deux formes de carbone apparemment trivalent : la première dans le triphénylméthyle et les composés analogues, la seconde dans les éthyléniques.

La première est très active, la seconde l'est beaucoup moins.

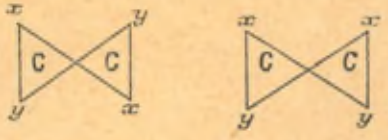
Les atomes de carbone de la seconde forme se trouvent toujours associés par paires dans les molécules et sont toujours l'un à côté de l'autre. Cela signifie qu'un atome ne peut être dans cet état que s'il est uni à un atome similaire : dès lors on ne peut se représenter les faits qu'avec une nouvelle espèce de lien et il est tout naturel de conclure à l'existence d'une double liaison. Quand on voit de plus que deux atomes de ce type ne peuvent plus subir, comme les atomes simplement liés, une rotation autour de l'axe qui les joint, cette conclusion devient presque une certitude.

M. Urbain. — Je ne suis pas tout à fait d'accord avec M. Sidgwick quant à l'importance à donner à l'activité chimique dans ces questions.

Si les facteurs d'activité ou de stabilité pouvaient s'exprimer par des considérations de valence, on serait fort embarrassé en chimie minérale. On ne doit pas mêler les questions de valence avec celles qui relèvent de l'énergétique chimique, au moins dans l'état actuel de ces questions.

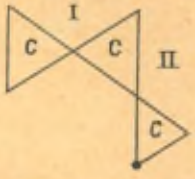
M. Timmermans. — Permettez-moi de signaler une conséquence inattendue de l'application à un cas particulier des conceptions de M. Urbain concernant la double liaison dans les isomères éthyléniques. Si l'on représente comme il le fait les deux catégo-

ries d'isomères géométriques par les schémas



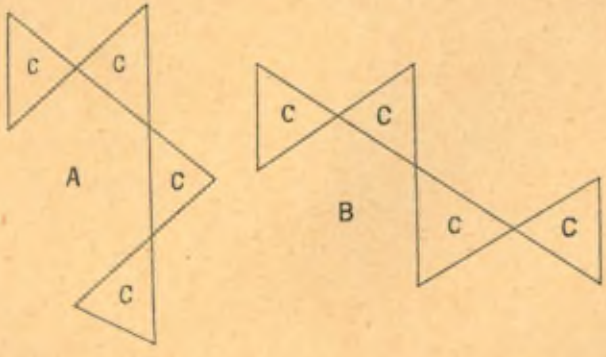
où le carbone est trivalent, on est obligé, pour expliquer la stabilité des deux formes isomériques, d'admettre que la liaison simple unissant les deux atomes de carbone n'obéit pas au principe de la libre rotation (Van't Hoff). Pour mettre les conceptions de M. Urbain en accord avec les faits observés, il faut donc introduire à ce moment une hypothèse auxiliaire suivant laquelle le groupe de deux carbones constitue un ensemble rigide ne permettant pas la rotation indépendante de chacun des deux atomes autour de l'axe qui les unit.

Si l'on admet ce principe, je ne vois aucune raison d'en restreindre l'application au cas d'une chaîne contenant deux atomes de carbone; si elle en comprend trois, on aura le schéma



où les liaisons I et II sont toutes deux rigides, dans le sens défini plus haut.

Or, avec une chaîne de quatre atomes de carbone, nous devons alors admettre l'existence possible de deux chaînes isomériques, A et B.



Cette conséquence paraît en désaccord avec les faits observés jusqu'ici.

M. Urbain. — Si l'hypothèse du carbone trivalent rend compte de l'existence de composés éthyléniques connus, elle est acceptable. Il ne suffirait pas, pour la rejeter, qu'elle laisse prévoir des composés encore inconnus et dont on ne saurait affirmer, *a priori*, qu'ils ne peuvent exister. A ce compte, il n'y aurait guère de théories acceptables.

M. Perrin. — Je suis embarrassé par cette trivalence du carbone, je ne sais que faire du quatrième électron dans le carbone trivalent.

L'iode à 2000° est monoatomique. M. Urbain dirait qu'à ce moment sa valence est égale à zéro. M. Swarts m'a donné un argument qui me plaît davantage : c'est le cas de la vapeur de mercure qui est monoatomique. Dirons-nous que le mercure a la valence zéro ? Pour le carbone, je pense que c'est chose analogue et qu'il y a également équilibre entre les carbones tétravalent et trivalent. Si j'osais je dirais que dans le triphénylméthyle le carbone est triatomique et non zérovalent à l'état de vapeur.

Ne serait-il pas légitime de dire que la valence d'un élément est exprimée par le maximum de liens qui peuvent être réalisés à l'état électronique ?

M. Urbain. — C'est une question de pure définition. Lorsqu'un atome d'iode est seul, aucun électron n'est intéressé et la valence devient zéro. Dans l'expérience d'Aston, on peut avoir des projectiles non chargés. Tout récemment, M. Dutoit de Lausanne a fait une conférence sur la valence. Il a dit qu'il existe deux azotures de chrome, l'un avec l'azote zérovalent, l'autre avec du chrome zérovalent.

Dans un cristal on a des atomes qui se reproduisent périodiquement dans l'espace ; il faut qu'il y ait un lien entre eux : ces unions d'atomes formant le cristal se font-elles donc à la valence zéro ?

M. Padoa. — Je n'ai pas l'intention d'insister sur les raisons qui me rendent peu favorable à la conception du carbone triva-

lent dans les composés éthyléniques; mes collègues organiciens ont suffisamment développé ce point de vue.

Je préfère rappeler quelques considérations, que j'ai émises il y a déjà longtemps, à propos des alliages métalliques et qui m'ont conduit à des résultats expérimentaux qui me paraissent confirmer, de même que ceux de Sir Pope, l'opinion de M. Urbain sur l'absence d'une distinction nette entre valences principales et secondaires. Des travaux antérieurs m'ont donné la conviction que les réseaux cristallins des corps à l'état élémentaire sont constitués dans la plupart des cas au moyen de valences secondaires et seulement exceptionnellement, comme pour le carbone, par des valences principales. L'état métallique représente à mon avis la forme zérovalente, laquelle est douée toutefois de valences secondaires. Dès 1922, j'ai émis l'hypothèse que l'isomorphisme entre métaux de la même famille est dû aux valences secondaires de la forme zérovalente et que la formation des alliages définis est due aux mêmes valences; le rapport entre les nombres d'atomes combinés est en relation étroite dans chaque cas avec la structure réticulaire qui les détermine. Cela résulte de la non-existence de composés bien définis à l'état liquide, alors qu'à l'état gazeux on connaît seulement $Mg\,Zn_2$ et $Na_3\,Hg$ qui correspondent d'ailleurs à des rapports simples et qui représentent probablement les débris des réseaux dont ils faisaient partie.

Pour les alliages définis, on est amené à croire que dans certains cas les valences secondaires peuvent devenir graduellement électrolytiques, c'est là une question qui dépend peut-être de l'importance du déplacement des électrons. Je suis arrivé à cette conclusion en combinant des éléments de comportement amphotère qui sont soit électropositifs, soit électronégatifs. Dans les composés des types intermédiaires : $Sb_2\,S_3$, $Sb_2\,As$, $Sb_2\,Te_3$, $As_3\,Sn_2$, $As\,Sn$, $As_2\,Sn_3$, j'ai observé une conductivité électrique qui est en grande partie de caractère métallique (1). Cette conductivité diminue avec la température, contrairement à ce que l'on a observé pour les métaux purs, et présente un maximum à une température caractéristique pour chaque composé. Pour expliquer

(1) Pour certains composés, tels que $Cu_2\,S$, $Ag_2\,S$, on a admis une conductivité du type mixte (Tubandt).

ce fait, j'ai envisagé dans ces corps un équilibre entre la forme saline et la forme métallique, équilibre que l'on peut déplacer avec la température. J'imagine qu'en élevant celle-ci, a lieu la dissociation de la forme saline, d'où l'augmentation de la conductivité; au-dessus d'une certaine température, la diminution de la conductivité aura lieu par suite de l'agitation thermique qui fait obstacle au passage des électrons, comme on l'observe d'ailleurs pour tous les métaux.

L'hypothèse de la polarité de la molécule H_2 a été étendue par moi aux molécules du sélénium et de l'arsenic élémentaires et s'accorde bien aussi avec l'explication donnée plus haut pour les alliages définis. Elle s'accorde bien avec les phénomènes de conductivité photo-électrique que présentent le sélénium, la stibine et d'autres sulfures et que j'ai aussi constaté dans les composés susdits.

Il faut encore rappeler que l'on doit à M. Walden d'avoir fait observer dès 1903 que les molécules I Cl, $I Cl_3$, I Br, $S_2 Br_2$, ... sont ionisables, malgré la nature homopolaire de leurs composants. C'est précisément en partant de l'hypothèse que la molécule d'iode est polarisée que j'ai imaginé de rechercher si l'action de la lumière pouvait donner lieu dans l'iode, à l'état solide, à un déplacement d'électrons de valence et par conséquent à la formation temporaire de l'iode atomique. On pouvait prévoir dans ce cas que la lumière donnerait lieu à une augmentation de la conductivité électrique de l'iode, à l'état solide, ce que j'ai effectivement constaté. On voit l'analogie entre le comportement de l'iode solide et celui du sélénium.

M. Jaeger. — D'après M. Urbain, la théorie électronique de la valence donnerait lieu à des difficultés d'interprétation dans le cas des alliages métalliques; je voudrais faire remarquer qu'il n'en est pas nécessairement ainsi. La valence électrolytique ne paraît jouer aucun rôle dans ces composés, car ces alliages sont homopolaires et existent seulement à l'état solide, c'est-à-dire cristallisé. Dans ces conditions, la possibilité de leur existence est subordonnée seulement à la condition que les nombres d'atomes de différentes espèces, dans la formule la plus simple de l'alliage, soient en accord avec le nombre et les coefficients numériques

des positions équivalentes, dans la cellule élémentaire du réseau cristallographique propre à l'alliage. Ce nombre des positions équivalentes et leurs coefficients numériques dépendent seulement de la symétrie particulière du groupe spacial de structure périodique.

On comprend très bien ainsi l'existence à l'état solide d'alliages tels que Al Cu, Fe_2B, $FeZn_{10}$. Supposons, par exemple, qu'ils soient tous trois cubiques; le premier s'accordera par exemple avec une structure cubique à mailles simples; le second avec une structure hémiédrique à mailles centrées; le troisième avec une structure dans laquelle les positions équivalentes sont distribuées comme suit : un atome de fer occupe une position monovalente, deux atomes de zinc prennent chacune des deux positions divalentes et huit atomes de zinc chacune des huit positions octovalentes, d'une structure spaciale déterminée. On ne peut rien dire des rôles que jouent les électrons périphériques dans les alliages métalliques; il apparaît néanmoins que la possibilité d'existence de ces complexes d'atomes de structure symétrique dépend seulement de la compatibilité d'une série de nombres et de relations numériques déterminées par la présence simultanée de certains éléments de symétrie caractéristiques du réseau cristallographique considéré.

En ce qui concerne l'importance donnée par M. Urbain au rôle de l'isomorphisme et des phénomènes de syncristallisation (comme intéressant des substances de nature physique ou de constitution analogue), je suis d'avis que la valeur attribuée à cette méthode a subi des diminutions successives. On a en effet découvert peu à peu un grand nombre de syncristallisations entre substances qui n'ont apparemment aucune relation directe entre elles, comme celles indiquées par Zambonini, par exemple, entre les sulfates des terres alcalines et les sels des terres rares. Je ne pense pas que l'on continue à l'avenir à accorder, au point de vue de la valence, la même importance aux phénomènes d'isomorphisme et de syncristallisation que par le passé.

M. Lowry. — Je remercie M. Urbain des mots peut-être trop flatteurs qu'il a prononcés au sujet des deux conférences que j'ai faites à Paris sur la théorie de la valence. Il est cependant néces-

saire de préciser un point auquel il est fait allusion à la page 342 de son Rapport, lorsqu'il dit que « j'ai montré qu'il n'existe aucune différence essentielle entre la valence polaire et la covalence ». En réalité, bien qu'il y ait beaucoup de cas où une liaison covalente puisse se transformer assez facilement en une liaison électrovalente, je pense qu'il existe toujours une différence assez nette entre ces deux espèces de liaison. En effet, l'on doit admettre, d'après la théorie de Bohr, que l'orbite d'un électron entoure ou un seul noyau, dans un sel complètement ionisé par exemple, ou qu'elle entoure deux noyaux dans le cas où ceux-ci sont unis par des électrons mis en commun.

Quand une liaison non polaire se transforme en liaison polaire, par exemple lorsque s'ionise la molécule covalente d'un sel de mercure

$$\overset{\frown}{\mathrm{Cl}}-\mathrm{Hg}-\overset{\frown}{\mathrm{Cl}} \rightleftharpoons \overline{\mathrm{Cl}}\,\overset{+}{\overset{+}{\mathrm{Hg}}}\,\overline{\mathrm{Cl}},$$

les deux électrons, tenus en commun, sont arrachés de l'un des noyaux (du mercure) lequel se charge positivement en les donnant à l'autre noyau (au chlore) lequel se charge négativement. Cette rupture d'une liaison non polaire exige donc le passage d'un courant électronique allant du métal à l'halogène. Je pense donc que la transformation d'une liaison non polaire en liaison polaire, ou réciproquement, est toujours nette, mais que l'énergie exigée pour cette transformation peut varier entre des limites assez larges.

Un semblable courant électronique se produit aussi quand une molécule covalente est disjointe en ions, sous l'influence d'un réactif quelconque, par exemple, quand le brome est attaqué par la potasse

$$\mathrm{HO} + \mathrm{Br}\overset{\frown}{\mathrm{Br}} + \overset{+}{\mathrm{K}} \rightarrow \overline{\mathrm{HO}} + \overset{+}{\mathrm{Br}}\,\overline{\mathrm{Br}} + \overset{+}{\mathrm{K}} \rightarrow \mathrm{HOBr} + \overline{\mathrm{Br}}\,\overset{+}{\mathrm{K}}.$$

Comme je l'ai montré déjà, une telle rupture d'une molécule neutre en ions à charges opposées est très fréquente en solution aqueuse, bien que, dans les systèmes gazeux (et surtout dans les actions photochimiques), on observe beaucoup plus souvent que les molécules neutres sont scindées en atomes neutres. On peut supposer qu'il existe aussi beaucoup d'autres cas où des composés

qui, à l'état libre, ne sont pas du tout ionisés, sont scindés en radicaux chargés (en ions) sous l'influence d'un réactif. Ainsi quand l'iodure de méthyle s'unit avec la triméthylamine en formant un sel ionisé, il est certain que les deux électrons tenus en commun dans l'iodure de méthyle sont captés tous deux par l'iode, donnant ainsi naissance à un anion iodé; par conséquent, le radical méthyle doit se séparer de l'iode muni d'une charge positive qu'il donne à la base en formant un cation de tétraméthyammonium.

$$NMe_3 + MeI \rightarrow \left(NMe_3 - \overset{+}{M}e\overset{-}{I}\right) \rightarrow \overset{+}{N}Me_4 + \overset{-}{I}.$$

Passons, à présent, aux composés non saturés et conjugués dont M. Urbain a parlé dans son Rapport. Pour le cas d'une double liaison, le Dr Sugden a établi expérimentalement par la méthode du parachor que les formes semi-polaires des composés non saturés (éthyléniques ou cétoniques) n'existent pas en tant que formes stables ou à l'état de repos. Cependant, on peut imaginer que c'est précisément sous ces formes semi-polaires instables que réagissent ces composés, comme je l'ai proposé, il y a cinq ans dans mon mémoire sur « la polarité des doubles liaisons » (*Journ. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 822). On peut donc supposer que ces formes semi-polaires instables se produisent au moment de la réaction, ou sous l'influence d'un réactif polaire ou bien d'un catalyseur polaire. Comme exemple de l'influence d'un réactif polaire, on peut citer l'addition de l'acide cyanhydrique à une cétone ou à un aldéhyde. Cette réaction est certainement ionique puisque le réactif est toujours l'ion cyanogène et jamais l'acide non ionisé. On peut formuler la réaction comme suit :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=O + \overset{+}{K}\overset{-}{C}N \rightarrow \left[\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\overset{+}{C}\!<\!\begin{matrix} \overset{-}{O} \\ CN \end{matrix}\; \overset{+}{K}\right] \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} \overset{-}{O} \\ CN \end{matrix}\; \overset{+}{K}.$$

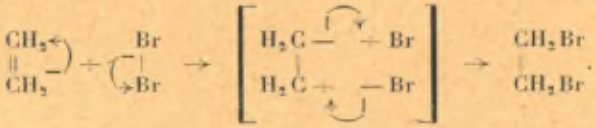
On voit que, dans ce cas, c'est le carbone qui prend le radical et l'oxygène qui reçoit la charge négative de l'ion cyanogène. La transformation temporaire de la double liaison non polaire en liaison semi-polaire a eu pour effet de donner une sorte de conductibilité à la molécule organique. On peut opposer cette réaction à celle de l'addition de l'acide chlorhydrique à l'ammoniac,

où l'azote accepte en même temps le radical et la charge positive de l'ion hydrogène

$$NH_3 + \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} \rightarrow \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{Cl}.$$

On peut l'opposer aussi à celle de l'addition d'iodure de méthyle à la triméthylamine où l'azote accepte en même temps le radical méthyle et sa charge positive.

Le mécanisme de l'addition du brome ou du chlore à l'éthylène est chose plus délicate puisqu'il est peu probable que les halogènes à l'état de repos soient sous la forme polaire. Mais c'est précisément dans ces deux cas que le Dr Norrish a démontré, dans mon laboratoire, que cette addition ne peut avoir lieu que si les parois du vase où se fait la réaction sont elles-mêmes polaires. Il a montré, en effet, que si ces parois sont constituées par de la paraffine, l'addition de l'halogène à l'hydrocarbure peut être suspendue. On peut donc fournir des bases expérimentales à l'hypothèse d'après laquelle ce processus ne serait pas une addition symétrique de deux atomes neutres de brome ou de chlore à une double liaison non polaire, mais que cette addition aurait elle-même un caractère polaire. Je pense donc que l'étape essentielle en est le passage d'un courant électronique qu'on pourrait représenter comme suit (alors même qu'il pourrait exister d'autres étapes intermédiaires qui ne sont pas envisagées par ces formules) :



Si l'on considère à présent les composés non saturés conjugués, j'admets qu'à l'état de repos les doubles liaisons y sont toutes non polaires et que les formes polaires que j'ai imaginées dans mon mémoire sur la polarité des doubles liaisons sont des formes actives instables et temporaires, se produisant exclusivement sous l'influence d'un réactif ou d'un catalyseur polaires ou même d'un entourage polaire quelconque. Le caractère particulier des composés conjugués consiste, à mon avis, dans le fait qu'en activant les doubles liaisons de la chaîne formée de liaisons alternatives et simples et doubles, on peut donner à la mo-

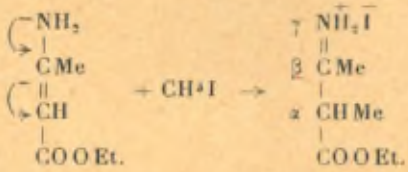
lécule une conductibilité de toute la longueur de cette chaîne.

Si la chaîne conjuguée est longue, la molécule activée sera multipolaire et permettra l'addition à divers points de la chaîne des ions de signe contraire d'un réactif. Ainsi, pour l'hexatriène

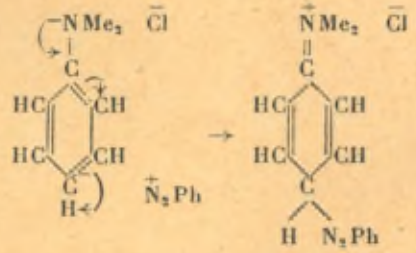
$$CH_2{=}[CH-CH=CH-CH=CH_2 \rightarrow \overset{+}{\underset{1}{CH_2}}-\overset{-}{\underset{2}{CH}}-\overset{+}{\underset{3}{CH}}-\overset{-}{\underset{4}{CH}}-\overset{+}{\underset{5}{CH}}-\overset{-}{\underset{6}{CH_2}},$$

on prévoit que l'addition d'un réactif approprié pourra donner des produits d'addition en 1.2, 1.4, 1.6, et aussi en 3.4, en neutralisant les charges de signes opposés de la molécule activée. On voit ainsi que dans les composés conjugués le radical et sa charge peuvent se fixer à plus grande distance encore l'un de l'autre que dans les éthyléniques ou les cétones.

C'est ainsi qu'au cours de l'addition d'iodure de méthyle à l'éther β aminocrotonique, la charge positive du groupe méthyle est acceptée par un atome d'azote.



Et lors de l'addition de l'ion phényldiazonium à l'atome *para* de la diméthylaniline, sa charge se trouve temporairement sur l'atome d'azote le plus distant de l'atome qui fixe le radical.



La substitution est complétée par l'arrachement du proton en *para*, sous la forme d'ion hydrogène dont la charge positive provient, par passage à travers la chaîne conjuguée, de l'atome d'azote ε.

En matière de conclusion, j'attirerai l'attention sur un problème de photochimie, c'est-à-dire sur l'origine de la bande d'absorption assez caractéristique des cétones. La longueur d'onde de cette bande est d'environ 3000 U. A. Des physiciens m'ont affirmé que si les noyaux de carbone ou d'oxygène étaient activés, la bande d'absorption devrait se trouver dans l'infrarouge; ils pensent aussi que si les électrons non tenus en commun de l'oxygène et du carbone étaient activés, la bande d'absorption serait située dans la région de Schumann, avec une longueur d'onde de l'ordre de 1000 U. A. Il ne reste dès lors, comme pouvant être activés en absorbant l'énergie lumineuse, que les électrons tenus en commun de la double liaison. Ces électrons peuvent être activés soit en passant à un niveau plus élevé relativement au carbone ou à l'oxygène, soit relativement aux deux noyaux simultanément. Je suppose que cette activation doit être la plus facile si elle s'accomplit relativement au noyau de carbone moins chargé.

Dans ce cas, l'activation doit consister dans un déplacement des électrons tenus en commun loin du carbone et près de l'oxygène. A la limite ce processus doit précisément produire la forme semi-polaire que j'ai imaginée comme étant la forme activée des cétones. On peut ajouter que les cétones se décomposent en absorbant la lumière de cette longueur d'onde caractéristique, mais que les produits obtenus n'ont pas fait l'objet d'un examen attentif.

M. Brönsted. — Au cours de toute discussion de l'idée classique de valence, on est frappé par le caractère vague et peu précis de cette notion .Je ne vois pas grande utilité à la discuter aussi longtemps qu'on n'en aura pas donné une définition précise et non ambiguë. Dans bien des problèmes de science, on est forcé de se contenter de conceptions peu nettes, mais susceptibles néanmoins de rendre des services. La valence, toutefois, s'exprime par un nombre et doit dès lors avoir une signification définie et précise ou ne pas en avoir du tout. Bien que depuis un siècle on ait beaucoup discuté de la valence, j'avoue que je n'en connais aucune définition rigoureuse et je serais extrêmement intéressé si quelqu'un parmi les membres de ce Conseil compétent pouvait m'en fournir une.

Quel est par exemple le sens précis de la question posée hier, à savoir : si un atome d'iode à l'état libre est zérovalent ou non ?

La théorie électronique de la valence ou, comme je préfère l'appeler, la théorie électronique de la constitution chimique, a ouvert un champ nouveau dans lequel il est possible d'interpréter la composition chimique des corps par la configuration électronique des atomes. L'avantage extrême de cette nouvelle manière de voir sur la méthode classique consiste en ce que cette dernière considère des liaisons assujetties à la seule condition de représenter la composition chimique de la substance étudiée; la théorie électronique par contre opère avec des liaisons pour lesquelles les possibilités essentielles sont données *a priori* par la structure de l'atome, déduite des lois de la mécanique quantique.

On trouvera peut-être dans la théorie nouvelle une représentation qu'on pourra qualifier de valence. Ceci est toutefois d'intérêt secondaire; le but principal de cette théorie étant de nous faire comprendre les lois des combinaisons chimiques, indépendamment de l'application de la conception de valence, je pense qu'elle s'est déjà, à ce point de vue, révélée pleine de promesses.

M. Moureu. — Ce que je vais dire est dans le même ordre d'idées que la remarque si judicieuse de M. Brönsted. Il s'agit encore de s'entendre sur des mots. Au cours de cette très savante discussion, suscitée par le beau Rapport de M. Urbain, on a parlé plusieurs fois d'éléments zérovalents. J'avoue que, hormis le cas des gaz rares (éléments inertes), je ne vois pas ce que peut signifier ce terme, et en cela je suis pleinement d'accord avec M. Perrin. Considérons un atome de sodium libre (état dans lequel se trouve le sodium en vapeur). C'est un agglomérat de protons (charges positives) et d'électrons (charges négatives) électriquement neutre (du moins à une certaine distance, le champ qui en émane est pratiquement nul). Veut-on dire par là que cet atome est zérovalent ?

A mon sens, cela équivaudrait à dire qu'il n'est pas capable de se combiner avec un autre atome, ou, si vous voulez, — excusez ce que le mot peut avoir d'un peu osé, mais je n'ai pas trouvé de meilleure image — qu'un célibataire n'a pas de sexe. Or, mettez cet atome de sodium en présence de chlore, il s'y combi-

nera aussitôt, l'unique électron de sa couche extérieure venant compléter (de 7 à 8) la couche électronique extérieure de l'atome de chlore. Il n'était donc pas, si je puis ainsi parler, zérovalent, mais, puisque c'est un électron qu'il a cédé au chlore, monovalent.

Sa qualité d'élément *valent*, il ne saurait la perdre par le fait de son isolement, elle se manifestera à la première occasion (rencontre d'halogène, d'oxygène, de soufre, etc.).

Considérons, par contre, un atome d'argon, nous savons qu'il demeure impassible, quand on lui présente les sortes les plus diverses d'atomes. Le fluor le laisse aussi indifférent que le potassium. L'argon est — excusez encore le mot — asexué. Il est réellement zérovalent. Il faut, selon moi, réserver pour les gaz rares l'expression de zérovalent.

M. Pinkus. — 1. La discussion à laquelle a donné lieu le beau Rapport de M. Urbain a mis très nettement en évidence l'insuffisance de nos connaissances relatives à la nature intime des liens entre atomes. Je crois que, dans ce domaine, la théorie ne doit pas trop devancer l'expérience et que les modèles moléculaires proposés jusqu'ici sont à la fois trop simples et trop précis.

En somme, l'accord complet n'a été réalisé que sur les points suivants :

1° Les atomes contiennent des électrons dont la charge est compensée par un noyau positif;

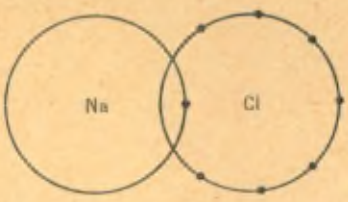
2° Les propriétés chimiques des atomes dépendent du nombre et de l'arrangement de certains électrons dits périphériques ou valenciels;

3° Les liens entre atomes sont de nature électrostatique ou électromagnétique.

Les divergences apparaissent aussitôt que l'on cherche à préciser le mécanisme de ces liens. A ce point de vue, on s'est arrêté à deux conceptions fondamentales : liens par *échange* et liens par *partage* d'électrons.

2. La première de ces conceptions, défendue surtout par Kossel, s'applique aux molécules dites *hétéropolaires*, qui seraient

formées par des atomes ionisés ayant conservé leurs individualités et ne tenant les uns aux autres que par l'attraction coulombienne. On invoque à l'appui de cette théorie par trop simpliste les résultats des analyses röntgénographiques, d'après lesquelles les cristaux du chlorure de sodium, par exemple, sont constitués par des ions Na^+ et Cl^- juxtaposés. Cet argument en faveur des liens purement électrostatiques ne me paraît pas très probant. En effet, dans le cristal du chlorure de sodium, chaque ion est sous la dépendance de six ions de signe contraire qui l'entourent symétriquement, de sorte que la molécule binaire Na Cl devient ici une pure abstraction. Il me semble très hasardeux de considérer la structure de ces molécules *fictives* comme étant celle des molécules *réelles et isolées* du sel fondu ou vaporisé. Il est très possible que, dans ce cas, l'électron valenciel du sodium n'est pas complètement séparé du système Na^+ mais se trouve relié à la fois au sodium et au chlore, tout en étant plus fortement sollicité par ce dernier. On pourrait exprimer cette structure par le schéma



qui laisse ouverte la question de la position de l'électron de liaison.

3. En ce qui concerne les liens par partage d'électrons, tels qu'on les suppose dans les composés dits *homopolaires*, on sait que la théorie des octets de Lewis-Langmuir donne bien une interprétation de la *tendance* des atomes à s'unir en molécules, mais n'explique en rien le *mécanisme* de la soudure. De plus, la « formule des octets »

$$e = 8n - 2p$$

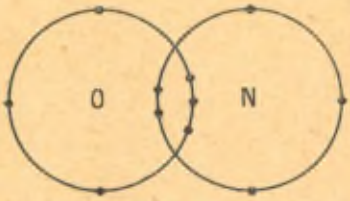
(e = nombre d'électrons de valence; n = nombre d'octets; p = nombre de paires d'électrons partagés) devient inapplicable lorsque le nombre e est impair ou inférieur à 8. D'autre part, si les électrons périphériques de chaque atome sont disposés aux sommets de cubes réguliers, la triple liaison devrait être repré-

sentée par la fiction de deux cubes *distincts* ayant six sommets en commun. Enfin, on ne voit pas la nécessité de liaisons par nombres pairs d'électrons à l'exclusion des nombres impairs.

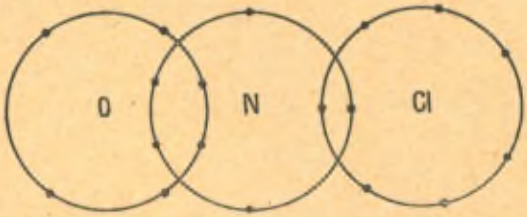
4. Dans une communication faite à la Société chimique de Belgique, en mai 1925 (1), j'ai proposé de renoncer à cette restriction et de remplacer la formule de Langmuir par

$$e = 8n - m,$$

où m est simplement le nombre d'électrons partagés. Dans la formule ainsi modifiée, on conserve la notion d'octets comme assemblages électroniques privilégiés, mais on admet que ces assemblages peuvent être réalisés par la mise en commun d'un nombre quelconque d'électrons, pair ou impair, ce qui rend la formule applicable à tout composé pour lequel e est égal ou supérieur à 8 (2). C'est ainsi que j'ai admis pour la molécule du bioxyde d'azote le schéma



avec liaison par cinq électrons, et pour la molécule du chlorure de nitrosyle le schéma



(1) Cf. *Bull. Soc. Ch. Belg.*, 34, 1925, p. 250.

(2) Dans le cas des composés hydrogénés, la formule s'écrirait

$$e = 8n + 2n' - m,$$

où n' est le nombre de doublets électroniques rattachés aux noyaux d'hydrogène. A. Knorr (*Z. anorg. Ch.*, 129, 1923, p. 109) a proposé une expression analogue, mais en maintenant la restriction des liaisons par paires d'électrons.

avec la même liaison entre l'oxygène et l'azote et une liaison par un seul électron entre l'azote et le chlore. Des formules du même type ont été proposées, également en 1925, par E. Müller [1]. Précédemment, plusieurs savants, et notamment J. Stark [2], J. Perrin [3], J. J. Thomson [4] et F. Swarts [5], ont admis la possibilité des liaisons par partage de trois ou d'un seul électron (liaisons par « semi-valences »).

5. J'ai indiqué tout à l'heure que dans la molécule *réelle* du chlorure de sodium les deux atomes peuvent être considérés comme liés par l'électron valenciel du Na, sans qu'il y ait dissociation effective en deux ions juxtaposés. Mais une liaison de ce genre ne diffère pas qualitativement d'une liaison homopolaire par semi-valence, telle que je l'ai admise, par exemple, dans la molécule NO Cl. D'une façon générale, il n'y a probablement aucune différence essentielle entre les liaisons par « covalences » et par « électrovalences », ces dernières pouvant être envisagées elles aussi comme résultant d'un partage d'électrons sollicités à la fois par deux atomes, mais plus fortement par l'un que par l'autre. Cette idée a d'ailleurs été exprimée très souvent ces dernières années, entre autres par K. Fajans [6], A. Knorr [7], T. M. Lowry [8], F. Swarts [9], F. M. Jaeger [10], et on la retrouve dans le rapport que vient de nous présenter M. Urbain (p. 34).

Je résumerai ces diverses remarques dans les trois propositions suivantes :

---

[1] E. Müller, *Z. El. Ch.*, 31, 1925, p. 44, 143. Je n'ai connu ce travail qu'à la suite d'une publication de E. Briner, *J. Ch. Phys.*, 23, 1926, p. 162.

[2] *Cf.* H. Kaufmann, *Die Valenzlehre* (Stuttgart, 1911, p. 539) et P. Heinrich, *Theorien d. organ. Chemie* (Braunschweig, 1924, p. 181).

[3] J. Perrin, *Premier Conseil de Chimie Solvay* (Bruxelles).

[4] J. J. Thomson, *L'électron en chimie*, conférences au Franklin Institute à Philadelphie, avril 1923 (Gauthier-Villars, Paris, 1926, p. 38).

[5] F. Swarts, *Deuxième Conseil de Chimie Solvay* (Bruxelles, 1925).

[6] K. Fajans, *Naturwiss.*, 11, 1923, p. 165.

[7] A. Knorr, *loc. cit.*

[8] T. M. Lowry, *Soc.*, 123, 1923, p. 822; *Bull.*, 35, 1924, p. 815 et 905, et 39, 1926, p. 203.

[9] F. Swarts, *Deuxième Conseil de Chimie Solvay*, p. 224-226 et 238.

[10] F. M. Jaeger, *Ibid.*, p. 240.

1° Deux atomes s'unissent en molécule si l'un d'entre eux exige le concours d'électrons étrangers pour réaliser une structure plus stable (octet ou doublet périphérique).

2° Dans une molécule *réelle et isolée*, les liaisons entre atomes sont toujours réalisées par la mise en commun d'un ou de plusieurs électrons de valence.

3° Ces électrons sont généralement sollicités à un degré différent par les systèmes atomiques qu'ils relient. La dissociation en ions séparés est d'autant plus facile que cette différence est plus accentuée.

6. Si l'on veut acquérir une notion plus précise de la nature des liens électroniques, on ne doit pas se borner à l'étude des atomes et des molécules adultes, prises à l'état statique. Il faut étudier également le mécanisme des transformations chimiques, en cherchant à déceler les modifications successives de la structure moléculaire, chaque modification constituant une étape du passage d'un état initial moins stable à un état final plus stable.

Or, si les électrons partagés ne sont pas solidaires au même degré des noyaux qu'ils relient, une de ces étapes peut être une *étape ionisante*, décelable par l'apparition passagère d'ions séparés [1]. J'ai eu l'occasion de développer cette idée en 1925 dans la communication déjà signalée. La théorie d'une ionisation préalable à toute transformation chimique, soutenue déjà par Faraday, était presque universellement admise dans la dernière décade du XIXe siècle et au début du XXe [2]. Elle n'a jamais été abandonnée complètement et elle a été reprise récemment d'une façon très brillante par M. Lowry [3]. Il est à remarquer toutefois que, d'après ce savant, l'ionisation serait souvent plutôt virtuelle que réelle et donnerait plutôt des dipôles que des ions séparables. Je crois avec M. Armstrong [4] que les termes « ionisation interne » et « ions liés » prêtent à confusion et qu'il serait préférable de les remplacer par les termes usuels « polarisation » et « dipôles ».

---

[1] *Cf.* A. Pinkus et M. de Schulthess, *J. Ch. Phys.*, 18, 1520, p. 366.

[2] *Voir*, par exemple, P Walden, *J. Ph. Ch.*, 43, 1903, p. 385, et H. S. Fry, *The Electronic Theory of valence*, Londres, 1921, p. 10.

[3] T. M. Lowry, *loc. cit.*, et *Deuxième Conseil de Chimie Solvay*, p. 135.

[4] H. E. Armstrong, *Deuxième Conseil de Chimie Solvay*, p. 186.

7. Or, l'existence d'une étape ionisante *réelle* aboutissant à des ions *séparables*, a été prouvée expérimentalement dans le cas des réactions en phases purement gazeuses. Les recherches que j'ai poursuivies sur ce sujet au laboratoire de mon regretté maître Ph.-A. Guye, en 1916-1917 et 1919-1920 (1) en partie en collaboration avec M. de Schulthess, ainsi que celles effectuées plus récemment à l'Université de Wisconsin par A. K. Brewer et F. Daniels (2), ont porté sur sept réactions différentes : oxydation des oxydes d'azote NO et NO_2 par l'oxygène et l'ozone; synthèse du chlorure de nitrosyle, décomposition du peroxyde d'azote, de l'anhydride nitrique et de l'ozone. Dans tous ces cas, la transformation chimique est accompagnée de la formation d'ions positifs et négatifs, donnant naissance à des courants d'ionisation facilement mesurables. Les expériences ont toujours été conduites de façon à mettre hors de cause les effets électriques parasites (effet Hallwachs, effet Richardson, électrisation par détente, par frottement, par barbotage, etc.) de sorte que l'on pouvait affirmer avec certitude que l'ionisation observée résultait bien du processus chimique se poursuivant en phase gazeuse.

Au point de vue quantitatif, les expériences de Brewer et Daniels ont abouti à la conclusion très importante que *l'intensité de l'ionisation est proportionnelle au nombre de molécules transformées* (3). Le rapport du nombre de charges élémentaires captées au nombre de molécules ayant réagi n'a pas dépassé 10^{-13} environ; mais l'effet électrique augmentait proportionnellement à l'intensité du champ extracteur, sans aucune tendance à la saturation, même pour des gradients de potentiel atteignant 3000 volts par centimètre.

8. La proportionnalité entre le nombre d'ions captés et le nombre de molécules transformées n'a été prouvée par les auteurs améri-

---

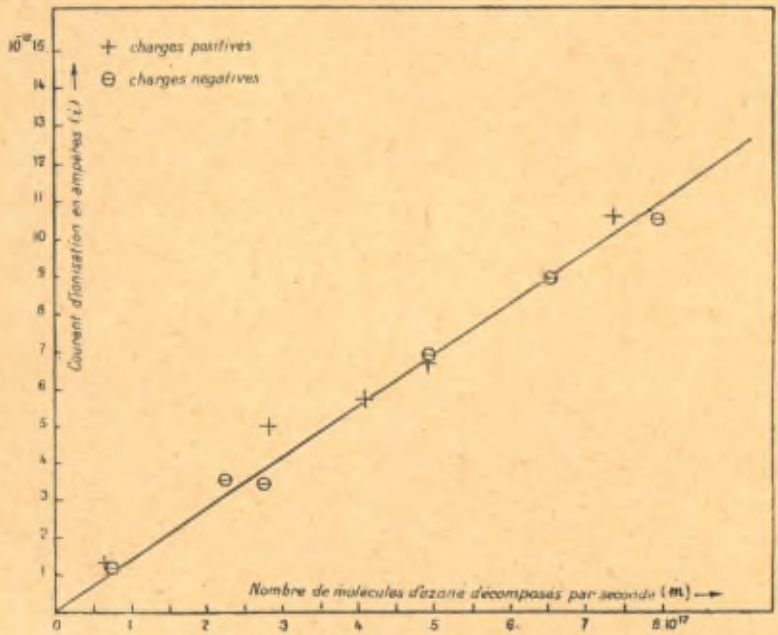
(1) *J. Ch. Phys.*, 16, 1918, p. 201; 18, 1920, p. 366 et 412; 21, 1924, p. 71; *Helv. Chim. Act.*, 1, 1918, p. 141; 4, 1921, p. 288.

(2) A. K. Brewer et F. Daniels, *J. Am. Electroch. Soc.*, 44, 1923, p. 171; A. K. Brewer, *Ann. Soc.*, 46, 1924, p. 1403.

(3) L'augmentation de l'effet électrique avec la vitesse de réaction avait déjà été constatée précédemment par Pinkus et de Schulthess dans l'étude de la synthèse du chlorure de nitrosyle et de la décomposition de l'ozone.

cains que dans les cas de la décomposition thermique de l'anhydride nitrique et de l'oxydation du bioxyde d'azote par l'oxygène ou l'ozone. Cette loi de proportionnalité vient d'être vérifiée dans mon laboratoire par M. R. Ruyssen (1) dans le cas de la dissociation de l'ozone, à 240° C. A cette température, dans un champ de 845 volts par centimètre, l'oxygène ozoné s'est montré 600 à 6000 fois plus conducteur que l'oxygène pur. La décomposition

Fig. 1.



dans la chambre d'ionisation de 7.10^{16} à 8.10^{17} molécules (environ 10^7 à 10^6 mol.-gr.) d'ozone par seconde donnait naissance à des courants de 10^{-12} à 10^{-11} ampère, correspondant à 7.10^6-7.10^7 charges élémentaires captées par seconde. Le rapport $m : n$ du nombre de molécules transformées au nombre de charges captées est resté pratiquement constant, voisin de 10^{10}, *la courbe représentant la variation de n en fonction de m est une droite* (*fig.* 1).

Ces expériences ont montré, d'autre part, conformément aux

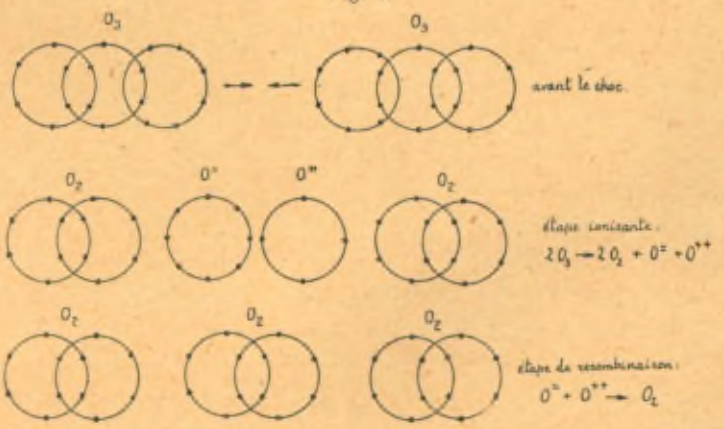
(1) Ce travail sera publié prochainement dans le *Bull. Soc. Chim. Belg.*

résultats de Brewer et Daniels, que le courant d'ionisation augmente rapidement avec le gradient de potentiel appliqué à la chambre : *on est encore très loin de la saturation dans un champ de* 2000 *à* 3000 *volts par centimètre.* On a constaté de plus *que l'effet électrique est pratiquement le même, quel que soit le signe du champ extracteur.*

9. Ces résultats conduisent à l'interprétation suivante, du mécanisme de la décomposition thermique de l'ozone.

La réaction $2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$ s'effectuerait en deux étapes consécutives : 1° *étape ionisante*, résultant des chocs entre molécules d'ozone et aboutissant à des ions positifs et négatifs d'oxygène atomique; 2° *étape de recombinaison* des ions formés avec production de molécules neutres d'oxygène. L'étape ionisante se poursuivrait avec une vitesse mesurable, dépendant de la fréquence des chocs entre molécules d'ozone et de la proportion des chocs, « efficaces », c'est-à-dire suivis d'ionisation; c'est ici que pourrait intervenir la théorie photochimique de J. Perrin et de W. C. Mc C. Lewis. Par contre, l'étape de recombinaison doit être considérée comme pratiquement instantanée, comme cela résulte des valeurs élevées du rapport $m : n$ et de la difficulté d'atteindre les courants de saturation. *Les ions se comportent ici comme des produits intermédiaires très instables, de durée de vie extrêmement courte.*

Fig. 2.



La figure 2 donne une représentation schématique de ce mécanisme réactionnel. Comme dans les schémas indiqués précédem-

ment, les cercles représentent les couches électroniques extérieures des atomes d'oxygène, les points figurent les électrons de valence. Nous admettons ici une structure dissymétrique des molécules d'ozone, deux atomes d'oxygène étant considérés comme liés par deux paires d'électrons, le troisième se rattachant par une seule paire. Nous supposons, d'autre part, que les ions formés portent des charges doubles.

On pourrait naturellement admettre la formation d'ions à charges simples au lieu des charges doubles. Dans les deux cas, le nombre, la masse et la charge des ions positifs et négatifs sont les mêmes, ce qui explique l'égalité des courants d'ionisation observés dans des champs électriques de signes opposés.

On trouvera facilement des schémas analogues pour les autres réactions de dissociation ou de synthèse. Dans le cas de la synthèse du chlorure de nitrosyle, par exemple,

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NO^+ + 2Cl^-,$$
$$NO^+ + Cl^- \rightarrow NOCl$$

ou bien

$$2NO + Cl_2 \rightarrow NO^+ + NO^- + Cl^+ + Cl^-,$$
$$NO^+ + Cl^- \rightarrow NOCl,$$
$$NO^- + Cl^+ \rightarrow NOCl.$$

Il est à remarquer que l'existence d'une étape ionisante semble prouver que la rupture d'une molécule peut aboutir à une répartition dissymétrique des électrons de valence entre les produits de dissociation, de sorte qu'il se formerait, par exemple, un octet et un quadruplet (O^- et O^{++}) plutôt que deux sextets (O) ou un octet et un sextet (Cl^- et Cl^+) plutôt que deux sextets (Cl). Cela est conforme à l'idée de la stabilité particulière des enveloppes électroniques « argonoïdes ». Il est possible, d'ailleurs, que pour l'oxygène, le quadruplet soit lui aussi plus « stable » qu'une enveloppe de six électrons et que, pour le chlore, le sextet soit plus stable que le septet. Je rappellerai à ce sujet que W. A. Noyes et A. C. Lyon [1] ont été conduits par une tout autre voie à admettre la dissociation $Cl_2 \rightarrow Cl^+ + Cl^-$.

---

[1] W. A. Noyes et A. C. Lyon, *Ann. Soc.*, 23, 1901, p. 460 et *Chem. News*, 85, 1902, p. 14. *Voir* aussi J. Stieglitz, *Am. Soc.*, 23, 1901, p. 797; P. Walden, *loc. cit.*; T. M. Lowry, *Bull.*, 35, 1924, p. 815; F. S. Fry, *loc. cit.*

10. On peut se demander quelles sont les conditions de la séparation électrique de deux ions de signes contraires formés au voisinage immédiat l'un de l'autre dans l'étape ionisante de la réaction.

Si l'on assimile les ions à des sphères électrisées dont les centres se trouvent à une distance de 5.10^{-8} cm., le travail de séparation est de $4{,}6.10^{-12}$ ou $1{,}8.10^{-11}$ erg, suivant qu'il s'agit d'ions à charge simple ou à charge double. Il faudrait donc un gradient de potentiel formidable, de l'ordre de 10^8 volts par centimètre pour séparer 2 ions juxtaposés. Il est facile de calculer que, dans un champ de 1000 volts par centimètre, la séparation ne devient possible que pour les ions qui se trouvent déjà écartés à une distance de l'ordre de 10^{-5} cm., soit de plusieurs centaines de diamètres moléculaires. Il est clair que cet écartement préalable ne peut s'effectuer aux dépens de l'énergie développée dans les chocs entre molécules *ordinaires*, qui ne mettent en jeu à 240° que 2.10^{-13} erg environ (1). Mais l'énergie nécessaire peut être libérée dans les collisions entre molécules *suffisamment activées*. Il ne faut pas oublier, en effet, que la décomposition de 2 mol.-gr. d'ozone dégage 68200 calories (2), ce qui donne pour 2 molécules une énergie *moyenne* de $4{,}7.10^{-12}$ ergs. Je crois que l'on peut très bien admettre que l'énergie dégagée par la rupture des molécules d'ozone, dans l'étape ionisante, se transmet en partie aux ions d'oxygène atomique et peut servir dans certains cas à leur séparation. Cette énergie se retrouverait ensuite dans l'étape de recombinaison, lors de la formation des molécules d'oxygène.

11. En ce qui concerne la faible valeur du rapport $n : m$ du nombre d'ions décelés au nombre de molécules d'ozone décomposées, il est à remarquer que l'on n'arrive à capter qu'une faible fraction de charges libérées, puisqu'on est très loin des courants de saturation. Il n'est donc nullement exclu que le nombre réel d'ions produits soit du même ordre de grandeur que le nombre

(1) Au sujet de l'extrême rareté des chocs très violents, *voir* J. PERRIN, *Deuxième Conseil de Chimie Solvay*, p. 354.

(2) S. JAHN, *Z. anorg. Ch.*, 60, 1908, p. 337; *Tables de Landolt Börnstein*, 5e édition, p. 1845.

de molécules transformées. D'autre part, la difficulté d'atteindre la saturation s'explique par le fait que les ions n'apparaissent que comme des produits intermédiaires très instables et se recombinent pour la plupart aussitôt formés. Nous avons vu que leur séparation par un champ de 1000 volts par centimètre n'est réalisable que s'ils se trouvent déjà écartés à une distance de l'ordre de 10^{-5} cm. et que cette séparation exige un travail w de l'ordre de 10^{-11} erg. Il est possible que l'énergie disponible q fournie par la destruction des molécules d'ozone oscille autour d'une valeur moyenne inférieure à w, de sorte que la séparation n'est possible que pour une faible fraction de paires d'ions disposant d'une énergie supérieure à cette moyenne et issues de molécules d'ozone fortement activées (1). On peut admettre également que la distance initiale entre les deux ions, au moment de leur création, varie entre certaines limites, suivant la nature du choc qui leur a donné naissance, et que la capture des ions ne devient possible que si cette distance est supérieure à une certaine valeur critique δ; cela revient à admettre des fluctuations du travail w au lieu des fluctuations de l'énergie q. Enfin, on peut supposer que, dans la plupart des cas, les ions jumeaux de signes contraires se désactivent par collisions avec des molécules neutres ou se recombinent avec des ions de parenté différente avant qu'ils se soient suffisamment écartés l'un de l'autre pour pouvoir suivre l'action du champ électrique extracteur. Lorsqu'on réduit la distance critique δ en élevant le gradient de potentiel appliqué à la chambre d'ionisation, on diminue les chances de désactivation et de recombinaison des ions, ce qui se traduit effectivement par une augmentation du courant et du rapport $n : m$.

En résumé, je crois que l'on peut considérer comme démontrée l'existence d'une étape ionisante dans les réactions entre gaz, ce qui constitue une preuve directe de la nature électronique des liaisons entre atomes. L'étude de cette ionisation chimique apportera sans doute des renseignements intéressants touchant le méca-

(1) L'existence de ces molécules particulièrement riches en énergie libérable est prouvée par le fait que la décomposition de l'ozone est accompagnée de l'émission de radiations de 2450 à 2200 Å, correspondant à des quanta de 8 à 9.10^{12} ergs (*cf.* O. R. Wulf, *Proc. Nat. Ac. Sc.*, **12**, 1926, p. 129).

nisme des réactions et les degrés de stabilité des divers groupements d'électrons de valence. Mais il faudrait arriver à déterminer dans chaque cas particulier la nature exacte des ions formés, c'est-à-dire mesurer les mobilités et les rapports de la masse à la charge.

M. Perrin. — Je ne vois pas d'objection à la théorie de M. Pinkus concernant l'existence d'une étape ionisante dans les réactions entre gaz. Mais dans le cas de l'ozone, la conductibilité observée résulte peut-être d'une ionisation secondaire sous l'action des radiations de très courtes longueurs d'onde qui sont émises pendant la destruction des molécules de ce gaz.

M. Pinkus. — Je suis d'accord avec M. Perrin; on ne peut pas écarter, *a priori*, la possibilité d'une ionisation secondaire par les rayons ultraviolets émis pendant la décomposition de l'ozone. On pourrait peut-être trancher la question en séparant par une cloison en quartz de l'oxygène pur et de l'ozone concentré et en mesurant la conductibilité de l'oxygène.

En tout cas, l'objection n'est plus valable pour les réactions ne donnant pas naissance à une émission de grande fréquence. Je ferai remarquer, d'autre part, que si une molécule est suffisamment activée pour émettre un quantum ultraviolet, elle peut également libérer un quantum élevé sous forme d'énergie cinétique, en entrant en collision avec une autre molécule. Je suppose précisément que ce sont ces chocs entre molécules très actives qui donnent naissance à des ions *séparables*, pouvant être captés par le champ électrique appliqué à la chambre d'ionisation.

M. Donnan. — J'ai écouté avec beaucoup d'intérêt l'excellent exposé de M. Urbain. C'est là une esquisse très claire des allées et venues des théories chimiques. Je voudrais faire quelques remarques à propos des théories modernes de la valence. De la théorie primitive de Bohr, il ne reste plus aujourd'hui que l'idée des états stationnaires de l'atome. Je crois que la conception des orbites électroniques s'est tout à fait évanouie. En fait, les électrons eux-mêmes n'existent plus, au moins sous la forme imaginée jusqu'ici. D'après la théorie de Schrödinger, c'est-à-dire d'après la mécanique ondulatoire ou la micro-mécanique des atomes, on

aurait dans l'atome une distribution stationnaire et vibratoire des charges électriques que Schrödinger a analysée par une combinaison nouvelle des idées et des théories de Hamilton, de Fermat et de Planck. A mon avis, c'est en développant cette théorie que l'on pourra trouver une explication de la valence. Je pense qu'on la trouvera dans la distribution des nœuds du système des ondes de Schrödinger.

Il est à remarquer que cette façon de concevoir les choses n'est pas de nature à restreindre le rôle des chimistes. Je crois, au contraire, que la disparition des orbites électroniques très compliquées de Bohr va leur donner de nouvelles possibilités d'existence.

Je voudrais, pour finir, attirer l'attention sur un point d'ordre tout à fait différent. M. Henry, se basant sur ses études d'absorption des ondes infrarouges, a soutenu tout récemment que le système des valences du carbone aurait dans la molécule de méthane une distribution spatiale en forme de pyramide. Il serait intéressant de savoir ce que pensent les organiciens de cette conception de M. Henry.

M. Walden. — Je n'ai pas l'intention de critiquer les idées de M. Urbain, je désire seulement attirer l'attention sur la signification des comparaisons suivantes :

Nous savons que dans l'équilibre

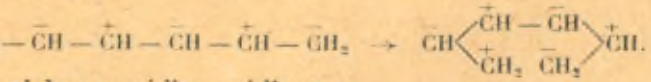
$$\underset{\text{Incolore.}}{(Ar)_3C-C(Ar)_3} \rightleftharpoons \underset{\text{Coloré.}}{2(Ar)_3C.....}$$

la dissociation en radicaux libres est indiquée par l'apparition de la couleur. Les substances aliphatiques dont il a été question au cours de la discussion et que l'on a supposé renfermer des carbones trivalents ne donnent pas lieu à des phénomènes analogues. On pourrait cependant s'attendre aussi, dans leur cas, à une dissociation rappelant celle des composés aromatiques

$$\left(CH_2-CH-CH-CH-CH-CH_2\right)_2$$
$$\rightleftharpoons 2\,CH_2-CH-CH-CH-CH-CH_2$$

ou encore, d'après les idées de M. Lowry, à la formation d'une

combinaison saline



Mais on n'observe ni l'une ni l'autre.

Si, d'autre part, on compare les iodures $(CH_3)_3\,C\,I$ et $(C_6\,H_5)_3\,C\,I$ en solution dans l'anhydride sulfureux liquide, on constate que le premier est non électrolyte, tandis que le second présente une conductivité comparable à celle de $(C_2\,H_5)_4\,N\,I$.

Si l'on compare enfin le comportement d'un radical aromatique $(Ar)_3\,C$, et d'un radical aliphatique $Al-CH_2$, vis-à-vis de l'anion $Cl\,O_4$, on constate dans le premier cas la formation de la combinaison colorée $(Ar)_3\,\overset{+}{C}.\overset{-}{Cl}\,O_4$, laquelle est un véritable sel; dans le second cas, la non-formation de la combinaison aliphatique correspondante.

M. Lowry. — Je ferai remarquer à M. Walden que je n'admets pas l'existence à l'état normal de molécules semi-polaires dans les composés éthyléniques, mais je pense qu'elles apparaissent sous l'action activante de la lumière, d'un réactif polaire ou d'un catalyseur polaire.

J'ajouterai que les hydrocarbures non saturés, plus spécialement ceux à double liaisons conjuguées, tels que l'isoprène, se polymérisent facilement sous l'action de catalyseurs.

M. Perrin. — Il me semble que l'étude de la chimie est une étude de la discontinuité de la matière (corps simples, molécules, atomes, quanta matériels, quanta d'énergie). Tout cela paraît bien caractéristique de l'esprit des chimistes. La notion de valence rentre bien dans ce cadre.

Les chimistes ont imaginé, dans les molécules rigides, des barres d'assemblage. Ces liens dont le nombre et les angles sont fixés, et qu'on peut éventuellement déformer comme dans le carbone, mais au prix d'un effort, constituent les valences. Ces liens, on peut les compter; une confusion peut survenir du fait qu'ils peuvent n'être pas tous utilisés. Nous nous préoccupons en général du maximum de liens utilisés.

Nous considérons tous les atomes constraits avec un noyau et des électrons.

Les états stationnaires de l'hydrogène étaient expliqués par Bohr, par des variations de quanta, mais si nous avons une théorie qui rend compte des spectres d'émission, nous n'en avons pas qui permette d'expliquer les phénomènes d'attraction entre atomes, c'est-à-dire le mécanisme de la valence. C'est là une source de lois physiques qu'il nous faut connaître et qui doit nous rendre prudents dans nos conclusions. Dans les modèles de Lewis (Langmuir) pour les gaz rares, nous avons un assemblage d'électrons, stable, sans influence extérieure, mais c'est une chose curieuse que d'admettre qu'un tel assemblage fermé de gaz rare puisse avoir deux électrons communs avec un autre assemblage semblable. Je crois que cela ne rime à rien pour personne.

Quant à l'idée de mettre un électron en commun entre deux atomes, elle est certainement venue à l'esprit de beaucoup de gens. Les composés d'addition s'accommodent bien de la semi-valence. Je me refuse d'autre part à fractionner la valence indéfiniment.

M. Padoa. — Je voudrais dire quelques mots en réponse à M. Moureu. Affirmer que le sodium est zérovalent à l'état métallique, c'est affirmer que, dans cet état, l'atome de sodium est neutre. Cela n'est pas en contradiction avec l'aptitude du sodium à devenir un ion. La zérovalence pour un élément métallique n'est que l'une de ses manifestations de valence, ainsi le plomb est zérovalent dans les alliages, divalent et tétravalent dans ses combinaisons en valences principales.

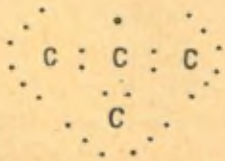
M. Swarts. — Je voudrais avant que cette discussion ne soit close revenir encore un instant sur la notion d'atomicité, ou, si on le préfère, de valence.

On voudrait pouvoir attribuer des valeurs numériques caractéristiques pour celle-ci à chaque élément, mais on s'aperçoit que ces grandeurs ou ces nombres ne traduisent qu'approximativement, je dirais volontiers grossièrement, les aptitudes réactionnelles des atomes.

Les phénomènes d'association moléculaire, de cohésion, davantage encore les modifications dans les allures d'un atome qu'entraîne le voisinage plus ou moins immédiat d'autres atomes, prouvent

à l'évidence des relations autres que celles d'ordre principal que représentent nos formules de structure, lesquelles ne sont qu'un schéma grossier, ne rendant que très imparfaitement compte des propriétés d'une molécule. J'ai développé ces considérations au dernier Conseil de Chimie dans mon Rapport sur les relations médiates; je crois donc inutile d'insister sur ces relations. Il n'en est pas moins vrai que si la notion d'atomicité est comprise dans une acception trop rigide, elle constitue une entrave plutôt qu'une aide aux progrès de la Chimie.

A propos du comportement différent des composés aliphatiques et aromatiques du type R_3CX, je voudrais faire observer que la particularité des radicaux Ar_3C, de pouvoir exister à l'état d'ions, s'explique par l'accumulation très grande d'électrons (24) autour du carbone méthanique comme le montre le schéma, si bien que le quatrième électron de ce carbone est repoussé, au point de donner au groupe Ar_3C, les allures d'un ion. Déjà dans les alcools tertiaires on observe d'ailleurs un affaiblissement de la liaison C — OH; cependant, dans leurs éthers cet affaiblissement n'est pas suffisant pour faire de $(Alk)_3C$. Hal. des électrolytes comme c'est le cas pour $(Ar_3)C$. Hal.



M. Briner. — Je voudrais verser au débat sur la valence un fait expérimental qui est difficilement explicable, par les théories de la valence proposées pour les composés ammoniacaux (théorie classique de la tri et de la pentavalence de l'azote; théorie de Werner). Il s'agit de combinaisons moléculaires entre les phénols et l'ammoniac. Nous avons trouvé et étudié à Genève (Communications à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, 1926-1927), toute une série de ces combinaisons, en mettant les phénols en présence d'ammoniac; la formation d'un composé est caractérisée par l'existence d'un palier dans la courbe de pression en fonction du volume d'ammoniac et la longueur du palier donne le nombre de molécules d'ammoniac combinées avec une molécule du phénol. Parmi ces combinaisons, je signalerai celles que nous

avons obtenues avec les naphtols (Recherches en collaboration avec M. Morf). Alors que l'α-naphtol donne une combinaison renfermant une molécule de naphtol pour une molécule d'ammoniac, le β-naphtol en donne deux : la première, qui se forme à une pression plus faible, correspond à une molécule de β-naphtol pour une demi-molécule d'ammoniac; la seconde à une molécule de β-naphtol pour une molécule d'ammoniac. La première de ces combinaisons pourrait peut-être s'interpréter par les vues émises par MM. Swarts et Perrin sur l'existence de semi-valences.

M. Urbain. — Puisque M. le Président m'y autorise, je tenterai de dégager les conclusions qui, relativement aux questions de méthode, peuvent être tirées de cette longue discussion.

Un nombre considérable d'idées ont été jetées dans ces débats. Cependant, la question est loin d'être réglée. L'abondance des manières de voir semble prouver que le problème de la valence est l'un de ceux qui, d'un point de vue théorique et dans l'état actuel de nos connaissances, présente une large part d'indétermination, ce qui est de nature à en multiplier les solutions acceptables.

Peut-être est-il vain de vouloir, à l'aide d'un ou deux schémas, représenter l'immense variété des combinaisons chimiques. Il nous apparaît, d'autre part, après une discussion approfondie, que les images électroniques actuelles n'épousent qu'assez imparfaitement la forme de trop de faits. Ces images peuvent satisfaire l'esprit par leur aspect objectif. Elles nous donnent seulement l'impression de la précision. Malgré la séduction qu'elles exercent, elles nous apparaissent désormais un peu gauches, et nous sommes arrivés au point où elles ne peuvent tout à fait nous convaincre. A ce qu'elles ont de positif, c'est-à-dire d'immédiatement adéquat à l'expérimentation, se mêlent trop de considérations éloignées de l'expérience et parfois même une pointe de mysticisme. Tel est le cas pour ce nombre 8 (octet ou coque électronique du néon) qui fait figure de principe de stabilité, principe si souvent pris en défaut dans les précédentes discussions.

Lorsque nous voulions établir la structure électronique d'une molécule, notre grand souci était de recourir à la vertu du nombre 8. Façon d'ailleurs très ingénieuse, mais un peu fragile, de procéder. Il nous fallait admettre que nous avons une connaissance suffisante

d'un monde, celui des électrons, qui n'est pas à notre échelle, et que, tout au moins d'un point de vue chimique, nous n'avons guère peuplé que de suppositions.

Il est peu probable que nous puissions atteindre des certitudes en étayant des suppositions par des hypothèses. Il est temps que nous cherchions à nous rapprocher davantage des véritables méthodes des sciences expérimentales.

La Chimie a toujours escompté à son profit les acquisitions nouvelles de la physique. Elle espérait faire un bond dans la voie du progrès en imposant à ses propres théories de valences les disciplines de la jeune science des électrons. D'abord hésitants, les chimistes ont accueilli favorablement les doctrines nouvelles. Mais voici que les physiciens leur disent aujourd'hui qu'ils ne savent pas bien ce que sont les électrons. Il y a dans le monde cinq ou six théoriciens autorisés qui nous affirment que les électrons sont des « amas d'ondes », c'est-à-dire peut-être quelque chose de tout à fait immatériel, et dont, à l'heure actuelle, on ne saurait trop rien dire.

Nous voilà réduits à l'expectative — ce qui est un peu déconcertant. Il devient donc prudent de ne pas chercher, au moins provisoirement, à trop préciser les images électroniques. Il importe même de ne pas exiger d'elles, de faire figure de réalités concrètes, mais d'en faire, en attendant mieux, un système de signes, un langage, qui traduirait conventionnellement des faits expérimentaux immédiats.

En effet, les structures peuvent, en chimie, soit représenter des architectures réelles, soit schématiser des possibilités de réactions. La discussion de ces deux manières de voir pourrait déterminer le heurt de deux philosophies de la science expérimentale; mais je ne veux pas rouvrir un vieux débat, me bornant à signaler que, tour à tour, le point de vue positif et le point de vue spéculatif triomphent à leur heure. Nous venons de goûter des méthodes spéculatives; vous estimez sans doute que, dans un futur Conseil, nous pourrions essayer d'appliquer des méthodes plus positives; et, dans l'intervalle, nous efforcer de substituer au « roman » des valences une science expérimentale de la valence chimique — comme je l'ai proposé à la fin de mon Rapport.

VALENCE VARIABLE

Par M. N. V. SIDGWICK.

Il y a soixante-dix ans, les chimistes se sont fort préoccupés de savoir si la valence d'un élément est constante ou variable. Kékulé a défendu toute sa vie la constance de la valence; Frankland admettait sa variabilité, mais il croyait qu'elle ne se manifestait que par bonds de deux unités à la fois — ce qu'il expliquait en supposant que les deux valences supprimées se saturaient mutuellement. Ceci conduisit à la classification bien connue des éléments à valences paires ou impaires (« artiads » et « perissads »).

Il devint bientôt évident que non seulement la variation était la règle plutôt que l'exception, mais aussi que la théorie de Frankland — qui admettait des variations de valence par bonds de deux unités — bien que vraie sans aucun doute pour beaucoup d'éléments, ne pouvait être généralisée sans avoir recours à des expédients fort invraisemblables.

A présent que nous avons certaines connaissances du mécanisme physique qui régit la valence, il est intéressant d'examiner la question à nouveau, et de rechercher les causes de ses variations.

Il est généralement admis que la formation de molécules est due à la possibilité de réaliser un arrangement des électrons planétaires de deux ou de plusieurs atomes, plus stable que celui du système primitif. Pour certains atomes, ces arrangements ont déjà une telle stabilité que celle-ci ne peut être augmentée par ce moyen, et de tels atomes, ceux des gaz inertes, sont incapables de réagir chimiquement. Pour d'autres atomes, les électrons se réarrangent en même temps que se forme une molé-

cule. Ils peuvent le faire de deux façons différentes : soit qu'un électron passe d'un atome à un autre, les atomes porteurs de charge ou ions ainsi formés restant unis par attraction électrostatique (*électrovalence*); soit que certains électrons mis en commun par les deux atomes participent à la constitution de tous deux; le lien ainsi réalisé est connu sous le nom de *covalence*. Sauf pour un nombre très limité de composés instables, la covalence est toujours formée par le partage de deux électrons; chacun des atomes considérés donnant normalement l'un de ces électrons; mais il peut aussi arriver que les deux électrons proviennent du même atome, donnant naissance ainsi à la liaison dite de *coordination* ou *semi-polaire*. On peut admettre que ces différentes formes de valence suffisent pour rendre compte de toutes les liaisons qui apparaissent dans les véritables molécules. Il est toutefois nécessaire de définir exactement ce que l'on entend par molécule. On connaît un grand nombre de composés pour lesquels l'unique preuve de leur existence est fournie par la faculté de former une phase solide contenant les éléments en proportions correspondant à une formule possible, ces proportions étant (dans certaines limites) indépendantes des changements apportés aux conditions de sa séparation. On peut se demander si ce fait constitue un critère suffisant de l'existence de molécules dans le sens propre du terme.

Nous savons, par les mesures aux rayons X, qu'un élément cristallin contient souvent deux ou plusieurs molécules; celles-ci, dans bien des cas, sont incapables par nature, de se combiner chimiquement; elles doivent donc être unies par des forces beaucoup plus faibles que celles unissant les atomes d'une molécule, sans doute par les faibles champs extérieurs qui entourent chaque atome et qui motivent la valeur a de l'équation de van der Waals. Si ce moyen permet de tenir assemblées dans un cristal des molécules semblables, il ne semble pas y avoir de raison de l'exclure dans le cas de molécules dissemblables. A l'appui de cette idée, on peut citer l'existence d'hydrates solides, non seulement de paraffines, mais aussi des gaz inertes eux-mêmes (de Forcrand, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 15).

Nous devons donc réserver le terme de molécule pour les agrégats d'atomes dont l'existence peut être démontrée non seule-

ment en phase solide, mais aussi à l'état de vapeur ou tout au moins en solution.

Si ces idées sont admises, on connaîtra pour une molécule de structure déterminée le nombre d'électrons de chaque atome, et combien de ces électrons sont en commun avec d'autres atomes. L'étape suivante paraît devoir être d'arriver à une définition de la valence, qui permette de lui attribuer une valeur numérique en rapport avec ces changements de structure atomique.

Parmi les définitions proposées, la plus simple est peut-être celle de Grimm et Sommerfeld (*Z. f. Phys.*, 36, 1926, p. 44), d'après laquelle la valence serait numériquement égale au nombre d'électrons intéressés (beansprucht) dans l'union avec d'autres atomes : ce qui peut être exprimé en disant qu'elle serait égale à la différence entre le nombre atomique de l'atome, et le nombre d'électrons non partagés que celui-ci possède dans le composé. Dans la plupart des cas, cette définition conduit aux mêmes valeurs numériques que l'ancienne théorie de la valence, qui ne distinguait pas les électrovalences des covalences.

Mais il est de peu d'utilité de discuter longuement la question. Le fait même que l'on reconnaît actuellement ces différentes formes de valences montre que le pouvoir de combinaison d'un atome peut se manifester de plus d'une façon, et que nous ne devons pas nous attendre à être à même d'exprimer toutes les variations de ce pouvoir comme si elles étaient des valeurs numériques d'une grandeur unique.

Ce qui est important, c'est de discerner à quelles causes différentes sont dues les variations évidentes du pouvoir de combinaison d'un atome. Ceci implique certaines considérations sur la structure de l'atome combiné. Lorsque cet atome est purement électrovalent (un ion monoatomique), il n'apparaît aucune difficulté ; le problème est celui qui est traité par la théorie de Bohr.

Du point de vue chimique, la question la plus importante est celle de la structure d'un atome, lequel, ionisé ou non, forme des liaisons de covalence ; c'est la question de la nature et de la distribution des orbites des électrons communs. En y répondant, nous devons soigneusement éviter d'entrer en conflit avec les arguments d'ordre physique.

Tandis qu'on peut assigner aux électrons non partagés d'un

atome, un premier, un deuxième, un troisième nombre quantique, il n'est plus possible de le faire pour les électrons mis en commun, étant donné que la dynamique d'orbites électroniques entourant deux noyaux n'a pas encore été développée. En fait, il paraît être sans signification — pour autant que nous puissions en juger — d'assigner un second nombre quantique aux orbites d'électrons mis en commun, puisque ce nombre dépend de la précession de l'orbite, et que, dans ce sens, la précession n'est pas possible pour les électrons partagés.

Un examen des arguments d'ordre chimique montre que les électrons mis en commun sont probablement contenus dans un groupe à un seul nombre quantique et non pas distribués dans plusieurs.

Comme exemple de tels arguments, considérons le comportement des composés cuivriques. L'ion cuivrique simple Cu^{++} a la structure [2] [8] [17] et doit sa couleur à l'état incomplet de sa troisième couche électronique. Cette propriété peut se rencontrer dans des complexes qui comptent jusqu'à 12 électrons de plus que les 27 premiers, mais aussi longtemps que ces électrons supplémentaires sont tous partagés, la couleur ne change pas; c'est seulement lorsque par réduction un électron non partagé est ajouté que cette propriété disparaît. Ceci suggère fortement que la lacune dans le troisième groupe quantique peut être comblée par un électron non partagé, tandis qu'elle ne peut l'être par un électron mis en commun.

Par conséquent, bien que nous ne puissions assigner de nombre quantique défini aux électrons mis en commun, nous avons de bonnes raisons de penser que ces électrons sont tous inclus dans un groupe que nous appellerons le *groupe de valence.*

De plus, l'atome contiendra d'autres groupes d'électrons non mis en commun auxquels nous réserverons le nom de « *cœur de l'atome* » (core).

Dans le carbone du méthane par exemple, l'on a un « cœur » de 2 électrons K et un groupe de valence de 8 électrons tous partagés; dans l'azote de l'ammoniaque, on trouve le même « cœur » et encore un groupe de valence de 8 électrons, dont 6 seulement sont partagés. Le groupe de valence ne doit donc pas nécessairement ne contenir que des électrons mis en commun,

mais peut aussi bien en renfermer qui ne soient pas partagés, comme en témoigne l'exemple familier de l'octet qui nécessite 8 électrons pour réaliser sa stabilité, alors que 2, 4 ou 6 d'entre eux ou même tous ses électrons peuvent être partagés.

Cette sorte de « *groupe de valence mixte* » est toutefois beaucoup moins répandue qu'on ne le suppose ordinairement et se rencontre le plus souvent, sinon exclusivement, dans l'octet.

Une variation de la valence peut donc survenir par suite d'une modification, soit du groupe de valence, soit du « cœur de l'atome ». Dans le premier cas, la modification peut être de deux espèces : ou bien c'est la grandeur du groupe qui se modifie, ou bien c'est la façon dont il est utilisé.

Nous arrivons ainsi à préciser trois causes bien distinctes auxquelles une variation de la valence peut être due.

I. — Modification dans l'utilisation du groupe de valence.

L'exemple le plus évident et le plus familier de cette modification est le passage de la valence 3 de l'azote à la valence 5, lors de la formation d'un sel d'ammonium. Dans l'ammoniaque, 6 seulement des 8 électrons de valence sont utilisés pour former des covalences, tandis que dans l'ammonium tous sont utilisés de cette façon.

Si cette transformation est réalisée par l'addition d'un atome neutre d'hydrogène à l'ammoniaque, cet atome apporte avec lui un neuvième électron et détermine l'expulsion d'un électron du complexe (de façon à rétablir le nombre stable de 8), l'électrovalence augmentera d'une unité en même temps que la covalence.

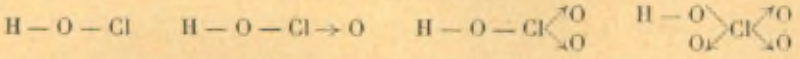
On peut aussi bien exprimer les faits en disant que l'azote de l'ammoniaque forme avec un ion hydrogène un lien de coordination, prêtant sa paire d'électrons non partagés à cet atome, le complexe acquérant aussi une charge positive.

Ceci fait ressortir peut-être plus clairement l'analogie de ce processus avec celui dans lequel l'azote trivalent se combine par coordination pour former un amino-oxyde, que nous représenterons par $R_3N \rightarrow O$ ou $R_3\overset{+}{N}-\overline{O}$. L'azote est ici tétracovalent, mais d'après l'ancienne formule $R_3N=O$, il était considéré

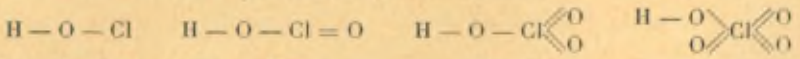
comme pentavalent, idée que nous pouvons encore maintenir si nous voulons dire par là que la perturbation électrostatique provoquée par l'établissement du lien de coordination, équivaut à une électrovalence.

Un exemple plus précis de l'augmentation de la valence par coordination est fourni par le chlore, lequel, dans ses acides oxygénés, complète son octet (avec une seule paire d'électrons partagés) en formant l'acide hypochloreux; il peut ensuite mettre en commun avec l'oxygène une, deux ou les trois paires d'électrons isolés restants.

Formules modernes.



Formules plus anciennes.

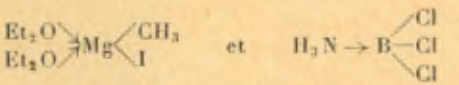


1. 3. 5. 7.

Valence conventionnelle.

II. — Modification de grandeur du groupe de valence.

Les groupes de valence de 4 ou 6 électrons sont relativement stables lorsque tous les électrons sont partagés, comme dans l'iodure de méthyle magnésium, ou le trichlorure de bore et ils peuvent s'accroître par coordination jusqu'à 8 électrons comme dans



Ici encore, d'après les formules conventionnelles, dans lesquelles le lien de coordination est représenté par une double liaison, les valences devraient être considérées comme augmentant par deux et par quatre unités.

On peut rencontrer, pour le bore et les éléments analogues, une transformation semblable à celle qui conduit à l'ammonium; afin de devenir tétracovalent le bore peut capter et non céder un électron; il en est ainsi dans $K[BF_4]$ où sa covalence est égale à quatre et son électrovalence égale à une.

Lorsque le groupe de valence comporte plus de 8 électrons une autre série de changements devient possible. Ceci ne peut être réalisé dans la première période (Li — F); mais on rencontre des groupes de valence de 12 électrons dans les deux périodes suivantes (Na — Cl et K — Br), et même des groupes de 16 électrons dans les éléments encore plus lourds. Ce développement du groupe de valence permet, non seulement l'extension du processus de coordination décrit plus haut, mais permet aussi aux éléments des dernières périodes d'augmenter leur valence d'une façon spéciale, sans avoir recours à la coordination. Le phosphore par exemple avec 5 électrons de valence peut former un trifluorure PF_3 (éb. 95° C.) dans lequel il possède un octet complet dont six des électrons sont partagés. Mais comme le groupe de valence n'est pas limité à 8 électrons, il peut aussi utiliser les deux électrons non partagés à la formation de covalences normales avec deux atomes de fluor et donner PF_5 (éb. 75° C.), composé dans lequel le phosphore a un groupe de valence de 10 électrons tous partagés. De la même façon, le soufre qui complète son octet en formant deux covalences, comme dans le sulfure de méthyle, peut aussi utiliser la totalité de ses 6 électrons à la formation de 6 covalences comme dans l'hexafluorure SF_6, dans lequel il a un groupe de valence de 12 électrons.

On remarquera que tous ces changements de valence sans altération du cœur de l'atome donnent lieu à un changement par deux unités à la fois de sa valeur numérique, telle qu'elle est habituellement calculée.

Cette conséquence est nécessaire dans le premier type de modification (utilisation d'électrons de valence non partagés) si l'on compte la liaison de coordination comme double, tandis que dans l'ammonium où un véritable ion est formé, on observe un accroissement de la covalence d'une unité et le même accroissement pour l'électrovalence.

Cela est encore vrai pour le second type de transformation où intervient la coordination. Dans la série décrite en dernier lieu (comme dans la transformation du phosphore trivalent en pentavalent), l'accroissement doit être à nouveau représenté par un nombre pair : en effet, si l'atome a primitivement n électrons de valence, sa valence dans la formation en octet sera de $8 - n$ et

lorsque tous ces électrons seront utilisés, elle sera égale à n de telle sorte que la différence sera $n - (8 - n) = 2n - 8$.

Ceci constitue la base de la loi des nombres pairs de Frankland suivant laquelle toutes les valences de certains éléments sont impaires et celles des autres paires. Une autre cause de la variation de la valence par deux unités sera discutée plus loin.

III. — Changement du cœur de l'atome.

Un type de changement plus fondamental de la valence est celui qui implique une modification réelle du cœur de l'atome.

Le noyau est constitué par une série de groupes d'électrons non partagés; chacun de ces groupes comportant le nombre maximum de $2N^2$ électrons, N étant le nombre quantique principal (2, 8, 18, 32).

Un groupe de cette grandeur maxima est dans les conditions normales (c'est-à-dire quand les électrons se meuvent dans un champ raisonnablement fort extrêmement stable). On ne peut le fragmenter sans une grande dépense d'énergie.

Les groupes comportant 8 ou 18 électrons sont presque aussi stables, même lorsque le nombre quantique principal est assez grand pour permettre leur accroissement ultérieur.

Il en résulte que, si les électrons du cœur d'un atome combiné peuvent être disposés en de tels groupements stables, ils tendront à conserver cette disposition dans toutes les formes de combinaisons. Si, d'autre part, la couche périphérique du cœur a une grandeur intermédiaire entre deux de ces valeurs stables, le travail requis pour en retirer des électrons n'est pas trop élevé pour être accompli par des forces chimiques. Les éléments — comme Bohr l'a montré — peuvent être groupés de la façon suivante : ceux dans lesquels l'avant-dernier groupe d'électrons présente l'une de ces formes stables, et ceux chez lesquels ce groupe est incomplet, en ce sens qu'il contient plus de 8 et moins de 18 électrons.

Ces derniers éléments, que l'on peut qualifier *éléments de transition* dans le sens le plus large, sont capables d'utiliser, lorsque les forces chimiques sont assez fortes, un ou plusieurs

électrons de cette couche imparfaite comme électrons de valence.

En d'autres termes, le nombre de leurs électrons de valence n'est pas fixe mais variable. Ainsi, si le fer avec la structure [2] [8], [14] [2] perd les deux électrons du quatrième groupe quantique, il forme l'ion ferreux [2] [8] [14]; mais sous l'influence d'actions plus énergiques, un électron peut aussi être détaché du troisième groupe, laissant l'ion ferrique [2] [8] [13], la valence ne changeant que d'une unité et passant de deux à trois.

Le cuivre et l'or doivent être considérés dans un sens comme éléments de transition, parce que tout en possédant l'avant-dernier groupe électronique stable de 18 électrons, ce groupe n'est pas assez solide pour résister aux attaques chimiques lorsque le champ électrique dans lequel il se déplace est très faible, c'est-à-dire lorsque l'ion primaire qui possède cette couche complète (cuivreux ou aureux) ne porte qu'une seule charge élémentaire.

Si la charge nucléaire est augmentée d'une unité (donnant le zinc ou le mercure), le groupe des 18 est trop stable pour être fragmenté et l'élément a une valence fixe de 2.

En répétant ce processus de fragmentation des groupes imparfaits, le cœur de l'atome d'un élément de transition peut être réduit et sa valence accrue par une série d'étapes, changeant chaque fois d'une unité, la limite étant atteinte quand le groupe le plus externe est réduit à 8 électrons.

En langage ordinaire, la valence d'un élément de transition peut varier par une unité à la fois jusqu'à atteindre le nombre du groupe périodique auquel il appartient; toutefois, cette limite, si elle est élevée, n'est pas toujours atteinte, et dans tous les cas, les valences les plus élevées seront représentées par des formes de covalence plutôt que par des formes ionisées, par suite de l'instabilité croissante des ions fortement chargés.

La question de la relation entre la stabilité de tels cœurs incomplets et leur structure (entre les valences des éléments de transition et leur position dans le tableau périodique) ne peut être discutée en détail ici bien qu'elle soit d'un grand intérêt.

Le sujet est actuellement développé de façon très imparfaite, et très peu de conclusions générales en ont été tirées. Il est clair que, dans les dernières périodes, c'est-à-dire là où la couche électronique incomplète possède le nombre quantique de 4 ou de 5

au lieu de 3, la stabilité des valences inférieures des « cœurs » les plus gros diminue, en même temps qu'augmente la tendance de ces éléments à voir leur couche électronique imparfaite fragmentée par combinaison chimique.

Ce changement se produit toutefois moins régulièrement qu'on ne le pensait précédemment.

Ainsi, on avait l'habitude d'admettre que le vanadium avait les valences 2, 3, 4 et 5; le niobium les valences 3, 4 et 5 et le tantale seulement les valences 4 et 5. Des travaux plus récents ont montré que s'il en est bien ainsi pour le vanadium et le niobium, le tantale peut certainement être trivalent et probablement aussi bivalent.

Il est probable que cette tendance générale est contrariée par une autre, que l'examen spectroscopique de ces éléments a révélé récemment.

Il apparaît clairement à présent que dans les atomes isolés des éléments de transition de la première (Ti — Ni) et de la troisième (La — Pt) longues périodes, le groupe quantique le plus externe contient presque toujours deux électrons, tandis que ceux de la deuxième longue période (Zn — Pd) n'en contiennent qu'un. Comme exemples, on a les structures

V 23 : [2] [8] [11] [2]
Nb 41 : [2] [8] [18] [12] [1]
Ta 73 : [2] [8] [18] [32] [11] [2]

Cette différence — la stabilité croissante de l'avant-dernier groupe électronique lorsque le nombre quantique est 4 — devient chimiquement évidente pour les éléments qui succèdent aux triades de transition : cuivre, argent, or; chacun d'eux ayant une couche électronique externe de structure [18], [1].

Le groupe de 18 électrons se maintient si solidement dans l'argent que ce nombre ne peut être réduit par les forces chimiques et que le métal est toujours monovalent — tandis que les actions chimiques peuvent détacher de ce groupe respectivement un électron pour le cuivre et deux pour l'or.

Chez les premiers éléments de transition, il est difficile de reconnaître l'influence de cette différence de structure sur les propriétés chimiques, mais on peut attribuer aux actions antagonistes de

cette différence de structure et de la tendance générale pour les atomes plus lourds d'un sous-groupe périodique de transition d'être moins stable dans les valences inférieures, le fait que les éléments de la seconde période de transition affectent une ressemblance plus grande avec leurs voisins de la troisième longue période qu'avec ceux de la première.

Des tentatives variées ont été faites pour établir des relations plus précises entre la structure d'éléments de transition et leur valence, spécialement par Main Smith (*Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 2029) et par Lessheim et Samuel (*Die Valenzzahl*, Berlin, 1927). Mais, bien que ces travaux renferment beaucoup de faits intéressants, ils n'ont obtenu qu'un succès partiel, surtout je pense, parce que leurs auteurs ont négligé l'influence des variations du groupe de valence sur la stabilité du cœur. Lessheim et Samuel assignent aussi aux atomes normaux des structures qui ne sont généralement pas admises par les physiciens.

J'ai discuté jusqu'ici les types les plus importants de variation de valence que l'on rencontre dans les différentes parties du tableau périodique. Il reste encore à considérer deux groupes de composés présentant un certain intérêt.

Il y a d'abord, spécialement parmi les combinaisons entre éléments légers, un certain nombre de composés anormaux, tels que les hydrures de bore, les composés du carbone trivalent (le carbone divalent sera discuté plus tard), l'oxyde nitrique et le bioxyde de chlore.

L'existence du carbone trivalent ne me semble pas présenter de sérieuse difficulté du point de vue électronique de la valence. En effet, on ne peut s'attendre à pouvoir appliquer une pareille théorie (du moins à ses débuts) à des composés tels que le triphénylméthyle ne possédant pas une structure électronique stable.

Dans ces composés — et l'on peut en dire autant des composés récemment découverts, de l'azote bivalent, de l'oxygène monovalent et peut-être aussi du bioxyde de chlore — l'élément présente une valence « forcée » : il est dans un état de tension dont il sort aussitôt qu'il en trouve l'occasion.

On peut s'attendre à ce que l'étude de tels composés instables jette à l'avenir plus de lumière sur la relation entre la structure

et la stabilité des atomes; mais pour le moment il paraît préférable de s'occuper des types normaux de distribution électronique.

Les hydrures de bore ont été beaucoup discutés. Prenons, comme exemple, le plus simple d'entre eux : B_2H_6 qui ne manifeste aucune tendance à se dissocier en BH_3.

La molécule contient en plus des quatre électrons K des deux atomes de bore 12 électrons seulement, qui doivent assurer sept liaisons. Comme l'utilisation des électrons K entraînerait une dépense d'énergie tellement grande qu'elle doit être considérée comme impossible, on ne peut dès lors éviter d'admettre que deux des liaisons sont formées chacune par un seul électron. On doit s'attendre à ce qu'un lien de cette nature soit très faible et, en effet, on trouve que tous ces composés sont instables et perdent très facilement de l'hydrogène. Les halogénures et les dérivés alcoylés du bore sont tous du type normal BX_3 et ne manifestent aucune tendance à la polymérisation. Les seules autres molécules dans lesquelles nous sommes forcés d'admettre l'existence d'une liaison monoélectronique sont les formes instables de l'hydrogène lui-même H_2^+ et H_3^+.

On s'attendrait à ce que l'unique proton qui forme le noyau de l'atome d'hydrogène puisse occuper des positions qui seraient impossibles pour des noyaux plus lourds accompagnés de leurs électrons nucléaires; le fait remarquable est plutôt que d'autres différences de cette espèce n'aient pas été observées et que le remplacement de l'hydrogène par des atomes plus lourds et des radicaux soit un phénomène aussi général.

Je n'ai pas de suggestions à faire au sujet de la structure de l'oxyde nitrique. Les deux atomes pourront être pourvus d'octets complets dans la molécule si l'on admet que l'azote prend en commun trois électrons appartenant à l'oxygène, et que l'oxygène en prend deux à l'azote, mais malgré cette hypothèse on se trouve devant la difficulté d'expliquer pourquoi une liaison de 5 électrons partagés est aussi stable dans cette molécule, alors qu'à notre connaissance elle n'existe dans aucune autre.

La dernière forme de changement de valence que je me propose de discuter se rencontre chez des éléments dont les atomes ont un cœur complet et stable; deux des électrons de valence paraissent devenir inertes, comme s'ils avaient été absorbés dans

le cœur de l'atome; de cette façon, dans les premiers groupes périodiques, la valence diminue et, dans les derniers, elle augmente par bonds de deux unités. Des exemples de ce cas sont bien marqués dans la quatrième colonne du tableau périodique (carbone divalent, composés germaneux, stanneux, plombeux) et, horizontalement, parmi les éléments qui viennent après l'or (mercure, thallium, plomb et bismuth), mais ils sont surtout répandus parmi les éléments les plus lourds du sous-groupe B. (Il est très difficile de déterminer si de tels changements apparaissent aussi dans les éléments du sous-groupe A, par suite des variations que subissent pour d'autres raisons le cœur de ces éléments. Il ne m'a été possible toutefois de découvrir aucun indice de leur présence.)

La modification de la théorie de Bohr que nous devons à Stoner et Main Smith suggère une explication de ce phénomène. Les deux premiers électrons de chaque groupe quantique forment un sous-groupe complet dont le quantum est N_{11}. Dans l'hélium, où $N = 1$, cette paire d'électrons forme un groupe complet et stable et il semblerait que, même dans des éléments plus lourds, cette paire N_{11} puisse assumer un caractère indépendant et se séparer du groupe de valence, comme si elle faisait partie du cœur de l'atome. Il a toujours paru étrange, alors que les groupes parfaits et complets sont de 2, 8, 18 et 32 électrons et qu'un groupe de 8 ($N_1 + N_2$) ou de 18 ($N_1 + N_2 + N_3$) électrons peut manifester une stabilité exceptionnelle et rester inchangé au cours de combinaisons chimiques, que cette propriété ne se retrouve pas pour un groupe de deux (N_1) électrons, alors même que son nombre quantique principal N est assez grand pour permettre son expansion. Il apparaîtrait à présent que, dans une certaine mesure, il en est bien ainsi, et que dans certains atomes la première paire d'électrons du groupe de valence peut refuser de s'ioniser ou de former des covalences, ou, de façon générale, de se comporter comme électrons de valence.

Le comportement des éléments venant à la suite de l'or dans le tableau périodique montre la façon spéciale dont cette inertie se développe. Les structures de ces éléments sont :

	Nombre quantique.	1-4.	5.	6_{II}.	6_{I}.
Hg.....	80	(60)	(18)	2	–
Tl.....	81	(60)	(18)	2	1
Pb.....	82	(60)	(18)	2	2
Bi.....	83	(60)	(18)	2	3

Les valences à prévoir sont donc : mercure 2, thallium 3, plomb 4 et bismuth 5, ou 3 en formation d'octet. Laissant de côté pour le moment le mercure dont la monovalence, comme on le sait à présent, est seulement apparente, les valences réelles de ces éléments dans leurs sels sont : thallium 1 et 3, plomb 2, bismuth 3; chaque élément a une valence plus petite de deux unités que celle prévue : deux des électrons de valence sont capables de rester non partagés et non ionisés. Mais un examen plus attentif montre qu'il y a un remarquable changement dans le caractère de l'inertie si l'on parcourt la série. Dans les premiers membres, les électrons de la 6_{II} paire peuvent être partagés, bien qu'ils ne puissent pas s'ioniser, ou ne s'ioniser que difficilement. C'est la caractéristique du mercure; cela est bien illustré par la structure de l'ion mercureux. Cet ion, comme il a été démontré de diverses façons, n'est pas $(Hg)^{+}$ mais $(Hg_2)^{++}$. Chaque atome est réellement divalent, il utilise ses deux électrons de valence, mais l'un d'eux est partagé avec l'autre atome de mercure. Le fait que ces électrons sont capables de relier entre eux deux atomes métalliques (un phénomène à peu près unique) est un indice de leur tendance à former des covalences plutôt que des électrovalences. Le fait que les deux électrons du mercure ont cette particularité est démontré par l'ionisation très faible des sels mercureux; le mercure a une tendance presque aussi forte que l'hydrogène à passer de l'état ionisé à l'état covalent. Quand on considère la facilité avec laquelle le mercure est obtenu à partir de ses composés, son point de fusion bas, sa volatilité et la monoatomicité de sa vapeur, on peut se rendre compte que l'inertie de ses électrons de valence lui donne quelque peu le caractère d'un gaz rare.

La même inertie est accusée, même à un degré plus fort, par deux des électrons du thallium. Dans l'ion thalleux, l'un des trois électrons est perdu, mais les deux autres demeurent à l'état

inerte. Le plomb montre la particularité sous sa forme la plus accusée, il est bivalent dans tous ses sels simples et quadrivalent dans tous ses dérivés alcoylés ou arylés stables. Il est à remarquer que cette particularité ne consiste pas uniquement dans le fait que seuls deux des électrons peuvent être mobilisés par ionisation, elle consiste aussi dans l'inactivité de l'ion rémanent, en dépit de la présence dans la couche électronique extérieure de ce dernier, de deux électrons seulement, ce qui, normalement, comme dans les éléments du second groupe périodique, devrait conduire à la réactivité chimique.

Enfin, dans le bismuth, deux des électrons situés en dehors du cœur de l'atome semblent devenus inertes à presque toutes les actions. Sauf dans un petit nombre de composés organiques, le bismuth n'atteint jamais une valence supérieure à 3. Comme beaucoup de composés bien connus du bismuth sont covalents, on pourrait soutenir que les deux premiers électrons ne sont pas inertes mais font partie de l'octet, comme dans l'azote de l'ammoniaque ou le phosphore du trichlorure de phosphore. Ceci peut être vrai pour les composés covalents eux-mêmes ou pour certains d'entre eux (bien qu'on n'explique pas ainsi l'absence de dérivés pentavalents), mais on ne rend pas compte dans ce cas de l'apparition de cette paire d'électrons non partagés dans les composés de coordination tels que K_2 [Bi Cl_5]; on ne rencontre, en effet, nulle part ailleurs un groupe de valence de 12 électrons dont 2 ne sont pas partagés.

Même dans ses composés trihalogénés, le bismuth se comporte très différemment de l'azote et du phosphore. Ces composés ont plutôt le caractère de sels d'un ion Bi^{+++} [60] [18] [2]. Ils forment des sels doubles avec les halogénures alcalins, et le bismuth peut remplacer les métaux des terres rares dans une série de nitrates doubles avec les métaux bivalents.

Ainsi, en passant en revue cette série d'éléments, on voit que les deux premiers électrons sont de plus en plus rebelles à l'ionisation et finalement cessent presque complètement d'agir comme électrons de valence. On peut donner beaucoup d'autres exemples de l'inertie de cette paire d'électrons. L'effet de cette inertie confère à l'élément une ressemblance avec celui qui le précède de deux places dans le tableau périodique. Le mercure acquiert

certains des caractères d'un gaz inerte, les sels thalleux ressemblent à ceux des alcalins ou de l'argent : le plomb se comporte comme un métal du second groupe; le bismuth comme un du troisième. Les particularités du thallium sont dans une certaine mesure partagées par l'indium; celles du plomb par l'étain, le germanium et même par le carbone et celles du bismuth par l'antimoine. Un autre exemple est fourni par le tellure lequel par la suppression de deux de ses six électrons de valence acquiert une ressemblance avec l'étain et forme un tétrachlorure et un ion quadrivalent Te^{++++}.

Un dernier exemple sera celui de l'iode : si deux des 7 électrons de valence de cet élément devenaient inertes, il devrait se comporter comme un élément de la 5e colonne, l'antimoine par exemple. Ceci est bien conforme aux faits : de même que l'antimoine, l'iode forme un trichlorure et un pentafluorure.

On observera que, dans chaque groupe périodique, ce phénomène devient plus marqué lorsque croît le nombre atomique, et qu'il est particulièrement distinct dans le quatrième groupe.

Bien que son existence et sa relation avec la théorie de Stoner aient été mises en évidence par des physiciens, par Sommerfeld, notamment, aucune explication physique de sa prédominance dans ces régions particulières de la table périodique n'a été donnée jusqu'à présent.

Oxford, janvier 1928.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. SIDGWICK.

M. Sidgwick. — En présentant mon Rapport, je répondrai à deux objections soulevées pendant la discussion du Rapport de M. Urbain.

1° M. Donnan me paraît aller un peu loin lorsqu'il reproche aux chimistes de faire usage de la théorie électronique, alors que les physiciens en sont arrivés aujourd'hui à nier l'existence de ces électrons qui ne seraient, d'après eux, que les nœuds d'un système ondulatoire. En effet, la nouvelle théorie n'est pas encore suffisamment avancée pour qu'on puisse affirmer son incompatibilité avec la conception classique de l'électron.

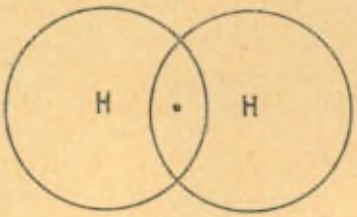
2° M. Pinkus déclare ne pas comprendre pourquoi on admet que les liaisons covalentes se font par partage de deux électrons. Cette hypothèse est pourtant nécessaire pour expliquer les cas normaux tels que la formation d'une molécule de chlore à partir de deux atomes de cet élément; *chacun* de ces derniers, possédant une couronne de sept électrons valenciels, devra en capter un pour acquérir un octet complet. J'accorde à M. Pinkus que certaines espèces chimiques ne peuvent être représentées à l'aide de la règle des deux électrons, l'ion H_3^+ par exemple.

M. Donnan. — Je pense que M. Sidgwick n'a pas tout à fait saisi ma pensée lors de mon intervention relative à la mécanique ondulatoire de Schrödinger. Je ne puis croire qu'il ait vraiment de la sympathie pour les tourbillons électroniques de la théorie originale de Bohr; ce dont le chimiste a besoin, en effet, ce sont des points d'appui pour ses valences; or, ceux-ci seront peut-être fournis par les nœuds du système d'ondes stationnaires de la théorie de Schrödinger. Je ne suggère pas du tout que les électrons disparaîtront complètement; probablement subsisteront-ils au contraire, comme points singuliers du système ondulatoire. Je crois simplement que la théorie de Schrödinger constitue un progrès important, et sera, dans un avenir très proche, d'une grande valeur pour le chimiste.

Comme M. Sidgwick, je crois que dans les alliages solides les atomes ne sont pas réunis par des valences ordinaires. Je voudrais, toutefois, attirer son attention sur des expériences, faites dans mon laboratoire par un de ses anciens élèves, M. S. Barratt. En mesurant l'absorption dans les bandes du spectre ultraviolet de vapeurs de métaux volatils (K, Na) et de mélanges de ces derniers, M. Barratt a pu démontrer l'existence de composés du type $K_m Na_n$ et déterminer leur concentration dans le mélange. Je pense que M. Sidgwick m'accordera que nous avons affaire ici à de véritables composés covalents.

M. Sidgwick. — Je regrette d'avoir mal interprété les paroles de M. Donnan. Je suis d'accord avec lui sur le fait que le développement de la mécanique ondulatoire permettra de mieux comprendre le comportement des composés covalents. Mais on n'a pas encore démontré que cette théorie était *physiquement* incompatible avec la conception d'électrons réels. F. London [1] a d'ailleurs déjà commencé à appliquer la mécanique ondulatoire au cas des électrons partagés.

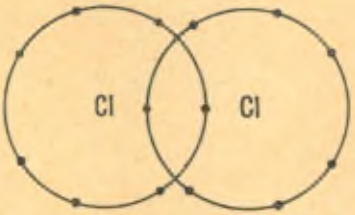
M. Pinkus. — Il est évident que, dans la plupart des cas, il faut admettre le partage d'un nombre pair d'électrons pour obtenir autour de chaque noyau une couche périphérique de huit électrons. Mais je ne vois pas la nécessité d'exclure la possibilité d'un nombre impair d'électrons partagés. Comme l'a rappelé M. Sidgwick c'est bien le cas de l'ion H_2^+ pour lequel le schéma général que j'ai proposé devient



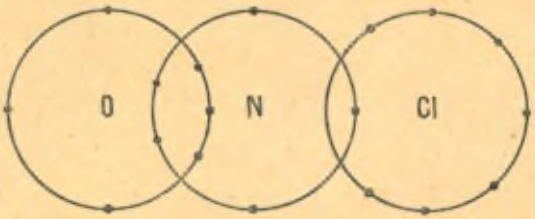
Dans le cas de la molécule de chlore, la liaison est représentée

[1] *Z. f. Physik*, 46, p. 455; *Naturwissenschaften*, 16, 1928, p. 58; *Z. f. Physik*, 44, p. 455.

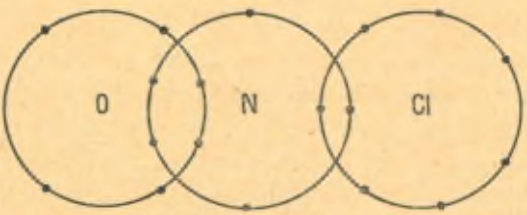
par deux électrons partagés, comme dans le modèle de Lewis-Langmuir.



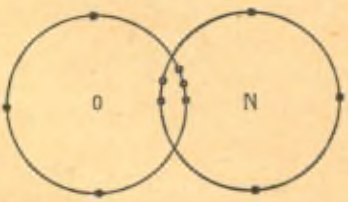
Dans le cas du chlorure de nitrosyle, je me suis arrêté au schéma



au lieu de



pour conserver le seul modèle octétique possible du bioxyde d'azote.



La liaison fragile de « semi-valence » entre NO et Cl rend bien compte du fait que le chlorure de nitrosyle se comporte comme un anhydride double des acides nitreux et chlorhydrique. L'eau et les métaux, par exemple, rompent la liaison entre NO et Cl

en maintenant intacte la soudure entre l'oxygène et l'azote. On sait, d'autre part, que le chlorure de nitrosyle est déjà partiellement dissocié à 250° en bioxyde d'azote et chlore (1).

Les schémas adoptés pour ces diverses molécules respectent l'idée de la stabilité particulière des enveloppes périphériques de huit électrons.

M. Sidgwick. — Puisque le chlorure de nitrosyle se comporte comme le chlorure de l'acide nitreux dont la structure peut être assimilée à celle de ses éthers R — O — N = O, pourquoi ne lui attribuerait-on pas la formule Cl — N = O ?

M. Pinkus n'explique pas pourquoi les liens tels que ceux dont il suppose l'existence dans NO n'existent pas ailleurs, tout au moins en dehors d'un petit groupe de composés.

M. Job (Communiqué par M. Perrin). — Tout d'abord, mon ami M. Urbain me permettra de lui faire un reproche du point de vue historique. La règle des 18 électrons, qui s'applique si bien aux métaux-carbonyles, n'est pas de moi. Je puis dire seulement qu'elle m'a conduit à chercher et à trouver le chrome-carbonyle (2).

J'ai moi-même attribué cette règle à M. Sidgwick, mais M. Lowry m'a fait remarquer qu'elle avait été formulée par Langmuir (3).

M. Urbain a été séduit, comme je l'ai été moi-même, par la théorie de Kossel qui, à partir d'un minimum d'hypothèses simples, explique un si grand nombre de faits dans la chimie des complexes minéraux. Le grand mérite de cette théorie, c'est qu'elle met en œuvre directement des considérations d'énergie, et que ces considérations permettent dans une certaine mesure d'expliquer l'indice de coordination. Les retouches apportées à la théorie de Kossel l'améliorent sans aucun doute. Mais je souhaiterais que l'attention fût attirée sur la grande lacune qui demeure ouverte après les explications de Kossel et Magnus.

Les ions et les molécules qui viennent se présenter autour de

(1) M. Trautz, Z. *an. Ch.*, 88, 1914, p. 285; 97, 1916, p. 241.

(2) En collaboration avec mon élève M. Cassal.

(3) M. Sidgwick, M. Arthur Blanchard et d'autres auteurs ont donné à cette règle des formes différentes, selon la façon dont ils envisageaient l'enveloppe du krypton. Pratiquement, ces formes sont équivalentes à la première.

l'ion central pour former le complexe n'y sont pas retenus de façon indifférente. A charges et diamètres égaux, entre radicaux différents, il se fait une sélection, et il apparaît finalement que, dans les complexes stables, certains radicaux tiennent une place privilégiée. Citons, par exemple : CN qui est par excellence un générateur de complexes.

Chaque fois que le physicien donne ainsi une explication générale des phénomènes, le chimiste lui oppose des questions de spécificité. Aussi faut-il, croyons-nous, attacher une grande importance à la théorie de Fajans sur la déformabilité des ions.

L'énergie, libérée dans la formation du complexe, s'accroît, d'après Fajans, du fait que les radicaux d'apport se déforment (au sens électrique du mot), et ils se déforment plus ou moins, selon leur nature, si bien que la spécificité peut se trouver expliquée.

C'est un progrès sur la théorie de Kossel, mieux, c'en est le véritable complément.

Reste à calculer les énergies de déformation. C'est une tâche difficile, mais qui ne semble pas au-dessus des moyens dont la Physique dispose.

La théorie de Fajans nous donne une autre satisfaction. Elle permet de nous représenter comment on peut, de proche en proche, passer des simples liaisons électrostatiques aux liaisons de covalence. Pour les complexes que M. Urbain appelle complexes parfaits, il est commode d'admettre que les ions sont venus se disposer autour du noyau central en vertu des attractions électrostatiques, mais il est très satisfaisant aussi pour l'esprit d'admettre qu'une consolidation s'est faite par des liaisons de covalence qui assurent la formation d'un ensemble rigide et stable. Et nous rejoignons ainsi les théories de l'école de Lewis et de Langmuir que représente si bien M. Sidgwick.

Ici, les considérations énergétiques semblent disparaître, tant elles deviennent générales (et c'est là un défaut de cette théorie que la Physique corrigera plus tard).

En construisant les molécules, on ne s'inquiète pas en détail des énergies libérées. On se donne seulement pour règle d'assurer à chaque atome un nombre d'électrons périphériques, partagés ou non, qui soit égale à celui de l'enveloppe stable d'un gaz rare.

Cela posé, et le principe de la liaison par doublets étant admis, on arrive à expliquer presque toutes les combinaisons des éléments

des deux premières périodes. Dans tout ce domaine, l'indice périphérique est 8, et la règle est dite « Règle de l'Octet ».

Dès que l'on arrive aux éléments dits de transition, les difficultés commencent. Ainsi, pour le vanadium, le chrome, le fer, etc., le nombre 8 ne suffit plus. Le nombre 18 du krypton conviendra-t-il à tout ce groupe d'éléments ? En aucune façon. On le retrouve bien dans les métaux-carbonyles et dans certains cyanures complexes, mais hors de là, la règle fondée sur le nombre 18 ne présente plus aucune généralité.

Deuxième difficulté : les électrons périphériques de ces éléments de transition ne sont même plus en nombre fixé. Ce nombre varie selon les combinaisons, et nous voyons surgir le problème de la valence variable que M. Sidgwick a si magistralement exposé.

M. Sidgwick nous apporte heureusement l'impression consolante que la variabilité de la valence est elle-même soumise à des règles. Mais il ne faudra pas oublier que la tendance vers le complexe stable, c'est-à-dire vers l'enveloppe au nombre privilégié, exerce son influence énergétique sur le changement de valence. Comment déterminer le nombre privilégié quand il n'est pas égal à l'indice périphérique du gaz rare ? Cette question reste ouverte. Dans le matériel considérable apporté par les chimistes, il faudra faire, parmi les complexes, des comparaisons de stabilité et des statistiques, d'où sortira, espérons-le, la détermination des nombres les plus probables. Et l'on ne devra se déclarer satisfait que si l'on retrouve, après ce long détour, les lois simples de la coordination (1).

---

(1) Précisons ici notre pensée par un exemple, celui du nickel II–tétracyanure de potassium, comparé au fer II-hexacyanure.

Dans l'anion du ferrocyanure, l'ion ferreux, porteur de 6 électrons, complète son enveloppe à 18 par la contribution que lui apportent les 6 CN.

Dans le composé stable du nickel, l'ion nickel porte 8 électrons et les 4 CN lui en apportent 8. Le total est 16.

Il semble tout indiqué de chercher à préparer l'ion $Ni(CN)_6^{II}$ où le nombre 18 serait réalisé.

Dans nos travaux sur les complexes du nickel, nous avons bien mis en évidence l'ion $Ni(CN)_6^{IV}$, jamais $(NiCN)_5^{III}$.

C'est que l'indice de coordination 5 doit être systématiquement rejeté comme improbable.

La théorie électronique ne sera complète que lorsqu'elle nous expliquera cette anomalie.

La théorie de la covalence peut être facilement élargie. On peut supposer que certaines liaisons, au lieu de se faire par doublets se font par un seul électron (singlets ou simplets). M. Jean Perrin pourra vous dire les avantages que présente cette hypothèse. Je crois qu'il faut en user avec prudence, précisément parce qu'elle nous offre des commodités nouvelles. J'en donnerai pour preuve un essai qui a été tenté par Sugden [1] pour expliquer l'indice de coordination 6 dans des complexes du cobalt sans enfreindre la règle de l'octet. Tels radicaux sont attachés au cobalt par deux électrons, tels autres, par un seul. Ceci ne saurait nous donner satisfaction. Si l'on use de pareilles libertés, on explique trop aisément beaucoup trop de choses. Ces explications, qui nous paraissent ainsi arbitraires, n'acquerront de solidité que par des vérifications venues d'ailleurs, par exemple, telles que peut nous en donner M. Sugden, en établissant les lois du « parachor ».

Au fond, il faut bien avouer qu'il nous manque encore trop de données, et cela, non seulement sur la stabilité des enveloppes, mais aussi sur la stabilité des liaisons, et c'est sur cette inégale stabilité des liaisons de covalence que je voudrais attirer l'attention en terminant.

C'est dans le domaine de la Chimie organique que l'étude en sera plus facile. La Chimie organique est, par excellence, le terrain d'élection de la théorie de covalence. Complétée par la notion de la liaison semi-polaire de M. Lowry, elle rend, en effet, bien compte des structures. Mais elle laisse dans l'imprécision ce qui touche les tendances aux réactions. Comment, pour des raisons de voisinage, par exemple, certaines liaisons de covalence sont-elles plus faciles à rompre ? C'est ce qu'on ne peut encore exprimer clairement en langage électronique. Le cas du triphénylméthyle (le plus simple des radicaux libres dont parlera M. Walden) pose nettement la question. La théorie électronique aura fait un grand progrès quand elle aura expliqué d'une façon satisfaisante comment le carbone central, sous l'influence des phényles, voit diminuer son aptitude à une quatrième liaison [2].

Ici, comme toujours, la tâche du chimiste sera de réunir pour

---

[1] S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, 131, 1927, p. 173.

[2] M. G. Dupont (*Bull. Soc. Chim. France*, 4e série, t. 41, p. 1130) a fait un effort intéressant dans ce sens, mais il est encore loin des précisions désirables.

le physicien tous les matériaux propres à lui suggérer la solution du problème.

M. Sidgwick. — Parmi les nombreux points intéressants signalés par M. Job, le plus important est relatif à la faiblesse du lien de coordination. Si nous nous en tenons à ce point de vue que ce lien est une des formes de la covalence, nous devons expliquer pourquoi il est généralement plus faible que les formes normales de cette dernière. Ceci est aisé : la force d'un lien dépend en effet de la différence d'énergie entre le composé qui le contient et les produits résultant de sa rupture. Or, la rupture d'une covalence normale ($A^{\cdot}xB \rightarrow A^{\cdot} + Bx$) produit deux radicaux monovalents éminemment instables. Lors de la rupture d'un lien coordinatif, la paire d'électrons partagée reprend sa position primitive, et l'un au moins des produits résultants est relativement stable. On peut montrer que ce point de vue est correct, en étudiant le comportement de la liaison à l'oxygène $A \rightarrow O$, telle qu'on la rencontre dans les oxydes d'amines $R_3N \rightarrow O$; ici l'un des produits de la dissociation (l'oxygène monoatomique) possède une énergie interne élevée et le lien coordinatif est aussi stable qu'une covalence normale.

M. Urbain. — D'après M. Job, la théorie de Fajans sur la déformabilité des ions permettra sans doute d'expliquer la stabilité particulière de certains groupements. Il serait intéressant de savoir si cette théorie rend compte, par exemple, de l'existence de $Cu\,Cl_2$, opposée à l'inexistence de l'iodure $Cu\,I_2$?

M. Slater-Price. — On peut expliquer l'inexistence de l'iodure cuivrique par la théorie de Fajans.

L'action déformante de l'ion positif sur les électrons de valence de l'ion négatif sera d'autant plus grande, que la couche d'électrons valenciels de ce dernier est plus éloignée du noyau. Les ions Cl^-, Br^-, I^- ont les structures suivantes :

Cl^-	2	8	$\underline{8}$		
Br^-	2	8	18	$\underline{8}$	
I^-	2	8	18	18	$\underline{8}$

les chiffres soulignés étant relatifs aux électrons de valence.

Dans le chlorure d'argent, l'action déformante de l'ion argent sur l'ion chlore est très faible et le composé est blanc.

Dans le bromure d'argent, l'action déformante est plus grande, l'absorption lumineuse est modifiée de telle façon que le composé devienne jaune clair. L'action de l'ion Ag^+ sur les électrons de valence de l'I^- est encore plus importante, l'iodure d'argent est d'un jaune plus foncé.

Dans le cas des halogénures de cuivre, l'action de l'ion cuivrique sur l'ion iode est tellement intense qu'un électron est extrait de la couche externe de ce dernier et capté par le cuivre avec formation d'un ion cuivreux ($Cu^{++} + \Theta \rightarrow Cu^+$); l'iodure cuivrique $Cu\,I_2$ ne peut donc exister; mais seul l'iodure cuivreux $Cu_2\,I_2$ est stable.

M. Walden. — L'instabilité des iodures est un phénomène tout à fait général.

Comparons des chlorures et iodures *organiques* tels que

$$C_5H_{11}Cl \quad \text{et} \quad C_5H_{11}I,$$
$$(C_6H_5)_2CCl \quad \text{et} \quad (C_6H_5)_2CI,$$

nous constatons que la dernière des combinaisons citées peut se décomposer spontanément suivant la réaction

$$2(C_6H_5)_2CI \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_2C + I_2.$$

Nous retrouvons la même tendance à la dissociation dans certaines séries de sels; c'est ainsi que les électrolytes suivants sont rangés par ordre croissant des degrés de dissociation (considérés dans un même solvant, l'*acétone*, par exemple).

$$N(C_2H_5)_3HCl < N(C_2H_5)_3HBr < N(C_2H_5)_3HI.$$

Dans tous les cas, dont il vient d'être question, on peut distinguer, dans la molécule, une partie qui fournit l'électron [Cu, CH_3, $(C_6H_5)_3C$] et une autre qui le capte pour se transformer en anion (I par exemple). Si l'électroaffinité est grande pour l'une des parties (Cu), faible pour l'autre (I), il se produira une déformation des orbites, la couleur du composé sera modifiée, la stabilité du système diminuera.

M. Brönsted. — Dans la théorie électronique, on explique les

changements de propriétés des halogénures Na Cl, $Mg Cl_2$, $Al Cl_3$, $Si Cl_4$, $P Cl_5$, en admettant qu'il se produit une modification dans la constitution de la molécule, au cours du passage du Na Cl au $P Cl_5$, le premier de ces composés étant électrovalent, le dernier covalent. Cette interprétation rend bien compte du fait que ces substances ont des degrés de dissociation électrolytique très différents, et je ne nie pas qu'elle ne puisse être ni même qu'elle ne soit probablement exacte. Toutefois, il ne faut pas oublier, semble-t-il, que ces mêmes phénomènes s'expliquent également bien dans la théorie de Kossel, par le fait que les attractions électrostatiques augmentent beaucoup lorsqu'on passe du sodium porteur d'une seule charge au phosphore porteur de cinq charges. On peut supposer qu'en se dissolvant dans l'eau, tous les chlorures considérés ici subissent la dissociation électrolytique, que l'ion positif résultant s'entoure de molécules d'eau, que des ions H^+ sont expulsés de l'hydrate formé, en nombre croissant avec l'intensité des forces répulsives émanant de l'ion central, forces qui augmentent du Na^+ au P^{+++++}. On explique ainsi le changement *progressif* d'un type de composé donnant des solutions pratiquement neutres à des substances qui s'hydrolysent presque complètement [1].

Si l'on complète la série en considérant également l'hexafluorure de soufre SF_6, on explique, par la charge plus élevée de l'ion soufre, le fait qu'il est plus stable que les halogénures inférieurs; il faut reconnaître cependant que la différence semble plus marquée qu'on ne s'y attendrait d'un point de vue purement électrostatique. D'autre part, la stabilité augmente certainement selon une puissance élevée de la charge électrique du noyau moléculaire.

M. Sidgwick. — Il est possible que la notion de covalence doive disparaître, mais s'il existe des composés covalents, SF_6, ce gaz qui ne réagit avec le sodium qu'à la température du rouge vif en est bien un.

Dans la série Na Cl, $Mg Cl_2$, $Al Cl_3$, $Si Cl_4$, $P Cl_5$, SF_6, les composés qui suivent le $Mg Cl_2$ sont relativement volatils et sont tous solubles dans les hydrocarbures où ils existent sans doute sous forme de composés covalents.

---

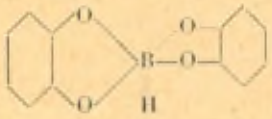
[1] J. N. Brönsted, *J. Phys. Ch.*, 30, 1926, p. 777.

Le chlorure d'aluminium est dissocié dans ses solutions aqueuses; si le fluorure de soufre, contrairement aux chlorures de silicium et de phosphore, n'est pas hydrolysé, c'est sans doute parce qu'il possède un groupe de valence entièrement partagé et incapable de s'accroître; il ne peut, par conséquent, former de lien coordinatif avec l'eau.

Si la non-dissociation de SF_6 était due uniquement à l'intensité des forces électrostatiques qui rattachent les six ions fluor à l'ion soufre, porteur de six charges, pourquoi les cinq charges de l'ion phosphore n'auraient-elles pas une action presque aussi grande ?

M. Böeseken. — Je suis convaincu que l'on verrait plus clair dans le problème de la valence, si l'on faisait à ce point de vue une étude systématique des éléments les plus simples tels que le lithium, le glucinium et le bore. Étant donné que j'ai eu l'occasion de m'occuper de l'acide borique, je me bornerai à quelques observations sur le bore.

Au cours de mes travaux sur les substances polyhydroxylées, j'ai été obligé de me faire une image des complexes formés par l'intervention d'un atome de bore pentavalent. La combinaison avec la pyrocatéchine a la composition $(HB(O_2C_6H_4)_2$ et je lui ai attribué la constitution

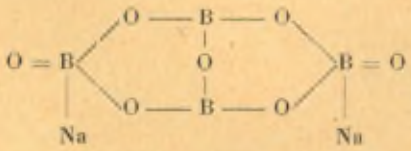


Si cette représentation est exacte, on doit pouvoir obtenir des substances optiquement actives, en introduisant dans le noyau benzénique, un atome de Cl, un groupe NO_2, ou encore en employant une substance qui rende l'anneau dissymétrique, telle l'acide salicylique. Nous avons réussi, mes collaborateurs et moi, à préparer ces combinaisons et à les dédoubler en leurs antipodes.

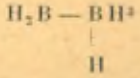
Je crois que c'est ainsi, en se basant sur des conceptions bien fondées de la Chimie organique, que la pentavalence du bore fut prouvée pour la première fois.

Cette représentation permet aussi, semble-t-il, de donner aux sels de l'acide borique une formule de structure rationnelle;

on représentera le borax, par exemple, comme su



On peut également représenter les hydrures de bore, dont il est question dans le rapport de M. Sidgwick; ceux-ci dériveraient à la fois du bore tri- et pentavalent et auraient des formules du type



qui indiquent que le bore est lié à lui-même, ce qui est impossible s'il n'a emprunté un électron à l'hydrogène, ce dernier s'ionisant en quelque sorte. En effet, tous les hydrures de bore sont sensibles à l'action des alcalis. Le plus stable a la composition singulière de $B_5 H_9$, soit

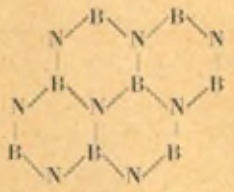
On peut le représenter, conformément à la conception du bore pentavalent, de façon à expliquer aussi que cet hydrure donne un sel de potassium.

Quelle est enfin la configuration du nitrure de bore ? Cette substance n'est pas un gaz, mais bien un corps très réfractaire, insoluble dans tous les solvants examinés; sa formule ne peut donc être monomoléculaire. Ce composé se comporte de plus comme un très bon isolant électrique.

En admettant l'existence d'une valence de coordination, la distribution régulière des atomes constitutifs de la molécule de nitrure de bore peut être effectuée suivant deux modèles :

1° *Modèle du type graphite.* — A une couche d'atomes telle

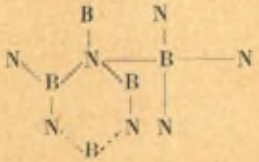
que celle que j'ai représentée ici, s'en superpose une seconde où



Première couche.

les atomes de bore prennent la place des atomes d'azote de la première et vice versa. On peut admettre que les atomes de deux couches sont liés par covalence, les atomes d'une même couche par des valences ordinaires. Ce qui explique pourquoi l'azoture de bore est très friable comme le graphite.

2° *Modèle du type diamant.* — Chaque atome d'azote est lié à quatre atomes de bore, chaque atome de bore à quatre atomes



d'azote, chaque atome occupant le centre d'un tétraèdre régulier. Cette configuration est possible si l'un des atomes est lié à l'atome central par semi-valence. Une fois l'édifice cristallin formé, cette dernière valence ne se distingue en rien des trois autres; le bore et l'azote deviennent donc réellement tétravalents comme le carbone.

Peut-être pourrait-on obtenir cette forme de l'azoture de bore en soumettant la modification ordinaire à l'action de températures et de pressions élevées.

M. Sidgwick. — Les vues de M. Böeseken sur les dérivés de la pyrocatéchine et de l'acide salicylique concordent tout à fait avec les miennes. Le bore peut mettre en jeu une quatrième covalence à condition d'acquérir une charge négative comme dans le cas du K $[BF_4]$. Les idées de M. Böeseken concernant l'azoture

de bore sont très semblables à celles de Grimm et Sommerfeld (1). D'après ces auteurs, chaque atome d'azote cède un électron au bore, chaque atome de ce dernier en possède alors quatre et forme comme le carbone une molécule géante, du même type que celle du diamant, ou celle du graphite.

M. Jaeger. — Après avoir passé en revue les différentes manières dont les liaisons entre atomes peuvent s'effectuer, M. Sidgwick nous dit dans son Rapport (p. 390) que deux formes de valences (électro- et covalence) suffisent à rendre compte de toutes les liaisons existant dans les molécules véritables.

Qu'il me soit permis d'attirer l'attention de M. Sidgwick sur des cas où il se présente, me semble-t-il, de sérieuses difficultés, pour les vues qu'il nous a développées tout à l'heure : ce sont les cas nombreux des sels à ions complexes possédant deux ou plusieurs atomes métalliques centraux, où des raisons particulières nous obligent à ne plus admettre de différence entre électro et covalences. Je ne citerai qu'un seul exemple de ce genre : on connaît une série de sels dérivant de l'ion complexe tétravalent

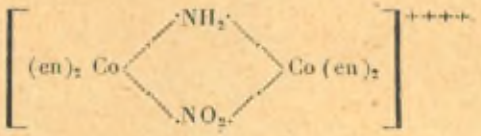
$$\left[(en)_2\,Co\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix}Co\,(en)_2\right]^{++++}$$

où *en* représente une molécule d'éthylène-diamine et où les atomes de cobalt sont tous deux trivalents. On connaît quatre isomères de ce sel : un lévogyre, un dextrogyre et deux sels optiquement inactifs, dont l'un est la combinaison racémique des deux premiers, tandis que l'autre est indédoublable. Ce dernier fait nous oblige à admettre que l'ion complexe est formé de deux moitiés, dont l'une est l'image spéculaire de l'autre. La présence d'un centre de symétrie étant exclue, nous devons admettre l'existence, dans la molécule, d'un plan de symétrie passant par les groupes NO_2 et NH_2; nous devons dès lors exclure toute différence entre les électro (—) et les covalences (···), et faire intervenir pour maintenir la tétravalence de l'ion complexe, une espèce de valence d'une nature intermédiaire entre celle des deux autres.

Je voudrais demander à M. Sidgwick comment il mettrait la

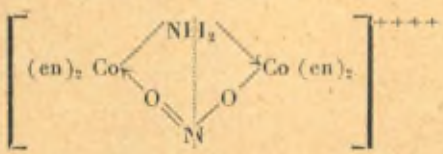
(1) H. Grimm et P. Sommerfeld, Z. *f. Physik*, 36, 1926, p. 36.

formule ainsi réalisée :



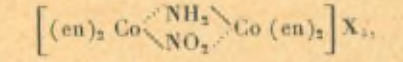
en accord avec la théorie développée dans son Rapport.

M. Sidgwick. — Un des points essentiels de la théorie électronique est que les liens coordinatifs et les covalences normales sont de même nature (résultant tous deux du partage de deux électrons) et ne diffèrent que par leur mode de formation. A moins qu'ils ne provoquent l'apparition de charges différentes sur les deux atomes de cobalt, ces deux espèces de liens ne diffèrent donc pas au point de vue stéréochimique. Dans la formule



il n'y a aucune différence de ce genre. La seule dissymétrie est celle du groupe NO_2. L'absence d'isomères optiques s'explique, comme dans la formule du benzène de Kékulé, par l'oscillation continuelle de la double et de la simple liaison, conduisant à une racémisation continuelle du composé.

M. Lowry. — M. Jaeger a demandé quelle formule symétrique on pourrait attribuer au composé



dont Werner (1) a obtenu des formes droite, gauche, racémique et inactive indédoublable.

Je crois, comme Langmuir et Sidgwick, qu'on doit se représenter l'ion d'un composé de coordination comme un complexe covalent, les atomes étant unis, à la manière habituelle, par le

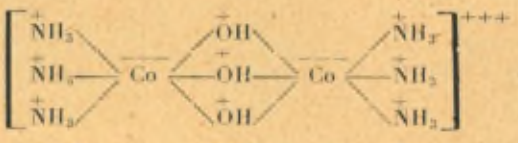
(1) *Ber.*, 46, 1913, p. 3674.

partage de paires d'électrons, accompagné d'un réajustement convenable des charges électriques. Ainsi, l'oxygène unicovalent porte une seule charge négative, tandis qu'une seule charge positive se trouve sur l'oxygène tricovalent, dans l'ion $\dot{O}H_3$ par exemple, ou sur l'azote tétravalent dans l'ion NH_4; de même l'ion cobaltique uni par coordination à six ions ou molécules (partageant six paires d'électrons) acquiert une triple charge négative.

Si l'on adopte ces règles, on écrira les complexes de la série des métaux ammoniés [1] comme suit :

$$\left[\begin{matrix} & \cdot OH \cdot & \\ (NH_3)_2Co & \cdot OH \cdot & Co(NH_3)_2 \\ & \cdot OH \cdot & \end{matrix}\right] X_3$$

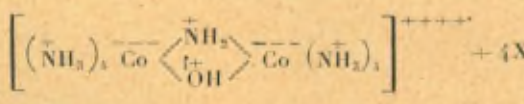
devient



$$+ 3X^-.$$

$$\left[(NH_3)_4Co \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{matrix} Co(NH_3)_2\right] X_4$$

devient

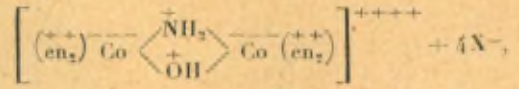


$$+ 4X^-.$$

Les charges de l'ion complexe, $9 - 6 = 3$ et $10 - 6 = 4$ concordent bien avec les valeurs observées. Ceci est vrai également d'un complexe étudié par Werner en 1911 [2]

$$\left[(en)_2Co \begin{matrix} \cdot NH_2 \cdot \\ \cdot OH \cdot \end{matrix} Co(en)_2\right] X_4$$

ou



$$+ 4X^-,$$

où la charge de l'ion $10 - 6 = 4$ s'accorde de nouveau avec son électrovalence observée.

---

(1) A. Werner, *Ber.*, 40, 1907, p. 4605 et 4834.

(2) A. Werner, *Arch. des Sc. phys. et nat.*, 4e série, 32, 1911, p. 457.

Ces exemples montrent clairement qu'on peut, en général, représenter les complexes en considérant à la fois les valences principales et les valences secondaires, comme des liens réels. On aurait pu répondre sans difficulté à M. Jaeger, s'il avait cité les composés du type μ amino-hydroxylé, au lieu du type μ amino-nitré. Dans le cas des sels peroxo ou μ nitro, en effet, il est difficile d'attribuer aux groupements O_2 ou NO_2 l'unique charge positive qui constitue le complément normal des groupements

$$\rangle\overset{+}{N}H_2 \quad \text{ou} \quad \rangle\overset{-}{O}H.$$

Pour les sels peroxo, Werner a tourné la difficulté en supposant l'un des atomes de cobalt tétravalent (dérivant de l'ion Co^{++++}). Si cette hypothèse est correcte, le partage de six paires d'électrons laissera au métal une double charge négative, et nous représenterons le composé obtenu par la formule

$$\left[(en)_2\,Co^{III}\begin{matrix}NH_2\\O_2\end{matrix}Co^{III}\,(en)_2\right]X_4$$

ou

$$\left[\left(\overset{++}{en}\right)_2\overset{--}{Co}\begin{matrix}\overset{+}{N}H_2\\O_2\end{matrix}\overset{----}{Co}\left(\overset{++}{en}\right)_2\right]^{++++} + 4X^-.$$

On y observe de nouveau une électrovalence identique à la charge prévue. Le groupement neutre peroxo peut se représenter, soit par une chaîne linéaire, Co — O — O — Co, ou, en utilisant les liens semi-polaires

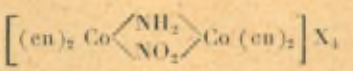
$$\begin{matrix}Co\\Co\end{matrix}\rangle\overset{+}{O}-\overset{-}{O},$$

formule analogue à celle qu'avait proposée Langmuir pour l'eau oxygénée

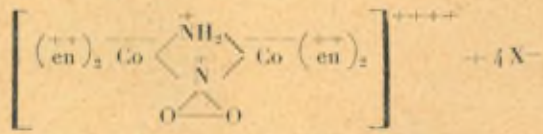
$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\rangle\overset{+}{O}-\overset{-}{O}.$$

Ce réajustement des charges n'est pas nécessaire pour représenter les ions optiquement actifs comme des complexes covalents à quatre charges positives. Le composé μ nitro cité par M. Jaeger a été préparé par Werner en faisant agir l'acide nitreux sur les

sels peroxo. On peut l'écrire



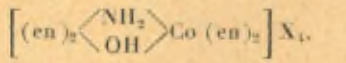
ou



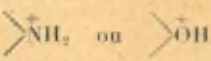
avec une charge positive sur le groupe NO_2. On pourrait aussi concevoir ce groupement sous la forme

les deux électrons supplémentaires provenant de deux atomes métalliques exactement comme dans le cas de Co^{IV} du composé peroxo de Werner.

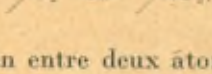
On voit que la question soulevée par M. Jaeger ne se rattache que très peu à la similitude des valences secondaires et principales, puisque cette similitude s'explique facilement dans le cas de composés du type



La seule difficulté est d'expliquer comment les radicaux



peuvent être remplacés par



lorsqu'ils servent de lien entre deux atomes métalliques.

M. Gibson. — Il y a quelques années, travaillant avec Sir William Pope dans le but de préparer les composés alkylés de l'or, par l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le chlorure aurique en présence d'éther anhydre comme dissolvant, j'ai trouvé que le produit final de la réaction était du bromure d'auro-diéthyle $Au\,(C_2H_5)_2\,Br$; d'une façon analogue Sir William Pope

et M. Peachey ont trouvé que le produit final de la réaction de l'iodure de méthyle magnésium sur le chlorure de platine était l'iodure de platine triméthyle $Pt(CH_3)_3I$; toutefois, quand l'iodure de méthyle magnésium réagit avec le chlorure stannique, on sait que le produit final est $Sn(CH_3)_4$.

M. Sidgwick peut-il expliquer ce fait par la théorie qu'il a élaborée ?

Sir William Pope. — Une question semblable se présente à propos de la préparation du plomb tétraéthyle. Le zinc diéthyle réagit avec le chlorure de plomb solide de la façon suivante :

$$2\,PbCl_2 + 2\,Zn(C_2H_5)_2 = Pb(C_2H_5)_4 - Pb + 2\,ZnCl_2.$$

M. Sidgwick peut-il expliquer cette réaction en termes électroniques ?

M. Sidgwick. — Le fait qu'on ne peut remplacer tous les atomes de chlore de $AuCl_3$ ou de $PtCl_4$ par des groupes alkyles rappelle le comportement du $TlCl_3$ qui donne $Tl(Alk)_2Cl$, mais non $Tl(Alk)_3$. Nous ne pouvons encore expliquer ces faits ni comprendre pourquoi des éléments tels que le titane ne forment aucun composé alkylé.

Nous ne pouvons pas plus interpréter le cas soulevé par Sir William Pope, mais ici encore il y a de nombreuses analogies. Le comportement du plomb qui peut utiliser ses quatre électrons de valence dans les composés covalents et deux d'entre eux seulement dans l'ionisation est tout à fait analogue à celui des éléments voisins, comme je l'ai montré dans mon Rapport.

M. Grignard. — Je ne me sens pas la compétence suffisante pour discuter à fond l'intéressant mémoire de M. Sidgwick, mais je désire attirer l'attention sur la formule qu'il attribue avec beaucoup d'autres chimistes d'ailleurs aux éthérates organomagnésiens :

$$\begin{matrix} Et_2O \\ Et_2O \end{matrix} \!\!>\!\! Mg \!\!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ I \end{matrix}$$

Cette constitution paraît être inadmissible depuis les résultats obtenus il y a longtemps déjà (1909) par Schmidlin et Massini. Ces savants ont observé que lorsqu'on fait agir de l'α-naphtyl-

bromure de magnésium sur le chlorure d'α-naphtoyle, on obtient un corps qui, par action de l'eau à froid, donne un éthérate de tri-α-naphtyl-carbinol dans lequel l'éther n'est pas de l'éther de cristallisation, puisque si l'on enlève cet éther par action de la chaleur, il ne peut être repris.

J'explique la formation de ce corps en admettant que c'est l'éthérate de magnésium, sous forme de composé oxonium

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ MgBr \end{matrix}$$

qui entre tout entier en réaction en donnant, par les deux phases successives que l'on connaît, un double oxonium

$$C_{10}H_7 - O = Et_2$$

$$C_{10}H_7 - C - O\,MgBr$$

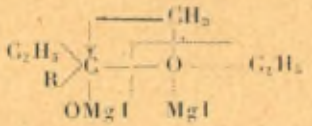
$$C_{10}H_7 - O = Et_2$$

Cette formule montre immédiatement la possibilité de remplacer Mg Br par H, sans éliminer l'éther, et explique aussi pourquoi, lorsque l'éther est éliminé et le trinaphtylcarbinol formé, cet éther ne peut plus être repris. Au contraire, si l'éther était attaché au magnésium il serait absolument impossible d'éliminer celui-ci sans entraîner en même temps tout l'éther.

M. Sidgwick. — La formule du réactif de Grignard que j'ai adoptée, celle de Meisenheimer, n'est certainement pas entièrement satisfaisante, mais on peut formuler des objections encore plus graves contre celle de M. le professeur Grignard. Si les groupes alkyles étaient reliés directement à l'oxygène de l'éther, il semblerait, par exemple, que les alkyles intervenant dans la réaction du magnésium avec un dérivé halogéné devraient être tantôt ceux de l'halogénure initial sur lequel on a fait agir le magnésium, tantôt ceux de l'éther.

M. Grignard. — L'organomagnésien fixé sur l'éther a ses deux radicaux soudés par semi-valences, ce qui explique très bien que, dans les cas habituels, ce sont ces deux radicaux qui se séparent à nouveau. Dans quelques cas particuliers avec certains

oxoniums, il peut cependant y avoir permutation entre une semi-valence et une valence normale, ou même permutation des deux, et l'on observe alors un échange de radicaux. C'est ainsi que, dans la réaction de l'iodure de magnésium-éthyle sur l'oxalate de méthyle effectuée par Mlle Frumina (1910), on obtient à côté du produit normal (tétraéthylglycol) du diméthyldiéthylglycol symétrique. L'équation donnée par l'auteur n'explique pas ce résultat. L'explication est cependant facile en admettant la formation d'un oxonium sur l'éther-sel. On a, en ne considérant qu'une moitié de la molécule d'éther oxalique ($R CO_2 CH_3$)



Il y a permutation complète des valences principales et des valences secondaires dans l'oxonium. CH_3 se détache en même temps que le radical oxalique et, comme il ne peut lui céder un atome d'hydrogène, il y a soudure. C'est, je crois, le seul exemple connu où l'on voit l'alcoyle éthérifiant passer sur le carbone fonctionnel. Cela tient peut-être au fait que l'on emploie rarement les éthers-sels méthyliques et que l'attention n'a pas été attirée sur ce phénomène, s'il ne se produit qu'en faible proportion [1].

M. Lowry. — Permettez-moi, tout d'abord, de dire que M. Sidgwick paraît avoir rendu un grand service aux chimistes et aux physiciens en cherchant à interpréter les particularités des éléments chimiques, par des modèles électroniques que les physiciens déduisent d'expériences spectroscopiques. Je le félicite à la fois de son courage à tenter une tâche aussi ardue et aussi délicate et du succès qu'il a obtenu en rapprochant ainsi divers faits chimiques, de phénomènes spectroscopiques bien plus compliqués. Ce rapprochement est très utile car il est bien certain que si la spectroscopie moderne est une science que les chimistes comprennent difficilement, les physiciens n'ont jamais pu maîtriser les mystères intimes de la chimie. — Ils ne peuvent, par exemple,

---

[1] *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 39, 1926, p. 1295.

expliquer complètement la structure de la molécule d'hydrogène. — Il paraît donc nécessaire que les chimistes tirent bien au clair les faits de la chimie minérale et organique afin que ceux-ci puissent être assimilés par les physiciens. C'est ce qu'a réalisé M. Sidgwick en imaginant des modèles électroniques des molécules, où les physiciens trouveront un résumé des faits qu'il leur faut expliquer.

La tâche que j'exécute dans mon laboratoire est plus modeste et moins délicate. Elle consiste à déterminer expérimentalement la structure électronique des molécules de certains composés, principalement du tellure et du thallium. Si ces deux éléments se ressemblent par le fait qu'ils présentent tous deux des valences variables, ils s'opposent par bien d'autres caractères. Ainsi les composés de tellure bi et tétravalents semblent obéir presque rigoureusement à la loi des octets. A ce point de vue, comme à d'autres, le tellure s'oppose complètement au thallium et se rapproche beaucoup du soufre.

Les composés du type $S\,Me_3\,I$ sont des électrolytes binaires que l'on peut représenter par des formules telles que

$$[CH_3 : \dot{\underset{\dot{C}H_3}{\dot{S}}} : CH_3]I$$

Il en est de même pour les composés analogues du tellure ($Te\,Me_3$) I qui sont également des électrolytes binaires forts, analogues au sel gemme. Les composés du type $Te\,Me_2\,(OH)\,Cl$ sont également des sels binaires neutres, qu'on peut représenter par $(Te\,Me_2OH)\,Cl$.

En ajoutant un excès d'hydracide on prépare, sans grandes difficultés, des sels bihalogénés du type $Te\,Me_2\,I_2$ facilement hydrolysables. Nous avons trouvé que la neutralisation de l'ion $(Te\,Me_2\,OH)^+$ s'obtient pour un pH d'environ 5, c'est-à-dire que cet ion est plus acide que basique ou encore qu'il est plus facile de lui enlever un proton par la réaction

$$[Te\,Me_2\,OH]^+ \rightleftharpoons Te\,Me_2\,O - H^+$$

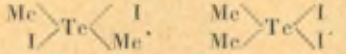
qu'un ion hydroxyle avec formation d'un ion bivalent

$$[Te\,Me_2\,OH]^+ \rightleftharpoons Te\,Me_2^{++} + OH^-,$$

ce qui entraînerait la formation d'un sextet instable.

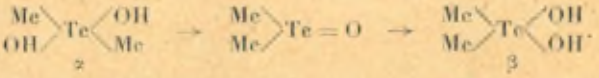
La structure des composés bihalogénés est moins certaine, mais en adoptant la loi des octets on peut représenter ces composés par une formule telle que (Te Me_2 Cl) Cl. On peut justifier cette dernière en faisant remarquer qu'au contact de l'eau l'un des atomes d'halogène se transforme en ion, l'autre étant éliminé par hydrolyse.

La propriété la plus importante de ces corps est d'exister sous deux formes isomères, que Vernon a formulées comme suit :



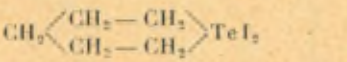
Forme α ou trans. Forme β ou cis.

On peut transformer les composés α en β (la transformation inverse étant impossible) en évaporant à sec une solution de la base α. On a interprété cette transformation par la formation d'une base anhydre de configuration cis



Cette explication tombe si l'on admet que ces composés obéissent à la loi des octets. Dans ces conditions, en effet, la base anhydre doit avoir une structure semi-polaire analogue à celle des sulfoxydes, où elle a été mise en évidence par la préparation de dérivés optiquement actifs et par la méthode du parachor.

Il y a quelques semaines, M. Morgan a pu préparer certains composés cycliques du tellure. Ces composés du type



nous ont beaucoup intéressé parce qu'ils se comportent comme les composés biméthylés de Vernon, mais sont toujours beaucoup plus voisins des formes α que des formes β. On peut donc mettre en doute le mécanisme formulé ci-dessus, d'autant plus qu'il exige que la loi des octets soit en défaut dans les composés du tellure, alors même que les combinaisons analogues du soufre obéissent rigoureusement à cette loi. On peut ajouter que les composés cycliques ne donnent pas deux séries d'isomères. M. Mills n'a pu isoler deux formes de composés biphénylés; mais il y a

environ trois semaines, nous avons pu obtenir quelques milligrammes de *deux iodures biéthylés différents*.

Les composés du thallium s'opposent nettement à ceux du tellure, car ils n'obéissent pas du tout à la loi des octets. Ils se rapprochent en ceci des combinaisons du mercure qui n'obéissent qu'à la loi des doublets. Le mercure se comporte comme un gaz rare, bien qu'il possède, ainsi que l'a signalé M. Sidgwick, deux électrons de trop et ne diffère du radon que par six électrons au lieu de huit électrons. On peut expliquer les propriétés des combinaisons du thallium en se rappelant que cet élément est au mercure ce que l'azote est au carbone. La relation qui existe entre la molécule de CH_4 et l'ion NH_4 doit alors se retrouver entre l'atome Hg et l'ion Tl^+ qui constituera la forme la plus stable de cet élément. Tandis que les sels haloïdes du mercure s'ionisent incomplètement et réversiblement, que leurs cristaux contiennent de véritables molécules, les halogénures du thallium monovalent forment des cristaux ioniques du même type que le chlorure de césium. On a suggéré que les sels thalleux s'hydrolysaient, c'est-à-dire que la base correspondante était faible. Cependant, je n'accepte pas cette explication parce que l'hydroxyde thalleux se comporte comme un alcali. On a suggéré aussi que l'ion thalleux contenait, comme l'ion mercureux, deux atomes de métal; cette hypothèse me paraît très mal fondée, car les faits expérimentaux ne semblent pas exiger que nous abandonnions la notion de la stabilité de l'ion thalleux.

Parmi les composés les plus stables du mercure, on trouve les molécules covalentes du chlorure mercurique et du mercure biphényle $C_6H_5 — Hg — C_6H_5$. On pourrait donc prévoir la formation d'ions du type

$$C_6H_5 — \overline{Tl} — C_6H_5;$$

cette prévision a été pleinement vérifiée. Cependant, ces composés où le noyau du métal est entouré de 82 électrons sont moins stables que ceux pour lesquels l'entourage est de 80 électrons.

On a considéré la base $(Tl\,Me_2)\,OH$ et ses sels comme des électrolytes forts complètement dissociés. Mais en réalité, conformément aux vues que je viens de développer, les sels de l'ion $(Me_2Tl)^+$ même les sels d'acide fort, s'hydrolysent aux grandes dilutions

et la conductivité de la base $(Tl\,Me_2)\,OH$ est beaucoup plus faible que celle de l'hydroxyde thalleux. De plus, des mesures potentiométriques nous ont montré qu'elle se comporte comme une base faible dont la neutralisation correspond à un pH d'environ 4,6 comme pour les bases du tellure biméthylé.

Les sels thalliques se comportent ainsi comme des électrolytes binaires facilement hydrolysables; on peut donc admettre que dans les deux cas il existe des molécules non dissociées $Tl\,Me_2\,OH$, $Tl\,Cl_3$, $Tl\,Br_3$, comportant 84 électrons planétaires. Finalement, on connaît des composés stables, possédant, comme le radon, 86 électrons planétaires. Les plus connus sont du type

$$\overset{++}{K_2}\left[\overline{\overline{Hg\,I_4}}\right],\quad \overset{+}{Tl}\left[\overline{Tl\,I_4}\right],$$

mais il existe aussi un composé thalleux

$$\overset{++}{Ag_2}\left[\overline{\overline{Tl\,I_3}}\right],$$

qui peut être décelé par l'étude des courbes de congélation des mélanges d'iodures d'argent et de thallium.

Les relations discutées ci-dessus peuvent être résumées comme suit :

Nombre d'électrons planétaires.	Atomes, ions, molécules possédant ce nombre d'électrons planétaires.			
78	Au^+	Hg^{++}	Tl^{+++}	Pb^{++++}
80	$\overline{AuCl_2}$	$\overset{++}{Hg_2}$	$\overline{\overline{Tl}}$	$\overset{++}{Pb}$
82	$AuCl_3$	Hg_2I_2 $Hg\,I_2$ HgP_2	 $+TlBr_2$ $+TlMe_2$	$\overline{\overline{Pb\,Et_2}}$
84	$\overline{AuCl_4}$	$\overline{HgI_3}$	$TlBr_2$ $TlMe_2OH$	$\overset{+}{Pb}Et_3$
86		$\overline{\overline{HgI_4}}$	$\overline{TlBr_4}$ $\overline{\overline{TlI_3}}$	$PbCl_4$ $PbEt_4$

M. Sidgwick. — M. Lowry a fait remarquer que le composé

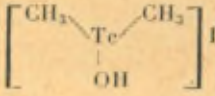
$$CH_2\begin{cases}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{cases}TeI_2$$

obtenu par Morgan appartient à la série trans de Vernon. Ce fait s'explique aisément en considérant les angles de l'anneau. En effet, la somme des angles de l'anneau à six chaînons est de 720°. Si nous soustrayons la valeur de cinq angles normaux formés par les valences du carbone (angle de Baeyer 109°, 5), nous obtenons

$$720^{\circ} - (5 \times 109,5)^{\circ} = 720^{\circ} - 547^{\circ},5 = 172^{\circ},5,$$

c'est-à-dire que pour que l'hexagone ne présente aucune tension, son sixième angle formé par les deux valences du tellure devra être de 172°, 5. Il est donc naturel d'obtenir le composé trans pour lequel cet angle est de 180° et non la forme cis correspondant à un angle de 90°.

M. Urbain. — M. Lowry nous a parlé de l'isomérie des combinaisons



Je comprends sans difficulté l'existence d'isomères géométriques quand il s'agit de composés non dissociés tels

Mais je ne saisis pas le mécanisme de l'isomérie dans le cas de composés où l'atome central n'est entouré que de trois groupes de coordination.

M. Lowry. — Les composés isomères ($Te\,Me_2\,OH$) I α et β sont stables même à l'état ionisé, pour la même raison que les sels dissymétriques du soufre ($SR^1R^2R^3$) I préparés par notre président, il y a près de trente ans déjà. Dans les deux cas, le quatrième angle du diagramme représentatif (tétraédrique ou carré) est occupé par une paire d'électrons libres. Ceux-ci maintiennent la stabilité de l'édifice au même titre qu'un radical covalent.

RADICAUX LIBRES

ET

CORPS NON SATURÉS

PAR M. PAUL WALDEN.

« Le hasard nous permettra bien un jour de séparer et d'isoler, par des voies détournées, maint radical composé. » (BERZÉLIUS, 1839.)

Les radicaux libres sont des corps non saturés. Ils sont une acquisition de la recherche chimique moderne en même temps qu'une conception du passé de la Chimie. Ils se rattachent historiquement à la fondation de l'ère quantitative de la Chimie par Lavoisier et l'étude des radicaux est un exemple classique du développement par étapes de grandes conceptions et d'une terminologie définie.

Lavoisier crée à l'usage des chimistes le terme de radical ou base acidifiable (1787); il écrit dans son ouvrage classique, son *Traité élémentaire de Chimie* (1789) :

« J'ai déjà fait observer que dans le règne minéral presque tous les radicaux oxydables et acidifiables étaient simples; que dans le règne végétal au contraire, et surtout dans le règne animal, il n'en existait presque pas qui ne fussent composés d'au moins deux substances, d'hydrogène et de carbone .... » (I, p. 209).

Il en résulte qu'en Chimie minérale les radicaux en tant qu'éléments sont libres, *eo ipso*, et ces radicaux inorganiques libres tels que les métaux, le soufre, le phosphore, le carbone, sont caractérisés chimiquement par leur oxydabilité.

La Chimie organique, qui par hypothèse était la chimie des radicaux composés, vit son premier radical libre isolé lorsque Gay-Lussac (1815) apprit à préparer le cyanogène CN. Mais bientôt s'accomplit dans la façon de concevoir les radicaux un changement, qui fut à la fois un élargissement et une restriction du concept primitif. Les recherches mémorables de Liebig et de Wöhler (1832) sur le benzoyle, le radical de l'acide benzoïque, mirent en évidence le prototype d'un radical, non plus libre cette fois, mais capable d'apparaître comme groupement constant dans une série de combinaisons et de se laisser remplacer par d'autres groupes simples. Aux premiers radicaux de la Chimie inorganique représentés par des substances réelles, par des éléments chimiques, et au radical complexe individuel cyanogène, vinrent ainsi s'ajouter des radicaux hypothétiques n'existant que par l'imagination. Mais bientôt encore, grâce aux magistrales recherches de Bunsen (1842), suivit la découverte du cacodyle et ce nouveau radical put à nouveau être isolé, mis en liberté. Par ses propriétés il peut être comparé aux métaux et Bunsen affirma par la suite que le cacodyle constitue un véritable élément organique ». Il parut dès lors que l'opinion de Berzélius était exacte lorsqu'il affirma (1840) « que la raison pour laquelle l'on ne pouvait préparer les radicaux d'oxydes organiques à l'état libre ne tenait pas au fait qu'ils ne peuvent exister, mais bien à ce qu'ils n'existent pas ou ne sont pas saisissables dans les conditions expérimentales choisies ».

Ainsi l'expérience serait juge et déciderait si les radicaux libres peuvent « être ou ne pas être ». Mais au lieu de l'expérience vint la théorie, celle du carbone tétravalent (Kékulé-Couper, 1858); elle fit dévier la recherche chimique dans d'autres voies et ouvrit à la synthèse des horizons beaucoup plus larges. Quel sens auraient bien pu avoir les tâtonnements de la recherche de radicaux libres tels que CH_3 ou CH_3CH_2, alors que ceux-ci, non saturés, auraient renfermé un carbone ne satisfaisant pas ses quatre valences. Et chose curieuse, Kékulé, ce grand maître de la théorie, eut bientôt à maîtriser l'un de ces hydrocarbures non saturés existant à l'état libre, le benzène C_6H_6, dont la forme saturée en chaîne ouverte serait C_6H_{14}. Le noyau benzénique fut créé. N'est-ce pas une coïncidence curieuse que ce furent

précisément des dérivés du benzène qui conduisirent plus tard (1900) au radical libre par excellence, le triphénylméthyle $(C_6H_5)_3C$!

L'opinion de la non-existence des radicaux libres devint peu à peu un dogme scientifique. C'est ainsi qu'Ostwald écrivait encore en 1895 à propos de la théorie des radicaux (*Elektrochemie*, Leipzig, 1895, p. 625) : « Il a fallu beaucoup de temps pour que l'on se soit aperçu qu'il résulte précisément de la nature d'un radical qu'il ne peut être isolé, et c'est seulement dans ces derniers temps que l'on a commencé à admettre qu'il doit en être de même pour les ions... »

Quelle est donc la situation actuelle, à trois décades de là ? N'est-elle pas de nature à rappeler les paroles de Méphistophélès dans le *Faust* de Gœthe : « Grau, teurer Freund, ist alle Theorie, und grün ist nur das Lebens goldner Baum ! »

Nous possédons en effet aujourd'hui plus d'une centaine de semblables radicaux non saturés, bien que la théorie et les théoriciens leur aient dénié le droit à l'existence. Il existe actuellement des monographies [1] et des traités [2] sur ces radicaux, et ma brève esquisse devra atteindre un développement qui pourrait bien dépasser la mesure ! Et les publications chimiques du moment continuent à fournir des données nouvelles sur cette intéressante classe de substances.

On pourrait se demander comment ce changement s'est précisément opéré en ce vingtième siècle ? A cela il est permis de répondre par une phrase empruntée à Biot, c'est qu'il est dû « au hasard, ce grand promoteur de nouveautés physiques ».

S'appuyant sur les théories orthodoxes, sur la tétravalence du carbone et la constitution du benzène, un chimiste encore jeune et peu connu, M. Gomberg entreprit en 1900, dans le lointain Michigan (E. U. A.), de synthétiser l'hexaphényléthane $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$ et découvrit, grâce au hasard et à son propre génie, le triphénylméthyle, la combinaison non saturée

---

[1] Gomberg, *Organic radicals* (*Chemic. Reviews*, vol. I, 1924, p. 90-141); *The existence of free radicals* (*J. Am. Chem. Soc.*, 36, 1914, p. 1144-1170. — Schmidlin, *Triphenylmethyl* (Stuttgart, 1914). — Wieland, *Die Hydrazine* (Stuttgart, 1913).

[2] Walden, *Die Chemie der freien radikale* (Leipzig, 1924).

à carbone trivalent $(C_6 H_5)_3 C$, laquelle est susceptible d'existence à l'état de radical libre.

Cette découverte constitue bien la contribution la plus importante et la plus féconde à la Chimie expérimentale et théorique des radicaux, depuis les travaux classiques de Gay-Lussac (cyanogène), Liebig et Wöhler (benzoyle) et Bunsen (cacodyle). La Chimie expérimentale subit aussi de ce fait un très réel développement, car il fallut imaginer pour ces synthèses des nouvelles méthodes de travail par suite de la grande réactivité, due au caractère non saturé des triarylméthyles. L'étude de ces nouvelles substances exigea une utilisation croissante des mesures physico-chimiques, et réciproquement la Chimie physique trouva pour l'application de ses méthodes variées un domaine exceptionnellement intéressant.

Les théories classiques de la structure et de la valence eurent forcément à tenir compte de ces radicaux libres, qui n'étaient plus hypothétiques, mais bien devenus une réalité objective; ils avaient fait une grande brèche dans l'édifice apparemment si solide de la Chimie du carbone tétravalent. Le carbone trivalent fut aussi le ressort qui fit que d'autres éléments, et cela à l'encontre des théories régnantes, furent étudiés de plus près quant à l'existence de valences anormales. C'est ainsi que des composés ou radicaux de l'azote tétra et bivalent furent découverts (H. Wieland, 1911). A ces deux éléments, d'autres se sont ajoutés entre temps et il est permis d'affirmer actuellement que chaque élément polyvalent doit être à même de donner des composés à valence anormale, dans des conditions de recherche déterminées.

L'histoire de la théorie des radicaux démontre à nouveau que les grands enfantements isolés, ces découvertes d'un caractère tout à fait original et qui indiquent des voies nouvelles à la Chimie tout entière pour les temps à venir, que ces découvertes ont été faites à l'encontre de toute théorie. L'expérience a été seule guide et a livré les faits nouveaux; la théorie a créé ensuite le cadre mental, le modèle pour le nouveau phénomène.

La conception de « radical libre » peut être quelque peu variable dans la Chimie moderne. On peut la préciser en admettant avec Wieland (*Ber. d. chem. Ges*, 48, 1915, p. 1098) que les radicaux

libres sont des complexes libres non saturés de caractère atomique et de valence anormale, qui n'ont pas de charge électrique et ne sont donc pas des ions. Ils sont pour ces raisons généralement incapables de subir des réactions en conservant leur nature de radical, de donner, par exemple, des produits de substitution ou des sels (R. Scholl, *ibid.*, 60, 1927, p. 1685).

On peut aussi se demander s'il n'est pas possible d'imaginer des radicaux libres qui, au lieu d'être non saturés ou sous-valents, seraient sursaturés ou supravalents, donc aussi de valence anormale !

En ce qui concerne le caractère chimique des radicaux libres, il faut ajouter que les types classiques, les triarylméthyles, les diarylazotes, etc., sont des substances amphotères. Disons quelques mots des sels appartenant à cette famille. Si l'on considère un sel tel que $Ca^{II}Cl$, il apparaît non saturé au point de vue de la valence et monomère, donc de caractère atomique ainsi que les radicaux libres monomères $(C_6H_5)_3C$... et $(C_6H_5)_2N$.... On rencontre encore des sels du type $(Ar)_3N.ClO_4$, avec une valence manifestement anormale de l'azote, ou encore du type

$$\left[\begin{matrix}Ar^1\\Ar\end{matrix}\!\!>\!\!NH\right]^+ X^- \qquad \text{(R. Scholl)}.$$

Ces deux derniers types de sels sont aussi à considérer comme radicaux libres. Le radical monomère $\begin{matrix}Ar^1\\Ar\end{matrix}\!\!>\!\!N-$ qui existe dans le sel de Scholl, est non seulement capable de former des sels avec les acides forts, mais aussi de donner des produits de substitution benzoylés qui sont eux-mêmes des radicaux libres (Scholl, *loc. cit.*). Ces radicaux libres sont encore caractérisés en ce que, à l'état solide, ils résistent très bien à l'oxygène atmosphérique et qu'ils se dissolvent dans certains solvants organiques, avec une coloration bleue foncée (correspondant à la couleur des radicaux libres), dans d'autres solvants, tel le xylène, avec une coloration rouge carmin, indiquant ainsi la présence de radicaux respectivement solvatisés ou non solvatisés.

Ces exemples montrent aussi que les radicaux libres peuvent se rencontrer aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide (fondu ou dissous).

L'état non saturé des radicaux libres se manifeste dans leurs propriétés chimiques vis-à-vis de l'oxygène, des halogènes, de l'oxyde azotique, des métaux alcalins, etc. Toutefois la vitesse réactionnelle de ces radicaux diffère selon leur constitution et peut varier des vitesses extrêmement grandes aux infiniment petites. La réaction avec NO, laquelle est caractéristique pour l'azote bivalent (réaction de Wieland), ne se produit pas avec certains hydrazyles de Goldschmidt (*Ber. d. chem. Ges.*, 55, 1922, p. 681), ni avec les azyles de Scholl (*ibid.*, 60, 1927, p. 1865, Rem.). La formation rapide de peroxyde par barbotage d'oxygène, la réaction caractéristique de Gomberg pour les radicaux libres du carbone trivalent, a lieu également pour le dibenzylxanthyle, bien qu'il ait été démontré par cryoscopie que ce dernier est dimère (non dissocié).

Pour ce qui en est plus spécialement de la stabilité des radicaux libres, que ce soient les triarylméthyles, les diarylazotes ou d'autres, il est à remarquer que ces classes de corps nous révèlent le début d'une Chimie organique nouvelle, celle des combinaisons à vie brève et capables d'adaptation.

Si en Chimie minérale les éléments radioactifs nous ont fait connaître de nouveaux états de la matière et des propriétés étranges, de même en Chimie organique les radicaux libres, à côté de propriétés nouvelles, ont mis en pleine lumière les problèmes de durée de vie, de décomposition et d'autolyse. On est amené à faire usage dans les deux domaines de conceptions telles que la durée de vie et la semi-valence. A côté de radicaux libres dont la durée d'existence est de plusieurs années, on en connaît pour lesquels elle n'est que de quelques jours ou de quelques minutes; on en connaît même qui n'existent que pendant des fractions de minute ou de seconde, n'apparaissant que comme produits intermédiaires au cours de réactions. On n'est renseigné sur leur existence que par leurs produits de transformation, soit par la formation de produits de polymérisation, soit à la suite d'un disproportionnement (Wieland), soit par des réactions qui captent les radicaux telles l'addition d'oxyde azotique ou de triphénylméthyle.

Parmi les propriétés physiques, la couleur et le spectre d'absorption jouent le rôle le plus important dans la caractérisation

des radicaux libres. La non-obéissance à la loi de Beer a acquis à cet égard une signification décisive. Au point de vue de la valence, les radicaux libres sont à considérer comme composés non saturés. Il en résulte qu'ils doivent accuser une stabilité moindre que les composés saturés et être chimiquement très réactifs.

Si l'on considère la fréquente apparition de radicaux libres en tant que produits intermédiaires, non plus comme un phénomène exceptionnel mais comme étant la conséquence possible d'un processus chimique normal; si l'on tient compte d'autre part que nos réactions sont généralement réalisées au moyen de réactifs violents, on ne peut rejeter l'opinion que la formation, l'addition, le disproportionnement et la polymérisation des radicaux libres pourraient jouer un rôle capital dans les processus de synthèse et de désagrégation biologiques des cellules vivantes, sous l'action de réactifs modérés et à basse température.

Nous devons renoncer par manque de place à traiter spécialement de la classe très développée des corps non saturés. Cette décision paraît d'autant plus motivée que nous serons amené à passer en revue dans les différents radicaux libres, les propriétés essentielles et les variations de ces propriétés pour des types très différents de corps non saturés. Le but principal de ce rapport est de donner une vue d'ensemble aussi complète que possible des types de radicaux étudiés jusqu'ici et de décrire en même temps leurs réactions ainsi que les principales méthodes qui permettent de mettre leur dissociation en évidence. Des questions théoriques, en nombre limité, se rattachent aux faits expérimentaux observés.

Le rapport a été divisé en sept Chapitres :

I. Pseudo-halogènes isolés (en hommage historique à la découverte classique du premier radical pseudo-halogène, le cyanogène de Gay-Lussac en 1815).

II. Radicaux analogues aux métaux ou pseudo-métaux; générateurs de cations (à la découverte du cyanogène, succèdèrent il y a un siècle les efforts de Berzélius en vue d'isoler le radical ammonium).

III. Radicaux salins (ce Chapitre constitue un essai sur les sels à valence anormale).

IV. Radicaux à atomes de carbone trivalents.

V. Radicaux amphotères de l'azote non saturé tétra et bivalent.

VI. Oxygène monovalent.

VII. Considérations générales.

CHAPITRE I.

PSEUDO-HALOGÈNES ISOLÉS OU HALOGÉNOÏDES (GÉNÉRATEURS D'IONS).

On emploie le terme « libre » dans le sens le plus large en Chimie, quand on dit par exemple que Scheele (1774) a découvert le « murium » (chlore) libre, ou que Gay-Lussac (1815) a préparé le radical cyanogène libre, ou encore quand on veut distinguer le chlore libre du chlore combiné.

On veut exprimer par là qu'un élément ou un groupe (un radical) quelconque, que l'on n'a jusqu'alors connu ou entrevu qu'à l'état de combinaison chimique, a été mis en liberté, a été isolé comme corps individuel, a été reconnu comme existant à l'état libre. Notre horizon a subi un élargissement essentiel à la suite du succès de l'isolement de ce radical, et de la possibilité de recherche qui en résulte. C'est dans ce sens que nous considérons, dans ce qui suit, les halogénoïdes comme radicaux libres, c'est-à-dire comme radicaux qui jusqu'alors n'avaient été connus qu'en combinaison avec des métaux, et ont été isolés dans ces dernières années. Sans aucun doute, l'existence et l'étude intensive des triarylméthyles, des diarylazotes, etc., ont-elles exercé une influence catalytique accélératrice sur la recherche dans le domaine inorganique. Toutefois l'existence de dissociations analogues à celles des hexaaryléthanes ($X_2 \rightleftharpoons 2\,X$), mais se manifestant peut-être à un degré beaucoup moindre, doit-elle encore y être vérifiée.

Il est possible de préparer effectivement à l'état libre, par électrolyse de leurs sels alcalins dans des solvants appropriés, les radicaux ou halogénoïdes suivants :

K^+X^- → X^- ($X = F, Cl, Br, I$) déchargés = X_2.

K^+OH^- → OH^- → $(OH)_2$

K^+SH^- → SH^- → $(SH)_2$

K^+CN^- → CN^- → $(CN)_2$

K^+SCN^- → SCN^- → $(SCN)_2$

K^+OCN^- → OCN^- → $(OCN)_2$

$K^+(SeCN)^-$ → $SeCN^-$ → $(SeCN)_2$

$K^+TeCN)^-$ → $TeCN^-$ → $(TeCN)_2$

$K^+NO_2^-$ → NO_2^- → $(NO_2)_2$

$K^+N_3^-$ → N_3^- → $(N_3)_2$

$K^+NH_2^-$ → NH_2^- → $(NH_2)_2$ (1)

$K^+(NHCH_3)^-$ → $NHCH_3^-$ → $(NHCH_3)_2$

$K^+(OCH_3)^-$ → OCH_3^- → $(OCH_3)_2$

$K^+[C(C_6H_5)_3]^-$ → $C(C_6H_5)_3^-$ (anion) → $[C(C_6H_5)_3]_2$

$K^+(C_2H_5)^-$ → $C_2H_5^-$ → $(C_2H_5)_2$ (2)

D'autres cas pourraient être fournis par les sels complexes, tels les cyanures complexes :

$$K_3^{+++}[Co(CN)_6]^{---} \rightarrow Co(CN)_6^{---} \rightarrow [Co(CN)_6]_n,$$

ou les ammoniacates stéréoisomères (cis et trans) de Werner, ou les sels optiquement actifs de Werner, peut-être les cations optiquement actifs

$$\left[\begin{matrix} Cl \\ NH_3 \end{matrix} Co\ en_2\right]^{++} X_2^{--}.$$

Ces cations peuvent-ils être isolés ? Sont-ils analogues aux métaux et optiquement actifs ?

---

(1) Comparer avec les combinaisons potassiques, de SCHLENK, telles que $(CH_3C_6H_5)_2NK$ et $(B_2)N-N(CH_3)_4$ (*Ber. d. chem. Ges.*, 50, 1917, p. 276, et 49, p. 603). Relativement à la nature chimique et la réactivité des combinaisons $K(NH_2)$ et $Na(NH_2)$ voir les recherches hautement intéressantes de Kankbin et Kraus. Sur les $N(alkyles)_3$ comme produits intermédiaires *voir* WIELAND (*Lieb. Ann*, 392, 1912, p. 127 et 142).

(2) *Voir* F. HEIN et collaborateurs (*Zeits. anorg. Chem.*, 141, 1924, p. 161). Des mesures de conductivité sur les alcalis alkyles dans les métaux alkyles, ainsi que la nature des produits qui se séparent à l'anode au cours de l'électrolyse, confirment l'hypothèse des anions C_6H_5, CH_3, etc. Par l'analyse au moyen des rayons canaux, Aston a pu montrer aussi l'existence de groupes tels que CH_3, CH_2, CH, OH et autres chargés positivement (cations).

Il serait peut-être aussi à vérifier si l'électrolyse des combinaisons $K^+ [C(Ar)_3]^-$ et $[(Ar)_3C]^+ X^-$ fournit les mêmes produits $[(Ar)_3C]_2$ ou $[(Ar)_3C]_2$ ou $(Ar)_3C$?

Comme propriétés chimiques caractéristiques des halogènes insistons sur les suivantes :

a. Affinité prononcée pour les métaux, ou combinaison directe avec eux avec formation de sels; les halogénures des métaux alcalins constituent des électrolytes binaires typiques, solubles dans l'eau, alors que les dérivés halogénés de l'argent, du plomb, du mercure (à l'état mercureux) sont des sels difficilement solubles. Ils sont donc des générateurs typiques d'anions, tels que Cl^-, Br^- et I^-.

b. Formation de combinaisons hydrogénées HX qui sont fortement dissociées dans l'eau :

$$HX \rightleftarrows H^+ + X^-.$$

c. Transformation hydrolytique avec l'eau :

$$X_2 + H_2O \rightleftarrows HX + HOX.$$

d. Combinaison réciproque, c'est-à-dire formation de combinaisons interhalogénées telles : Cl I, Cl_3 I, Br Cl, etc.

e. Formation de sels polyhalogénés et de sels halogénés complexes, par exemple : KI_3, $Cs\,Cl_2\,I$, $Cs\,I_3$, etc.; $K_2\,Pt\,Cl_6$, $K_2\,Hg\,I_4$, etc.

f. Transformation en anions oxygénés tels que : $Cl\,O^-$, $Cl\,O_2^-$, $Cl\,O_3^-$, $Cl\,O_4^-$.

g. Addition aux hydrocarbures non saturés, par exemple :

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2.$$

h. Préparation à partir des combinaisons hydrogénées HX, par oxydation ou électrolyse :

$$4HX + O_2 = 2H_2O + 2X_2$$

ou

$$2H^+X^- \rightarrow 2H^+ + 2X^- \rightarrow H_2 + X_2$$

ou

$$2X^- + 2(\text{anion})^- = X_2 + 2(\text{anion})^{--}$$

ou

$$Mn^{++}(Cl^-)_2 \rightarrow Mn^{++} + Cl_2^- \rightarrow Cl_2.$$

Les halogénoïdes sont, à l'état isolé, des corps instables subissant une polymérisation partielle en produits colorés, un disproportionnement partiel, et une décomposition, souvent déjà en un temps très court et à la température ordinaire. A ce point de vue ils ressemblent aux triarylméthyles, plus encore aux oxydes d'azote diarylés. Ils se distinguent des triarylméthyles au point de vue optique; alors que les hexaaryléthanes sont incolores, que les triarylméthyles libres sont colorés, que les cations des triarylméthyles libres sont également colorés, les halogénoïdes X_2 eux-mêmes, tout comme les anions X^-, sont incolores.

On peut considérer comme prototype d'halogénoïde (Browne) ou de pseudo-halogène (Birckenbach) le radical cyanogène CN ou le cyanogène libre $(CN)_2$, connu depuis les recherches de Gay-Lussac. Dans l'ensemble, le cyanogène possède toutes les propriétés chimiques essentielles des halogènes.

A l'halogénoïde cyanogène, connu depuis plus d'un siècle, nous pouvons rattacher le tétroxyde d'azote N_2O_4 ou NO_2, lequel montre nettement à certains points de vue, de façon moins accusée par d'autres propriétés, de l'analogie avec les halogènes. Étonnante est sa dissociation

$$(NO_2)_2 \rightleftharpoons 2NO_2,$$

laquelle est augmentée par élévation de la température ou diminution de la pression ou encore, en solution, par diminution de la concentration. L'hydrolyse par l'eau est analogue à celle du chlore :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl,$$
$$(NO_2)_2 + H_2O \rightleftharpoons H(NO_2) + HO(NO_2).$$

On en connaît des composés interhalogénés (tel NO_2Cl), des sels complexes (tel $K_3Co(NO_2)_6$, sel complexe de Werner), des produits d'addition avec des composés organiques, etc. On peut aussi signaler le radical hydroxyle HO, lequel peut être obtenu par électrolyse de façon analogue aux halogènes et halogénoïdes sous la forme dimère, en tant qu'hydroperoxyde, peut-être de dihydroxyle $(HO)_2$,

$$2K^+Cl^- \rightarrow 2K + Cl_2,$$
$$2K^+(CN^-) \rightarrow 2K + (CN)_2$$

et

$$2K^+(OH^-) \rightarrow 2K + (HO)_2.$$

On a pu mettre en évidence mainte analogie de l'hydroperoxyde $(HO)_2$ avec les halogènes.

Thiocyanogène. Sulfocyanogène (Rhodane) $= (SCN)_2$.

L'isolement du sulfocyanogène par Söderbäck en 1919 (*Lieb. Ann.*, 419, p. 217) constitue un moment important dans le développement de l'histoire des radicaux libres halogénoïdes. Après la longue période d'immobilité succédant à la découverte du cyanogène, la préparation du sulfocyanogène libre provoqua une recrudescence d'activité expérimentale en ce qui concerne ce radical, et par extension pour d'autres radicaux analogues. Ce fut la méthode de travail perfectionnée consistant d'une part dans l'emploi de solvants non aqueux, tels que l'éther, le sulfure de carbone, le chlorure d'éthyle, et l'utilisation de basses températures, d'autre part, qui a permis d'isoler ce radical négatif. Si l'isolement des triarylméthyles libres se réalise par l'arrachement des halogènes (brome ou chlore) par un métal (argent, bronze cuivrique, plomb) dans le benzène ou l'éther, c'est par un renversement de cette méthode, c'est-à-dire en enlevant le métal d'un sel insoluble d'argent ou de plomb en milieu éthéré, au moyen d'un halogène tel que le brome, que l'on opère ici :

$$2\,AgSCN\ (\text{insoluble}) + Br_2\ (\text{solvant}) \rightarrow (SCN)_2 + 2\,AgBr\ (\text{insoluble}).$$

Bjerrum et Kirschner (*Kgl. Dansk. Vidensk. Selsk.* [8], 1, 1918, p. 76) ont reconnu, par des méthodes électrométriques, que le sulfocyanogène est un halogénoïde instable venant se placer entre le brome et l'iode; une solution acidulée de sulfocyanure sodique réduit instantanément le brome et la solution incolore met l'iode de l'iodure de potassium en liberté. De même que les halogènes (le chlore, par exemple), le sulfocyanogène peut être obtenu en solution éthérée à partir de l'acide sulfocyanhydrique au moyen d'agents oxydants (Kauffmann et Kögler, *Ber. d. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 1553) :

$$4\,HSCN + MnO_2 = Mn(SCN)_2 + (SCN)_2 + 2\,H_2O.$$

On peut encore employer la réaction suivante en solution

éthérée (Kauffmann et Kögler, *loc. cit.*) :

$$Pb(CH_3COO)_4 + 4HSCN = Pb(SCN)_4 + 4CH_3COOH;$$
$$Pb(SCN)_4 = Pb(SCN)_2 + (SCN)_2.$$

On peut de même réaliser la préparation électrolytique, en solution alcoolique (Kerstein et Hoffmann, *Ber. d. chem. Ges.*, 57, 1924, p. 491) :

$$2Me^+(SCN)^- \rightarrow 2Me + (SCN)_2.$$

Dans ses réactions chimiques le sulfocyanogène libre ressemble aux halogènes libres (1), ainsi :

$$H_2S + (SCN)_2 = 2HSCN + S,$$
$$2KI + (SCN)_2 = 2KSCN + I_2,$$
$$2Na_2S_2O_3 + (SCN)_2 = 2NaSCN + Na_2S_4O_6,$$
$$H_2O + (SCN)_2 = HSCN + HOSCN,$$
$$HOSCN + Na_3AsO_3 = HSCN + Na_3AsO_4,$$
$$C_2H_4 + (SCN)_2 = C_2H_4(SCN)_2.$$

Sélénocyanogène $(SeCN)_2$. $M = 210{,}4$.

Par cryoscopie dans le benzène, on a trouvé $M = 198\text{-}203$ (Birckenbach et Kellermann).

Pour isoler le sélénocyanogène $(SeCN)_2$ on a utilisé :

1° L'électrolyse du sel KSeCN dans l'alcool méthylique (Birckenbach et Kellermann, *Ber. d. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 786).

2° La dissociation du sel de plomb en solution acétonique :

$$Pb(SeCN)_4 = Pb(SeCN)_2 + (SeCN)_2$$

(Kaufmann et Kögler, *ibid.*, 59, 1926, p. 178).

3° La réaction de déplacement

$$2Ag(SeCN) + I_2 \rightleftharpoons 2AgI + (SeCN)_2$$

---

(1) Kauffmann et Gartner, *Ber. d. chem Ges.*, 57, 1924, p. 928; *Ber. d. pharm. Ges.*, 33, 1923, p. 139. — Gutmann, *Z. analyt. Chem.*, 66, 1925, p. 224. — Au sujet de l'hydrolyse et de l'aminolyse, *voir* Lecher et collaborateurs, *Ber. d. chem. Ges.*, 56, 1923, p. 1105.

conduit à un équilibre (86 pour 100 d'iode se trouvant à l'état de Ag I).

L'hydrolyse du sélénocyanogène est représentée par l'équation :

$$2(SeCN)_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 3HSeCN + HCN.$$

Il semble aussi que la réaction avec l'iode soit de nature complexe :

$$2(SeCN)_2 + 12HOH + 10I_2 \rightarrow 4H_2SeO_3 + 4ICN + 16HI.$$

Oxycyanogène $(OCN)_2$.

Birckenbach et Kellermann (*Ber. d. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 786) ont appliqué l'électrolyse à l'obtention de l'oxycyanogène libre à partir du cyanate de potassium KOCN en solution dans l'alcool méthylique. Ils ont pu déceler dans la solution (à côté de formaldéhyde et de méthylallophanate) la formation d'un corps qui met en liberté l'iode de l'iodure de potassium et qui dissout aussi le cuivre, le zinc, le fer sans dégagement gazeux. Il semble en résulter qu'on se trouve en présence d'un corps analogue aux halogènes. Rappelons ici les recherches plus anciennes de Lidov (1912) qui a cru avoir préparé un « oxane » $(OCN)_2$ ou plutôt un α-oxane :

$$\begin{array}{l} N = C = O \\ | \\ N = C = O \end{array}$$

et un β-oxane :

$$\begin{array}{l} O - N = C \\ | \\ O - N = C \end{array}$$

Disulfure de l'acide azidodithiocarbonique

$$(SCSN_3)_2 \rightarrow \left[N \equiv N = N - \overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C} - S - \right]_2.$$

Ce radical analogue aux halogènes fut introduit dans la Chimie par Browne, Hoel, Smitt et Swezey (*J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2541) et obtenu par oxydation, en partie chimique et en partie électrochimique, de solutions aqueuses du sel potassique de l'acide azidodithiocarbonique $KSCSN_3$.

D'après sa préparation, le corps blanc cristallisé obtenu aurait la formule $(SCSN_3)_2$. Il est très instable, explosif et décomposable. Le sel mentionné se forme par la réaction

$$KN_3 + CS_2 = K.SCS.N_3,$$

le radical se dissocie autocatalytiquement en sulfocyanogène, soufre et azote. En solution alcaline, il subit une hydrolyse; avec l'ammoniac il donne le sel ammonique de l'acide et l'amide $NH_4SCS.N_3$ et $NH_2SCS\,N_3$ (Andrieth, *ibid.*, 49, 1927, p. 2129).

Radical de l'acide azothydrique $(N_3)_2 \rightarrow 3N_2$.

Les essais de Browne et Lundell (électrolyse du trinitrure de potassium KN_3 dans l'ammoniac liquide), de même que ceux de Birckenbach et Kellermann (*Chem. Z.*, I, 1926, p. 1395) pour arriver à isoler le radical libre de l'acide azothydrique sont restés sans résultats (il y a décomposition en azote).

Tellurocyanogène $(TeCN)_x$?

Birckenbach et Kellermann (*Ber. d. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 786) ont essayé, par les mêmes méthodes que celles signalées pour $(SeCN)_2$, de préparer le tellurocyanogène, mais les conditions se trouvèrent être moins favorables.

Polyhalogénides et interhalogénides.

Pour illustrer l'analogie de combinaison des halogènes typiques et des pseudo-halogènes ou halogénoïdes, on peut rappeler les quelques combinaisons suivantes :

CsX_3 : (CsI), CsI_3, $CsBr_2I$, $CsBrClI$, $CsCl_2I$, $CsBr_3$, $CsClBr_2$, $CsCl_2Br$, $Cs(CN)I_2$;

en outre

$K(SeCN)I_2$, $K(SeCN)_2I$, $K(SeCN)_2$ [1]

$KSCN(SCN)_2$, $NH_4(SCN)_3$ [2];

---

[1] Birckenbach et Kellermann, *ibid.*, 58, 1925, p. 2379.

[2] Kerstein et Hoffmann, *ibid.*, 57, 1924, p. 491.

et encore

$$(ICl),\quad ICl_3;$$
$$Cl(N_3),\quad Br(N_3),\quad I(N_3);$$
$$CN\,Cl,\quad CN\,Br,\quad CNI;$$
$$SCN\,Cl,\quad [(SCN)Cl]_6\ (\textit{voir}\ \text{plus loin});$$
$$(SCS.N_3)Cl\ (^1).$$

Interhalogénoïdes

$$CN.(N_3),\quad CN.SCN,\quad CNSeCN,\quad CN.(SCS.N_3)\ (^2).$$

Halogènes et halogénoïdes au point de vue de la substitution des composés organiques.

Les recherches de Söderbäck (*Ann.*, 419, 1919, p. 217; 443, 1925, p. 142), de Kauffmann et Œhring (*Ber. d. chem. Ges.*, 59, 1926, p. 187) et de Challenger et collaborateurs (*Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1039) ont démontré que le thiocyanogène donne, ainsi que les halogènes avec les amines aromatiques et les phénols, des dérivés substitués du thiocyanogène tels que

$$C_6H_5NH_2 + (SCN)_2 = C_6H_4\begin{cases}SCN\ (4)\\NH_2\ (1)\end{cases} + HSCN$$

(Kaufmann et Œhring);

de même que

$$C_6H_5NH_2 + Br_2 = C_6H_4BrNH_2 + HBr.$$

Fr. Challenger (*Chem. Soc.*, 1926, p. 1648) a montré la formation de combinaisons sélénocyanées en faisant réagir le triséléniure de cyanogène sur les amines aromatiques :

$$C_6H_5NH_2 + Se_3(CN)_2 = C_6H_4\begin{cases}SeCN\\NH_2\end{cases} + HSeCN + Se;$$

le même auteur parvint à réaliser des substitutions avec le tellurocyanogène

$$Bi(C_6H_5)_3 + Te(CN)_2 = C_6H_5TeCN + Bi(C_6H_5)_2CN.$$

Se rattachant aux halogénoïdes, signalons encore les corps suivants qui ont le caractère de radicaux.

---

(1) Browne et Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2759.

(2) Browne et Andrieth, 1927.

Tétroxyde de chlore $(ClO_4)_2$.

Il peut se préparer en solution éthérée suivant l'équation

$$2AgClO_4 + I_2 = 2AgI + (ClO_4)_2.$$

Gomberg (*J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 398), qui a isolé ce radical, détermina aussi par ébullioscopie, dans l'éther, son poids moléculaire, lequel correspond probablement, comme pour $(AgClO_4)_2$, à un dimère. De même Gomberg (*loc. cit.*) a rendu probable l'existence du tétroxyde d'iode $(IO_4)_x$.

Se rattachant à ce qui précède, mentionnons aussi les anhydrides de superacides dont l'existence a été envisagée :

SO_4 (Traube), S_2O_7 et UO_4.

Remarques concernant les poids moléculaires des halogénoïdes dimères ou partiellement dissociés.

Söderbäck établit un parallèle entre les triarylméthyles $(Ar)_3C$ et le sulfocyanogène, en admettant pour eux la même équation de dissociation

$$(Ar)_3C.C(Ar)_3 \rightleftharpoons 2 - C(Ar)_3.$$
$$NCS - SCN \rightleftharpoons 2 - SCN.$$

Cette manière de voir fut rejetée par Lecher et Goebel (*Ber. d. chem. Ges.*, 54, 1921, p. 2223), lesquels ont déduit de leurs déterminations indirectes de poids moléculaires la conclusion que le sulfocyanogène est dimère $(SCN)_2$ dans le bromoforme. La transformation suivante fut utilisée :

$$Br_2 + \underset{\text{insoluble}}{Pb(SCN)_2} \rightarrow \underset{\text{insoluble}}{PbBr_2} + (SCN)_2.$$

Comme la proportion moléculaire de brome ajoutée correspond à celle de sulfocyanogène formé, la dépression initiale du point de fusion due à une quantité donnée de brome ne se modifie pas par addition ultérieure de sulfocyanure de plomb insoluble, ni par la réaction. Dans le cas où une scission en sulfocyanogène libre SCN aurait lieu, une dépression plus forte du point de fusion

devrait se manifester. On pourrait imaginer toutefois une modification plus ou moins importante de l'équation donnée plus haut, dans laquelle une dissociation en sulfocyanogène libre serait masquée par adsorption de ce dernier par le précipité solide, ou encore par une fixation du sulfocyanogène naissant avec formation de combinaisons tétravalentes du plomb.

Ajoutons que cette conclusion de non-dissociation, si elle n'est pas vérifiée par des mesures dans différents solvants, ne constitue pas une indication d'ordre général; elle n'est valable tout au plus que pour l'unique dissolvant employé.

Relativement au choix du bromoforme comme solvant, il y a lieu d'attirer l'attention sur les faits suivants. Le soi-disant tétroxyde d'azote N_2O_4 se dissocie comme on sait d'après l'équation

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2.$$

Par cryoscopie dans l'acide acétique glacial, Ramsay (1889) a trouvé un poids moléculaire de 90 à 95,9 (théorie pour $N_2O_4 = 92$). Par contre, Cundall (1895) a trouvé par colorimétrie :

	Dissociation (pour 100) dans			
	l'acide acétique.	le bromoforme.	CCl_4.	CS_2.
A 10°.....	2,3	5	9,9	12,2
A 20°.....	4,6	11	17,5	22,5

La nature du dissolvant, la concentration de la solution et la température d'expérience ont donc ici une influence très nette sur le degré de dissociation. Ces mêmes facteurs sont aussi à prendre en considération dans la dissociation des triarylméthyles, et le fait de ne pas l'avoir reconnu au début a permis d'aboutir à des conclusions tout à fait fausses; ainsi pour le *triphénylméthyle*

$$[(C_6H_5)_3C] = 486,2,$$

on a trouvé :

Dans C_6H_6, par cryoscopie, $M = 492$ (Gomberg); par ébullioscopie, $M > 425$ (Schmidlin); 383 (Schlenk).

Dans $C_{10}H_8$, par cryoscopie, $M = 384$-427 (pour $p = 1,1$ à 5,89; Gomberg).

Une dissociation allant jusqu'à 27 pour 100 fut ainsi constatée, là où d'abord il semblait qu'il n'y en eût aucune.

Il paraît donc évident qu'une étude plus étendue s'impose aussi dans le cas du sulfocyanogène.

Le radical homologue, le *sélénocyanogène* $(SeCN)_2$, fournit un argument en faveur de cette tendance à dissociation en radicaux libres :

$$(SeCN)_2 \rightleftharpoons 2SeCN.$$

Birckenbach et Kellermann (*Ber. d. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 788) en ont décelé, par cryoscopie dans le benzène, la forme bimoléculaire ($M = 105{,}22 \times 2$); ils signalent toutefois que les solutions diluées montrent une dissociation nette; en solution acétique on a trouvé M voisin de 170, mais il semble qu'il y ait eu ici une transformation.

L'exemple du chlorure de sulfocyanogène montre jusqu'à quel point de telles déterminations peuvent donner lieu à des erreurs lorsqu'on n'utilise qu'un solvant unique et quelques concentrations.

H. P. Kauffmann et Liepe (*Ber. d. chem. Ges.*, 57, 1924, p. 923) ont tiré de leur mesure dans le chloroforme la conclusion que ce corps serait monomère : NCS Cl; ils ont trouvé $M = 108$ (théorie $M = 93$). Lecher et Joseph (*Ber. d. chem. Ges.*, 59, 1926, p. 2603), par contre, ont opéré dans le chloroforme à plusieurs concentrations et trouvèrent $M = 574$-619, ce qui correspond au moins à un chlorure hexamoléculaire $(NCS\,Cl)_6$; dans le benzène il a accusé $M = 553$.

D'une façon générale on peut appliquer à ces « halogénoïdes » les interprétations qui interviennent dans le cas du radical

$$(NO_2)_2 \rightleftharpoons 2NO_2.$$

Dans une première phase apparaît par électrolyse le radical (NO_2)

$$K^+(NO_2)^- \rightarrow NO_2^- \text{ ou, après décharge, } NO_2,$$

lequel tend ensuite vers l'équilibre

$$2NO_2 \rightleftharpoons (NO_2)_2.$$

D'après les conditions d'expérience (solvant, concentration, température) l'équilibre se déplace de façon à faire prévaloir soit la concentration du radical libre NO_2, soit celle de son dimère.

On peut, par analogie, considérer comme vraisemblable que les halogénoïdes, dans des conditions appropriées à leur nature, seraient susceptibles comme les triarylméthyles, de donner lieu à une dissociation en radicaux libres monomères, et cela dans une proportion plus ou moins grande.

Électro-affinités comparées des halogénoïdes et des halogènes.

Les électro-affinités des pseudo-halogènes (halogénoïdes) et des halogènes ont été déterminées par des mesures directes des tensions de décomposition, en solution aqueuse ou dans l'alcool éthylique à partir des sels de potassium (Birckenbach et Kellermann, *Ber. d. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 786 et 2377). Elles ont aussi été confirmées par réaction chimique [*voir* : 1° stabilité des sels du plomb tétravalent (Kauffmann et Kögler, *ibid.*, 59, 1926, p. 184); 2° caractères des dihalogénures de bismuthines tertiaires (Challenger et collaborateurs, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1650)]. On a ainsi trouvé pour les tensions de décomposition (et électro-affinités) la série suivante :

$$\mathrm{TeCN} - \mathrm{SeCN} - \mathrm{ClO_4}? - \mathrm{I} - \mathrm{SCN} - \mathrm{CN} - \mathrm{Br} - \mathrm{N_3} - \mathrm{Cl}$$
$$- \mathrm{OCN}\,(\text{cyanate}) - \mathrm{CNO}\,(\text{acide fulminique}) - \mathrm{F}.$$

Chimiquement parlant, la stabilité des sels de plomb tétravalent PbX_4 augmente de gauche à droite (Kauffmann et Kögler) ou encore le caractère électropositif est relativement le plus grand pour les radicaux qui se trouvent à gauche dans la série, le plus petit pour la droite de la série. Le radical ClO_4 y a été introduit sous réserve; le radical $CS\,C.N_2$ devrait peut-être se placer à droite de l'iode. A l'extrémité gauche de la série viendraient se placer les radicaux libres du carbone, de l'étain et de l'azote à caractère amphotère.

CHAPITRE II.

RADICAUX ANALOGUES AUX MÉTAUX, PSEUDO-MÉTAUX (GÉNÉRATEURS DE BASES, GÉNÉRATEURS DE CATIONS).

Parmi les caractères chimiques propres aux métaux alcalins on peut signaler :

a. Tendance à la formation de cations (perte relativement facile d'un ou de plusieurs électrons), formation de combinaisons hétéropolaires;

b. Déplacement réciproque et remplacement dans les sels;

c. Solubilité réciproque et combinaisons (alliages, métallides) analogues aux amalgames de sodium, etc.;

d. Combinaison relativement facile avec l'oxygène (formation de peroxydes) et le soufre (formation de sulfures);

e. Forte tendance à la combinaison avec les halogènes (sels hétéropolaires typiques);

f. Formation d'hydroxydes basiques par décomposition de l'eau, avec dégagement d'hydrogène

$$2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2;$$

g. Formation de sels halogénés avec les acides halogénés, avec dégagement d'hydrogène

$$2\,Na + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2;$$

h. Formation de combinaisons hydrogénées hétéropolaires (hydrures) et de combinaisons organo-métalliques : LiH, $NaCH_3$, etc.;

i. Formation de composés colorés avec des substances organiques renfermant le groupe CO [réaction de Schlenk des métaux alcalins K, Na, Li (Ca, Mg) avec les cétones].

A. — Radicaux ammoniums (1) :

$$NH_4,\quad N(CH_3)H_3,\quad \ldots,\quad N(CH_3)_4,\quad \ldots,\quad N(R)_4.$$

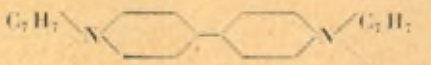
(Palmaer 1901; Mc Coy et Moore, 1909 et années suivantes; Kraus, 1913; Schlubach, 1920).

Ils ont été obtenus par électrolyse des sels halogénés : 1° dans l'ammoniac liquide à — 33°,5 ou à — 78° en tant que solutions bleues (analogues à celles des métaux alcalins) ou 2° en solution

(1) Si un radical ammonium asymétrique, optiquement actif (R^1, R^2, R^3, R^4) N était isolé par ce procédé, serait-il encore en tant que radical libre (non saturé) stable et optiquement actif ? La solution de ce problème est d'importance pour la représentation stéréochimique de l'atome d'azote.

alcoolique ou éthérée avec des électrodes de mercure sous forme d'amalgames d'un blanc d'argent.

Pour le dibenzyldipyridinium



(*voir* Weitz et König, 1922 et années suivantes).

Les radicaux de tétraalkylammonium [tels $N(CH_3)_4$, de Mc Coy et Moore, ou encore $N(C_2H_5)_4$ de Schlubach] ont permis de réaliser la majeure partie des réactions signalées plus haut pour les métaux. L'amalgame de $N(CH_3)_4$ précipite instantanément les métaux dans les sels de cuivre et de zinc (comparer *b* et *c*).

On paraît jusqu'ici avoir attaché moins d'importance à la combinaison métallique $N(R_4)$ Na ou K. De même (comparer *h*), la question de la formation et des conditions d'existence des combinaisons des radicaux $N(R_4)$ avec l'hydrogène et les alkyles, c'est-à-dire de $[N(R)_4]H$ et de $[N(R)_4]R$ n'est pas résolue de façon décisive.

Schlubach a montré par contre (1923) l'analogie avec les métaux alcalins en ce qui concerne les réactions mentionnées en (*i*).

B. — **Radicaux phosphoniums** : $P(R)_4$.

C. — **Radicaux arsoniums** : $As(R)_4$.

D. — **Radicaux sulfoniums** : $S(R)_3$.

(Schlubach, 1923 ; par électrolyse des iodures dans l'ammoniac à $-75°$.)

Si l'on considère que les métaux alcalins élémentaires d'une part, les radicaux ammoniums et autres radicaux analogues d'autre part, présentent la double analogie de la coloration bleue de leurs solutions dans l'ammoniac liquide et de la formation d'amalgames d'un blanc d'argent; si l'on admet aussi que les métaux alcalins (K et Na) aussi bien à l'état de vapeur que dans l'ammoniac liquide ou dans le mercure, se trouvent sous la forme atomique, on peut admettre également la possibilité de l'existence des radicaux ammoniums sous la forme

monomoléculaire, c'est-à-dire sous la forme de radicaux libres tels que $N(R)_4$.

La formation d'amalgame aurait lieu dans ce cas comme suit :

$$2N(R)_4X \rightleftharpoons 2N(R)_4^+ + 2X^- \xrightarrow[Hg]{} 2N(R)_4Hg - X_2.$$

Cet amalgame réagissant avec l'eau comme l'amalgame de sodium :

$$2N(R)_4Hg + 2HOH = 2N(R)_4OH + H_2 + [Hg]$$
$$= 2N(R)_4^+ + 2OH^- + H_2 + [Hg].$$

E. — **Étains trialkyles et triaryles** :

$Sn(CH_3)_3$, $Sn(C_2H_5)_3$, $Sn(C_6H_5)_3$.

L'*hexaéthyldistannane* $[Sn(C_2H_5)_3]_2$ a été reconnu comme dissocié à concurrence de 75 pour 100 en solution éthérée diluée (Rügheimer, *Lieb. Ann.*, 364, 1909, p. 51 ; *voir* Walden, *Chemie der freien Radicale*, 1924, p. 246, 250, 341).

L'*hexaphényldistannane* $[Sn(C_6H_5)_3]_2$ a accusé en solution benzénique diluée un poids moléculaire égal à la moitié (Boeseken et Rutgers, *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas*, 42, 1923, p. 1017).

L'*hexaméthyldistannane* $[Sn(CH_3)_3]_2$ a été examiné par Ch. A. Kraus et Sessions (*J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2361 ; *voir* aussi, 46, 1924, p. 2199) à la température d'ébullition de sa solution benzénique diluée ; ils ont constaté qu'il était monomère, et l'ont étudié d'une façon approfondie.

La préparation de l'*étain triméthyle* $Sn(CH_3)_3$ (éb. 182° sous 756^{mm}), d'après la réaction

$$(CH_3)_3SnBr + Na \rightarrow NaBr + (CH_3)_3Sn$$

rappelle la réaction de déplacement dans l'ammoniac :

$$N(C_2H_5)_4Br + Na = NaBr + N(C_2H_5)_4$$

ou celle des métaux alcalins facilement volatils :

$$2CsBr + Ca = CaBr_2 + 2Cs.$$

Dans l'ammoniac liquide, l'étain triméthyle donne avec le sodium la combinaison $(CH_3)_3\,Sn\,Na$, laquelle est conductrice de l'électricité; à l'air il fixe de l'oxygène avec formation de l'oxyde $[(CH_3)_3\,Sn]_2\,O$; avec le soufre, en solution benzénique, il y a production de $[(CH_3)_3\,Sn]_2\,S$; avec les halogènes il se forme $(CH_3)_3\,Sn\,Cl$ (Br, etc). Ces combinaisons halogénées sont, à l'état de solvates, de bons électrolytes (*voir* aussi Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2199); à l'état fondu elles ne sont pas conductrices.

F. — **Plombs trialkyles et tryaryles**:

$Pb(C_6H_{11})_3$, $Pb(C_6H_5)_3$, $Pb(C_7H_7)_3$ et $Pb(C_8H_9)_3$.

Il a été démontré par cryoscopie par E. Kraus que le plomb tricyclohexyle $Pb(C_6H_{11})_3$, le plomb triphényle $Pb(C_6H_5)_3$, le plomb tritolyle $Pb(C_7H_7)_3$, et le plomb *p*-trixylyle $Pb(C_8H_9)_3$ existent en solution benzénique diluée. Une solution d'iode, en présence d'eau, donne les sels iodés $(Ar)_3\,Pb\,I$; par contre, le passage d'un courant d'air dans la solution benzénique des plombs triaryles ne paraît pas produire de changement (E. Kraus et Reissans, *Ber. d. chem. Ges.*, 54, 1921, p. 2060; 55, 1922, p. 902 et 888).

Le *plomb triéthyle* ou *plomb hexaéthyle*

$$[Pb(C_2H_5)_3]_2 \rightleftarrows 2Pb(C_2H_5)_3$$

peut aussi être obtenu par électrolyse en solution alcoolique suivant l'équation

$$2Pb(C_2H_5)_3OH = 2Pb(C_2H_5)_3^{+} - 2OH^{-};$$

le produit huileux $[Pb(C_2H_5)_3]_2$ donne en solution benzénique diluée $Pb(C_2H_5)_3$ (Midgley jr, Hochwalt et Calingaert, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 1821).

G. — **Chrome tétraphényle** : $(C_6H_5)_4Cr$ ou $[(C_6H_5)_4Cr]_n$.

Fr. Hein et Eissner (*Ber. d. chem. Ges.*, 59, 1926, p. 362) ont obtenu ce radical par électrolyse de l'iodure de chrome tétraphényle $[(C_6H_5)_4Cr]^{+}\,I^{-}$ dans l'ammoniac liquide, sous forme

de combinaison rouge cuivre insoluble dans ce solvant. Le caractère métallique de ce radical est aussi établi par le fait, qu'au contact de l'eau il se transforme presque instantanément en une base forte : l'hydroxyde de chrome tétraphényle

$$(C_6H_5)_3Cr + HOH \rightarrow (C_6H_5)_3CrOH - H.$$

Un dégagement d'hydrogène n'a cependant pas été constaté. Peut-être y a-t-il addition d'hydrogène ? (Cr hexavalent ou séparation de C_6H_5H!) (P. W.).

H. — **Mercures alkyles** : $HgCH_3$, HgC_2H_5 ou HgC_3H_7.

Ces substances sont analogues aux métaux, elles ont l'éclat métallique sous forme compacte (Kraus, *Trans. Am. Electroch. Soc.*, 45, 1924, p. 379; *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2196). Sels halogénés $(CH_3Hg)Cl$, $(C_2H_5Hg)Cl$; *voir* Kraus (*J. Am. Chem. Soc.*, 35, p. 1732). (Concernant l'emploi des mercures alkyles et aryles asymétriques pour la détermination du degré d'électronégativité des radicaux organiques, *voir* Kharash et Marker, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 3130.)

I. — **Arsenic. Tétraphénylcacodyle** : $(C_6H_5)_2As - As(C_6H_5)_2$.

Il donne des solutions incolores restant telles par chauffage et accusant par ébullioscopie dans le benzène le poids moléculaire de la forme dimère (Schlenk et Racky, *Lieb. Ann.*, 394, 1912, p. 216).

Malgré cela la combinaison fixe facilement de l'oxygène et se combine avec l'iode, montrant ainsi un caractère non saturé analogue aux métaux aryles précédents sous forme de radicaux (*voir* aussi Borgstrom et Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 2915). Peut-être l'introduction de radicaux appropriés (α-naphtyle, α-biphényle, etc.) conduirait-elle, comme pour les triarylméthyles, à une dissociation plus accusée en déplacant l'équilibre dans le sens :

$$(Ar)_2As - As(Ar)_2 \rightarrow 2As(Ar)_2.$$

K. — Triarylméthyles : $(Ar)_3C.$

Les propriétés métalliques des triarylméthyles libres sont accusées également par les réactions chimiques suivantes :

1° La grande tendance à se combiner avec l'oxygène atmosphérique en formant des peroxydes $(R)_3C-O-O-C(R)_3$ (Gomberg, 1900).

De même que les métaux alcalins montrent plusieurs stades d'oxydation en donnant suivant les conditions expérimentales différentes formes d'oxydes (Me_2O, Me_2O_2, Me_2O_3, etc.), il ne paraît pas exclu que des faits analogues puissent être rencontrés chez les triarylméthyles libres de basicité variable.

2° La tendance à la combinaison avec les halogènes libres, principalement avec l'iode, avec formation d'iodures :

$$2(Ar)_3C - I_2 \rightleftarrows 2(Ar)_3CI$$

[partiellement réversible (Gomberg)]. Ces bromures $(Ar)_3CBr$ et iodures $(Ar)_3CI$ sont, en solution dans l'anhydride sulfureux, de bons électrolytes, c'est-à-dire des « sels de carbonium » ayant une conductivité analogue à celle de sels typiques tels que IK (Walden, 1903).

3° Addition de ces sels halogénés $[(Ar)_3CX]$ à d'autres dérivés halogénés, tels $SnCl_4$, HgX_2, etc., avec formation de combinaisons colorées moléculaires ou complexes.

4° Combinaison avec le soufre avec formation des polysulfures (Schlenk)

$$(Ar)_3C + S_x \rightarrow (Ar)_3CS_x.$$

5° Combinaison avec le sodium (Schlenk)

$$(Ar)_3C + Na = (Ar)_3CNa.$$

On peut aussi réaliser dans l'ammoniac liquide la réaction suivante qui donne une solution rouge due à la formation d' « alliages colorés » :

$$(C_6H_5)_3CCl + 2Na = NaCl + (C_6H_5)_3CNa \quad \text{(Kraus; 1923)},$$

de même dans l'action de l'amalgame du sodium sur les chlorures

d'alkylpyridinium, une formation de radicaux libres colorés est à envisager (E. Weitz et König, 1922 et années suivantes).

6° Ainsi que certains métaux qui se combinent avec NO ou NO_2, $(Ar)_3C$ donne des combinaisons $(Ar)_3CNO$ et $(Ar)_3CNO_2$ (Schlenk).

Relativement au caractère électrochimique des triarylméthyles $(Ar)_3C$ en tant que pseudo-métaux, signalons ce qui suit :

La faculté des triarylméthyles de former avec les halogènes et les radicaux acides des sels typiques et des électrolytes bons conducteurs est connue depuis longtemps (Walden, Gomberg, 1903 et années suivantes).

$$(Ar)_3CX \rightarrow (Ar)_3C^+X^- \rightarrow (Ar)_3C^+ + X^-.$$

La séparation électrolytique du cation $(Ar)_3C^+$ est réalisable sans difficulté à partir des solutions jaunes des sels halogénés dans l'anhydride sulfureux (Schlenk et collaborateurs). Le caractère « basique » (électropositif) des radicaux dépend de la nature des groupes aryles, et l'introduction de groupes méthoxyles dans les radicaux aryles augmente cette basicité. S'il y a plus de trois groupes méthoxyles dans la molécule, comme c'est le cas dans le chlorure de 2, 4, 2', 4'-tétraméthoxytriphénylméthyle

$$[(CH_3O)_2C_6H_3]_2C_6H_3CCl,$$

il en résulte un chlorure qui est déjà fortement coloré (bronzé à éclat métallique) à l'état solide et qui est probablement constitué par un réseau d'ions; en solution aqueuse il n'est que faiblement hydrolysé (H. Lund, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 1346).

Lund a pu déterminer pour de nombreux sels de triarylméthyle méthoxylés (sulfates, chlorures) la constante d'hydrolyse par potentiométrie et par spectrométrie. Comme les carbinols libres sont incolores, on peut les employer comme indicateurs; ils sont colorés en solution acide et incolores en solution alcaline (Kolthoff, *loc. cit.*, 49, 1927, p. 1218) :

$$\underset{\text{coloré}}{(Ar)_3C^+.X^-} + K^+OH^- \rightarrow \underset{\text{incolore}}{(Ar)_3COH} + K^+X^-,$$

ou bien

$$\underset{\text{incolore}}{(Ar)_3COH} + H^+X^- \rightleftharpoons \underset{\text{coloré}}{(Ar_3)C^+X^-} + H_2O.$$

J.-B. Conant, Small et Taylor (*J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 1959) ont montré expérimentalement qu'un mélange du radical libre $(Ar)_3C$ et du sel coloré correspondant $(Ar)_3C^+X^-$ possède un potentiel déterminé, propriété tout à fait analogue à celle des métaux; ils ont à cette fin déterminé la force électromotrice de la cellule suivante :

$\overset{+}{Pt}$	$C_6Cl_4O_2$	solvant	solvant	$(C_6H_5)_2C$	$\bar{Pt}$
	$C_6Cl_4(OH)_2$ saturé	H_2SO_4	H_2SO_4	$[(C_6H_5)_2C]SO_4H$	

Conant (*loc. cit.*, 1920, *voir* aussi *loc. cit.*, 45, 1923, p. 2466) a encore signalé une autre propriété analogue à celle des sels métalliques chez les sels de triarylméthyle, en montrant que l'on peut en précipiter les radicaux libres par un agent réducteur (dont le potentiel d'oxydation et de réduction est inférieur à une certaine valeur) par l'emploi de chlorure vanadeux, VCl_2 par exemple (1).

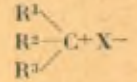
Série des électro-affinités de ces radicaux pseudo-métalliques.

Pour évaluer les électro-affinités, nous nous servirons des valeurs des conductivités λ des hydroxydes ROH; plus grandes seront les valeurs de λ mesurées dans l'eau à la même dilution v, et à la même température, plus grande sera la formation d'ions et la tendance à libérer un électron :

$$ROH \rightleftarrows R^+ + OH^-.$$

---

(1) Il serait intéressant de transformer de cette façon un sel asymétrique optiquement actif



en radical libre $(R^1R^2R^3)C$ et de vérifier l'activité de ce dernier.

Solvant : eau, $t = 25°$, $v = 64$.

Bases fortes analogues aux alcalis. I.	>	Bases moyennes. II.	>	Bases faibles III.	>	Bases excess. faibles. IV.
$N(CH_3)_4OH$, $\lambda = 226$ (Bredig) $P(CH_3)_4OH$, $\lambda = 222$ » $As(CH_3)_4OH$, $\lambda = 217$ » $Sb(CH_3)_4OH$, $\lambda = 181$ » $S(C_2H_5)_3OH$, $\lambda = 220$ (Ostwald) $Cr(C_6H_5)_3OH$, $\lambda = 212$ (Hein) $Cr(C_6H_5)_4OH$, forte » $Te(CH_3)_3OH$, $\lambda = 216$ (Bredig)	>	$Tl(C_2H_5)_2OH$, $\lambda = 150,0$	>	$Pb(C_2H_5)_3OH$, $\lambda = 8,1$ $Hg(C_2H_5)OH$, $\lambda = 1,2$ $Sn(C_2H_5)_3OH$, $\lambda = 0,45$	>	$C(C_6H_5)_3OH$, $\lambda \geq 0$.

(Hantzsch, *Z. anorg. Ch.*, **145**, 1925, p. 96.)

Par rapport au groupe hydroxyle, le caractère positif augmente donc de droite à gauche (ou encore, l'affinité pour les électrons diminue-t-elle de droite à gauche). Les groupes III et IV sont des hydroxydes amphotères typiques et le caractère électronégatif des radicaux augmente comme suit :

$$Pb(C_2H_5)_3 < Hg(C_2H_5) < Sn(C_2H_5)_3 < C(C_6H_5)_3.$$

Faisons encore remarquer que plusieurs de ces radicaux n'ont pas encore été obtenus jusqu'ici à l'état libre.

CHAPITRE III.

RADICAUX SALINS.

Il est permis d'attirer l'attention sur quelques substances minérales qui, au point de vue de la valence, sont non saturées, formant des sels sous-valents, et étant isolables, existent donc à l'état libre. De même que les radicaux organiques libres, elles sont instables ou peu stables et très réactionnelles.

A. — SELS SOUS-VALENTS.

Métaux alcalins. — Rappelons d'abord les observations remontant à Davy ainsi qu'à Bunsen et Kirchhoff (*Pogg. Ann.*, 113, 1861, p. 364) d'après lesquelles l'électrolyse des chlorures de K, Rb et Cs en fusion donne au pôle négatif une masse liquide transparente bleue avec formation de « sous-chlorures » (M_2X).

Hydronitrites alcalins (tels que Na_2NO_2, obtenus à partir de $NaNO_2 + Na$) (Zintl et Kohn, *Ber. d. chem. Ges.*, 61, 1928, p. 189). — Ces corps réagissent avec une violence extrême avec l'oxygène, l'iode et l'oxyde d'azote.

Sous-fluorure d'argent : Ag_2F [*voir* Wolher (*Z. anorg. Ch.*, 78, 1912, p. 239); A. Hettich (*loc. cit.*, 167, 1927, p. 67, 75;

170, 1928, p. 107); *voir* aussi Brody et Millner (*ibid.*, 168, 1928, p. 349).

Métaux alcalino-terreux et sous-haloïdes : $M^{II}X$.

(Réaction : $M^{(II)}X_2 - M^{(II)} \rightleftarrows 2MX$.)

Ca Cl [ou Ca_2Cl_2 ou $(Ca\,Cl)_x$] et Sr Cl : Borchers et Stockem (*Z. f. électroch.*, 8, 1902, p. 757, 938); Ruff et Plato (*Ber. d. chem. Ges.*, 35, 1902, p. 3612).

Ca F, Ca Cl, Ca I : Wöhler et Rodewald (*Z. anorg. Chem.*, 61, 1909, p. 54).

Ba F et Ba Cl : Guntz (*Comptes rendus*, 136, 1903, p. 749).

Mg I : Gomberg et Bachmann (*J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 236).

Mentionnons que d'après la nature des spectres obtenus dans la flamme d'un bunsen, Mulliken (*Phys. Rev.*, 26, 1925, p. 1561) a conclu à l'existence de sels halogénés des alcalino-terreux de forme $M^{(II)}X$.

Signalons encore ce qui suit :

1° D'après des mesures de conductivité et de nombres de transport, en solution aqueuse et non aqueuse, on peut conclure que dans ces solutions existent des ions de transition tels que Li_2Cl^+ ou $(Ag_2NO_3)^+$ ou $(Mg\,Cl)^+$ ou $(Ba\,X)^+$.

2° Les grandeurs moléculaires des sous-haloïdes n'ont pas encore été déterminées jusqu'à présent, la preuve de l'existence de la formule monomère simple $M^{II}X$ n'est donc pas encore fournie.

3° Si l'on considère les sous-haloïdes des métaux alcalino-terreux par exemple, comme sels typiques possédant un réseau d'ions, la question de leur grandeur moléculaire à l'état solide ou fondu n'a pas de signification spéciale, si l'on admet leur dissociation totale.

Sels métalliques à valence anormale.

Nickel et cobalt monovalents : Bellucci et Corelli, Cyanure de nickel [1] et de potassium (*Z. anorg. Chem.*, 86, 1914, p. 88); Grube (*Z. angew. Chem.*, 39, 1926, p. 32) : Cyanure de cobalt [1] et de potassium; Manchot et Gall (*Ber. d. Chem. Ges.*, 59, 1926,

p. 1060) : Cyanure de nickel [1] + Co (*ibid.*, 59, 1926, p. 412, 2445) : Cobalt [1] + NO + hyposulfite.

Fer monovalent : Manchot et Linckh (*ibid.*, 59, 1926, p. 412, 1059), combinaisons du sulfure de fer avec l'oxyde azotique.

Manganèse monovalent : Manchot et Gall (*ibid.*, 60, 1927, p. 191, 2175, 2318); Cyanure de manganèse [1] et de potassium et Grube et Brause (*ibid.*, 60, 1927, p. 273) [1].

Chrome monovalent (évent : Cr Cl) : Hein, Reschke et Pintus (*ibid.*, 60, 1927, p. 749).

Ruthénium monovalent par réduction des chlorures

$$Ru^{III} \rightarrow Ru^{II} \rightarrow Ru^{I} :$$

Remy et Wagner (*Ber. d. chem. Ges.*, 60, 1927, p. 493; 61, 1928, p. 151) et Zintl et Zaimis (*ibid.*, 1927, p. 842); confronter avec Gall et Lehmann (*ibid.*, 60, 1927, p. 2491), voir aussi Howe (*J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2381).

Plomb monovalent (sous-iodure de plomb Pb I, à partir de sous-oxyde de plomb et d'iodure de méthyle) : Denham (*Chem. Soc.*, 111, 1917, p. 29).

B. — SELS MÉTALLIQUES SUPRAVALENTS (SURSATURÉS).

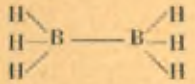
Argent bivalent : par exemple $Ag^{II}O$, ou $Ag^{II}(NO_3)_2$, $4C_5H_5N$ (Barbieri, *Ber. d. chem. Ges.*, 60, 1927, p. 2424 et 2427).

Bore tétra et pentavalent : Hermans et Bœseken (*Chem. Zentralbl.*, 3, 1923, p. 1340 et 1341), Bœseken (*Rec. Trav. chim.*, 45, 1926, p. 151); Wahl (*Zeits. anorg. Chem.*, 146, 1925, p. 201).

Bore triphényle : $B(C_6H_5)_3$ donne comme le triphénylméthyle avec le sodium métallique une solution éthérée de coloration allant du jaune rouge au rouge rubis (E. Krause, *Ber. d. chem. Ges.*, 57, 1924, p. 216); il fixe facilement une molécule de NH_3 ou

[1] Manganèse trivalent, *voir* Barbieri (*Ber. d. Chem Ges.*, 60, 1927, p. 2421).

d'amine (le même, *ibid.*, 1924, p. 813). L'hydrure de bore B_2H_6 donne le même diagramme de Rœntgen que l'éthane solide, et les spectres d'absorption ultrarouges des deux substances sont voisins. Stock (*ibid.*, 59, 1926, p. 2226) admet pour ces raisons la structure



avec bore tétravalent.

Peut-être est-il permis de ranger aussi dans cette classe de composés : les **polyhaloïdes** (par exemple CsI_5, etc.), les **polysulfures** (par exemple Na_2S_2 jusqu'à Na_2S_5, etc.), les **polysilicates**, etc.

C. — SOUS-OXYDES MÉTALLIQUES (OXYDES MÉTALLIQUES NON SATURÉS).

On peut, en employant les formules chimiques courantes, ranger parmi les radicaux minéraux non saturés basiques, certains sous-oxydes métalliques facilement oxydables. Ils se forment par décomposition thermique des oxalates. Tels sont les :

Sous-oxyde de plomb Pb_2O : Tanatar (*Z. anorg. Chem.*, 27, 1901, p. 304); Brislee (*Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 154); Denham (*ibid.*, 111, 1917, p. 29).

Sous-oxyde de cadmium Cd_2O : Tanatar (*Z. anorg. Chem.*, 27, 1901, p. 432).

Sous-oxyde de bismuth BiO : Tanatar (*ibid.*, 27, 1901, p. 437).

Faisons remarquer qu'un cation, le bismuthyle BiO, de même composition, se rencontre dans les sels basiques de bismuth, par exemple dans $BiO(NO_3)$.

Les combinaisons suivantes représentent un type nouveau de radicaux organiques de nature saline.

Partant de triarylamines $(Ar)_3N$ et faisant l'hypothèse que chaque aryle utilise plus d'affinité que n'en comporte une valence entière de l'azote, E. Weitz et H. W. Schwechten (*Ber. d. chem. Ges.*, 59, 1926, p. 2307; 60, 1927, p. 545) ont synthétisé des

sels du type $(Ar_3)NX$. Il s'agirait donc ici de sels (1) d'un type non saturé, et qui seraient des radicaux, tels les picrate et perchlorate de tri-*p*-tolylaminium

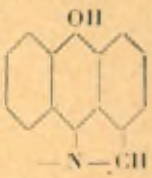
$$(C_7H_7)_3N—ClO_4.$$

Des sels anormaux analogues se forment aussi à partir des tétraarylhydrazines $(Ar)_2N—N(Ar)_2$ et du tétroxyde de chlore (ou encore à partir d'iode et de perchlorate d'argent), tels le perchlorate de tétra-*p*-tolylhydrazinium

$$[(C_7H_7)_2N—N(C_7H_7)_2]ClO_4.$$

L'amine devient ici en quelque sorte un radical (Weitz et Schwechten, *Ber. d. chem. Ges.*, 60, 1927, p. 1203).

Scholl (*Ber. d. chem. Ges.*, 60, 1927, p. 1686) propose pour les sels de Weitz la dénomination de sels de triarylazilium et sels de tétraarylhydrazilium. Dans le type de substance découvert récemment par R. Scholl (*Ber. d. chem. Ges.*, 60, 1927, p. 1236 et 1686) de l'arylpéripyrrolinoanthranolazyle



existe un groupe de radicaux libres, lequel conserve le caractère de radicaux, tout en subissant des réactions telles que substitution ou salification. Le radical signalé plus haut

$$\begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}\!\!>\!N—$$

donne par exemple avec l'acide perchlorique un perchlorate bleu foncé

$$\left[\begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}\!\!>\!N.H\right]^+ClO_4^-.$$

Ici, il n'y a que trois liens de coordination utilisés sur l'azote;

(1) Des preuves électrochimiques du caractère salin de ces combinaisons font encore défaut.

il en résulte que le sel lui-même doit encore être un radical. (Quelles seraient les propriétés du cation

$$\left[\begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}\!\!>\!NH\right]$$

séparable par électrolyse ? P. W.)

CHAPITRE IV.

RADICAUX A CARBONE TRIVALENT.

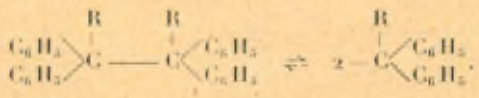
PREMIER GROUPE : TRIARYLMÉTHYLES TYPIQUES.

Équation de dissociation :

$$(Ar)_3C.C(Ar)_3 \rightleftarrows 2\,C(Ar)_3.$$

Observons tout d'abord que pour permettre une comparaison des degrés de dissociation obtenus par différents auteurs, il a fallu recourir à des déterminations faites dans des conditions aussi semblables que possible, c'est-à-dire, dans le même solvant, à la même température et à des concentrations moléculaires (non en pour 100) égales ou approximativement égales. Comme la plupart des données utilisées ont été obtenues par détermination cryoscopique dans le benzène, nous choisirons la dissociation dans le benzène, à la température de 5° et à la dilution de V $\sim$ 1 môle de produit dimère dans 40 litres.

Premier type d'hydrocarbures :



Action des différents groupes R *sur la dissociation.*

R.	Dissociation en pour 100.
H	0
Phényle C_6H_5 (1)	> 0 (jusque 5)
Biphényle $C_6H_5-C_6H_4$ (2)	env. 15
p-Méthoxyphényle (3) / *p*-$CH_3OC_6H_4$ (anisyle)	27 ($\varepsilon = 42$)
o-Méthoxyphényle (4)	30 ($\varepsilon = 36$)
β-Naphtyle $C_{10}H_7$ (5)	33 ($\varepsilon = 36$)
p-Benzyloxyphényle (3) / *p*-$C_6H_5.CH_2O.C_6H_4$	35 ($\varepsilon = 38$)
α-Naphtyle (6) $C_{10}H_7$	> 60 < 90
Diphénylallyle (7) $CH=C(C_6H_5)_2$	82 ($\varepsilon = 36$)
3-Hydroxynaphtyle (8) / β-$C_{10}H_6OH$	87
3-Méthoxynaphtyle (8) / β-$C_{10}H_6OCH_3$	env. 90
Dans la naphtaline, la dissociation est de	97.5 (t = env. 80°)
3-Benzyloxynaphtyle (8) / β-$C_{10}H_6OCH_2C_6H_5$	env. 95
Dans la naphtaline, la dissociation est	$\leqslant$101 (pour $\varepsilon \sim 35$)
Triphénylméthyle (9) $(C_6H_5)_3C$	$\leqslant$100

(1) Gomberg et Cone, *Ber. d. chem. Ges.*, **37**, 1904, p. 2037. Schlenk et Mair (*Lieb. Ann.*, **394**, 1912, p. 179) ont trouvé à 80° dans le benzène bouillant environ 27 pour 100 de radicaux libres. Gomberg et Schoepfle ont également trouvé dans le naphtalène ($t = 80°$) une dissociation en radicaux allant de 22 à 27 pour 100 (*J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1917, p. 1670).

(2) Schlenk, Weickel et Herzenstein, *Lieb. Ann.*, **372** et suiv., 1910; (*voir* aussi *Ber. d. Chem. Ges.*, **43**, 1910, p. 1754).

(3) Gomberg et Buchler, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 1923, p. 216. L'introduction d'un second groupe méthoxyle dans le phényle R n'augmente pas l'action dissociante, elle diminue plutôt l'effet. — Gomberg et Forrester, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1925, p. 2373.

(4) Gomberg et Nishida, *loc. cit.*, **45**, 1923, p. 205.

(5) Gomberg et Sullivan, *loc. cit.*, **44**, 1922, p. 1822.

(6) Schlenk et Renning, *Lieb. Ann.*, **394**, 1912, p. 189 et suiv. — Gomberg et Schoepfle (*J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1919, p. 1669) ont trouvé dans la naphtaline ($t = 80°$) une dissociation > 100 pour 100.

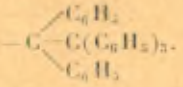
(7) Ziegler, *Lieb. Ann.*, **434**, 1923, p. 34.

(8) Gomberg et Mc Gill, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1925, p. 2392.

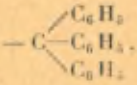
(9) W. Schlenk et Mark, *Ber.*, **55**, 1922, p. 2285.

Il résulte de ce tableau, relativement à une mise en série de l'action dissociante des différents groupes :

Le groupe R substitué en ortho, augmente davantage la dissociation que substitué en para, de même l'α-naphtyle plus que le β-naphtyle. Par un choix approprié du substituant R, on peut modifier dans l'hexaphényléthane la force de liaison entre les deux carbones de l'éthane de façon que le degré de dissociation (à $t = 5^{0}$ en solution benzénique, $v \sim 40$) varie de 0 à 100 pour 100; les deux extrêmes étant obtenus pour R = H ou C_6H_5 d'une part et, d'autre part, pour R = $C_{10}H_6OCH_2C_6H_5$ (benzyloxynaphtyle) et triphénylméthyle (dans l'hydrocarbure pentaphényléthyle)



Par interpénétration d'anneaux benzéniques (par exemple par passage de phényle en naphtyle), par fixation de phényles sur un groupe non saturé, comme dans — CH : C $(C_6H_5)_2$ (1) ou par accumulation de groupes phényles comme dans le radical,



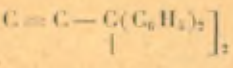
la force de liaison des carbones éthaniques est affaiblie de la façon la plus évidente. L'influence du groupe α-naphtyle se rapproche de celle du groupe diphénylallyle

$$-CH : C(C_6H_5)_2.$$

L'introduction des groupes méthoxyle ou benzyloxy dans le substituant R (c'est-à-dire dans le groupe phényle ou naphtyle) augmente la dissociation, et l'action du groupe benzyloxy est plus forte que celle du méthoxyle.

---

(1) Concernant l'hydrocarbure dimère



non dissocié (ou peut être difficilement dissocié) (*voir* Moureu et collaborateurs, *Bull. Soc. chim.*, 41, 1927, p. 56).

En se basant sur cette action des différents groupes R, on peut réaliser la synthèse de dérivés de l'éthane, fortement dissociés en leurs radicaux. On devra se servir de groupes actifs : anisyle ou méthoxyphényle, naphtyle, benzyloxyphényle, diphénylallyle, méthoxynaphtyle. Par la substitution de deux ou trois groupes phényles, sur chacun des carbones de l'éthane, on aboutit ainsi à des hexaaryléthanes totalement dissociés, c'est-à-dire à des triarylméthyles libres.

Deuxième type d'hydrocarbures. — Les six substituants sont identiques

$$R_3C-CR_3 \rightleftarrows 2(R)_3C.$$

Hexaphényléthane :	Hexa-*p*-tolyléthane [1] :
$R = C_6H_5$	$R = p\text{-}CH_3C_6H_4$
Dissoc. = 0 % (*voir* plus haut)	0 %

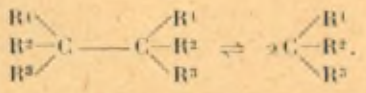
Hexa-β-naphtyléthane [2] :	Hexabiphénéthane [3] :
$R = \beta\text{-}C_{10}H_7$	$R = C_6H_5C_6H_4$
Dissoc. = env. 67 > %	100 %

Hexa-*o*-anisyléthane [4] :

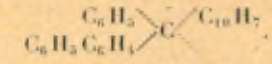
$R = o.CH_3OC_6H_4$

Dissoc. = 97-100 %

Troisième type. — Les trois substituants de l'atome de carbone sont différents



Phénylbiphényl-2-naphtylméthyle [5] (Schl. et R.) :



(Dissociation atteignant 100 pour 100)

---

[1] Gomberg, *Ber. d. chem. Ges.*, 37, 1904, p. 1628.

[2] Tschitschibabin et Kobjagin (*J. prakt. Chem.*, 88, 1913, p. 515) : dans la naphtaline ($t = 80°$), la dissociation s'élève jusqu'à 96 pour 100.

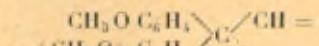
[3] *Loc. cit.* (*voir* note 2, p. 466).

[4] H. Lund, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 1350.

[5] *Loc. cit.* (*voir* note 6, p. 466).

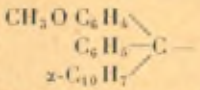
et

1.1'-[*o-p-p'*-triméthoxydiphényl]-3'.3'-diphénylallyle (1).



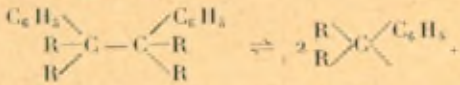
(Dissociation atteignant 100 pour 100.)

o-Méthoxyphénylphényl-2-naphtylméthyle (2) :

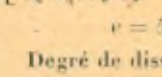


[Dissociation atteignant 100 pour 100 (104-108).]

Quatrième type — A côté d'un groupe phényle, il y a une paire de substituants identiques



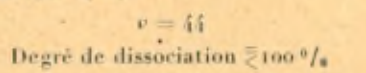
Phényldibiphénylméthyle (3) :



$v = 54$

Degré de dissoc. 72 %

1.1-di-p-anisyl-3.3-diphénylallyle (4) :

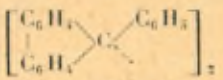


$v = 44$

Degré de dissociation ≥ 100 %

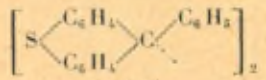
Cinquième type. — A côté d'un groupe phényle, les deux autres valences de chaque carbone de l'éthane sont intéressées de façon identique dans une formation cyclique.

Diphényldibiphénylènecéthane (2) :



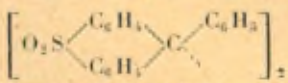
Dissociation 0 %

Phénylthioxanthyle (4) (Schlenk)



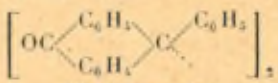
14 %

Sulfonidotriphénylméthyle (5) :



Dissociation 27 % ($v = 37$)

Phénylanthronyle (4) (Schlenk) :



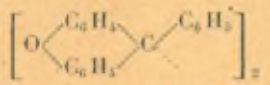
33 % ($v = 40$)

---

(1) *Loc. cit.* (*voir* note 7, p. 466).
(2) *Loc. cit.* (*voir* note 8, p. 466).
(3) *Loc. cit.* (*voir* note 2, p. 466).
(4) *Loc. cit.* (*voir* note 6, p. 466).
(5) Gomberg et Britton, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 1945.

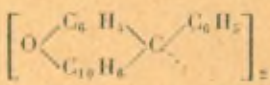
et

Phénylxanthyle (¹) :



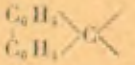
Dissociation $< 76\ ^{0}/_{0}$

Phénylphéno-β-naphtoxanthyle (¹) (Gomberg) :

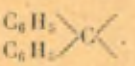


env. $40\ ^{0}/_{0}$ ($v = 35$)

Le groupe biphénylène



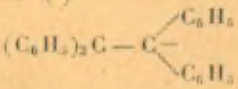
agit aussi modérément que deux groupes phényles



La dissociation mesurée osmotiquement dans le benzène est nulle.

La différence entre le phénylthioxanthyle et le phénylxanthyle est remarquable en ce que la liaison avec le soufre élève la dissociation à 14 pour 100 et la liaison avec l'oxygène à 76 pour 100 environ. Le remplacement du groupe C_6H_4 par $C_{10}H_6$ dans le xanthyle produit ici une stabilisation du système, bien que ce dernier radical agisse généralement en renforçant la dissociation.

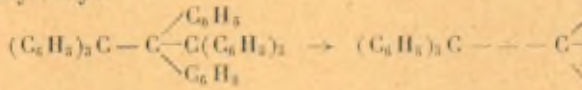
Pentaphényléthyle libre (²)



Au moment de sa formation à partir de

$$2(C_6H_5)_3CNa + Cl_2C(C_6H_5)_2$$

l'octophénylpropane se décompose en triphénylméthyle et pentaphényléthyle

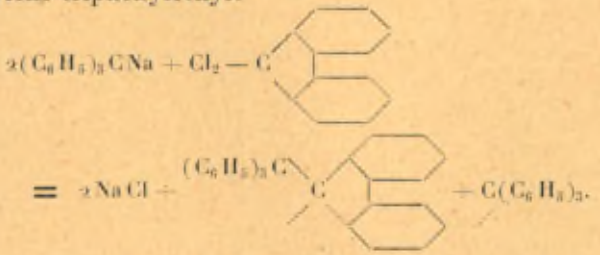


Dans le benzène cristallisable, on constate une dissociation de 100 pour 100; on est donc en présence de pentaphényléthyle

(¹) *Loc. cit.* (*voir* note 6, p. 466).

(²) *Loc. cit.* (*voir* note 9, p. 466).

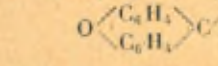
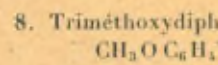
libre. Également monomoléculaire en solution est l'hydrocarbure biphénylène-triphényléthyle



Par cryoscopie dans le benzène, il accuse le poids moléculaire simple $C_{32}H_{22}$, soit 100 pour 100 de radical libre (Schlenk et Mark, *loc. cit.*).

Exemples de radicaux dissociés au maximum (*Triarylméthyles libres*). — L'équilibre y est pratiquement tout à fait déplacé vers la droite

$$(Ar)_3C-C(Ar)_2 \rightleftharpoons 2C(Ar)_3.$$

RADICAUX	COULEUR.	DISSOCIATION EN benzène ($t = 17°,5$)	DISSOCIATION EN naphtaline ($t = 80°$)
		pour 100	pour 100
1. Tribiphénylméthyle $(C_6H_5C_6H_4)_3C$—	vert noir	$\geqq 100$	–
2. Phénylbiphényl-2-naphtylméthyle $(C_6H_5)(C_6H_5C_6H_4)(2\text{-}C_{10}H_7)C$—	brun verdâtre	$\geqq 100$	–
3. Diphényl-2-naphtylméthyle $(C_6H_5)_2(2\text{-}C_{10}H_7)C$—	incolore ou jaune pâle	$> 60 < 90$	$\geqq 100$
4. 2-Naphtylxanthyle 	jaune	–	$\geqq 100$
5. Pentaphényléthyle (voir plus haut)	jaune d'or	100	–
6. Biphénylènetriphényléthyle (Voir plus haut)	violet	$\geqq 100$	–
7. Dianisyldiphénylallyle $(CH_3O.C_6H_4)_2C-CH=C(C_6H_5)_2$.	vert foncé	100	–
8. Triméthoxydiphényldiphénylallyle 	brun vert	100	–

RADICAUX.	COULEUR.	DISSOCIATION en benzène ($t = 5°,3$)	DISSOCIATION en naphtaline ($t = 80°$).
9. Tri-*o*-anisylméthyle $(CH_3OC_6H_4)_3C-$.	blanc jaun.	<100	$\gtreqless 100$
10. Benzyloxytriphénylméthyle $\begin{matrix} C_6H_5CH_2OC_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ \ddots \end{matrix}$	–	100	–
11. *o*-Méthoxydiphényl α-naphtylméthyle $(o\text{-}CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)C-$.	–	$\geqq 100$ (108)	–

Auteurs. — 1. Schlenk, 1910. — 2. Schlenk, 1912. — 3 et 4. Gomberg, 1917. — 5 et 6. Schlenk, 1922. — 7 et 8. Ziegler, 1922. — 9. Gomberg, 1925. — 10. Lund, 1927. — 11. Gomberg et Mc Gill, 1925.

Le signe $\geqq$ signifie que l'on a obtenu, osmotiquement, plus de 100 pour 100 de dissociation de l'hexaaryléthane (ultradissociation).

DEUXIÈME GROUPE : DIXANTHYLES.

$$\left[O\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-\right]_2.$$

R étant un groupe aromatique ou aliphatique. Ziegler (*Lieb. Ann.*, 434, 1923, p. 34; *voir* aussi 437, 1924, p. 227) a préparé à partir du perchlorate coloré (au moyen du réactif de Grignard) le 9-[β-β-diphénylvinyl]-xanthyle

$$\left[O\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH=C(C_6H_5)_2 \\ \ddots \end{matrix}\right]_2.$$

Le xanthyle dimère incolore se dissout dans le benzène avec une coloration jaune qui passe au brun par chauffage. Si l'on fait passer de l'air dans la solution, celle-ci se décolore avec formation de peroxyde. Le brome s'additionne rapidement, les métaux alcalins donnent par addition des combinaisons rouges [1].

[1] La même combinaison de K ou de Na se forme également par l'action de l'alliage liquide de K et Na à partir de l'éther

$$O\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH=C(C_6H_5)_2 \\ O-C_2H_5 \end{matrix}$$

ou du xanthène correspondant.

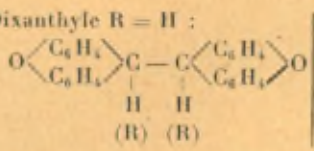
En solution dans la naphtaline, il se produit une dissociation allant jusqu'à 58 pour 100 (pour $v = 57$ env.).

Conant a étudié l'action des groupes non aromatiques directement fixés sur l'atome de carbone trivalent, sur la dissociation des éthanes. Il prépare les dixanthyles par traitement des perchlorates colorés par le chlorure vanadeux :

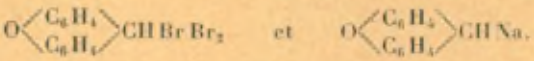
$$AX + VX_2 \rightarrow A + VX_3; \quad 2A \rightleftharpoons A - A$$

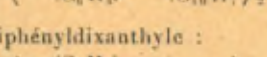
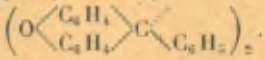
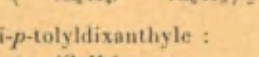
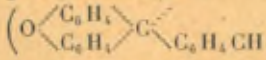
(*J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2466).

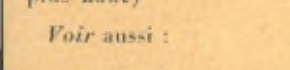
DIXANTHYLES.	ACTION de l'oxygène.	COLORATION en solution.	POIDS MOLÉCULAIRE.
Dibenzyldixanthyle : $\left[O\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\begin{matrix}\diagup CH_2C_6H_5 \\ \diagdown\end{matrix}\Big]_2$.	Formation rapide de peroxyde (jusqu'à 95 %).	Jaune clair dans le benzène; brun par chauffage à 100°.	Bimère (Cryoscopie dans le benzène).
Dibutyldixanthyle : $R = C_4H_9$	Formation très lente, 50 % en 4 heures.	Pratiquement incolore dans le benzène, aussi à chaud.	Bimère (Cryoscopie dans le benzène).
Dicyclohexyldixanthyle : $R = C_6H_{11}$	Rapide formation de peroxyde.	Rouge dans l'éther, chauffé dans C_6H_5Br la couleur s'intensifie (n'obéit pas à la loi de Beer).	–
Di-*p*-chlorobenzyldixanthyle : $R = CH_2C_6H_4Cl$	Très rapide formation de peroxyde jusqu'à 100 %.	Coloré.	Bimère dans le *p*-chlorotoluène.
Di-isoamyldixanthyle : $R = C_5H_{11}$	Lente absorption de O_2.	Incolore dans le naphtalène jusqu'à 80°, par chauffage, brunit.	Bimère (Cryoscopie dans le benzène).
Di-*n*-hexyldixanthyle : $R = C_6H_{13}$	Très lente absorption de O_2.	Incolore dans le benzoate de méthyle, jaune brun à chaud.	Bimère (Cryoscopie dans le benzène).
Di-isopropyldixanthyle : $R = \begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\rangle CH$	Rapide absorption de O_2 jusqu'à 94 %.	Solution rouge foncé à temp. ordinaire.	–
Di-sec-butyldixanthyle : $R = \begin{matrix}CH_3 \\ C_2H_5\end{matrix}\rangle CH$	Absorption en 1 minute jusqu'à 78 %.	Rouge orangé dans l'acétone déjà à 0°.	–

DIXANTHYLES.	ACTION de l'oxygène.	COLORATION en solution	POIDS MOLÉCULAIRE.
Di-isobutyldixanthyle : $R = (CH_2)_2CH.CH_3$	Absorption en 1 minute jusqu'à 100 %.	Incolore, jaune seulement à partir de 50°.	–
Di-α-naphtylméthyldixanthyle : $R = CH_2C_{10}H_7$	Très rapide formation de peroxyde.	En benzoate d'éthyle, jaune seulement vers 100°.	–
Diméthyldixanthyle : $R = CH_3$	N'absorbe que 10 % en 4 heures.	Incolore dans le benzoate d'éthyle; jaunâtre vers 160°.	Bimère (Cryoscopie dans le benzène).
Dixanthyle R = H :  (R) (R)	Absorbe O_2 en dibromobenzène seulement vers $t = 150°$.	Incolore.	Bimère.

En CS_2 le dixanthyle s'additionne toutefois du brome et donne un perbromure; comme le diphénylvinylxanthyle de Ziegler, il donne facilement avec l'alliage KNa (ou de l'amalgame à 40 %) une combinaison sodée rouge. On obtient ainsi respectivement



Dixanthyl-9.9-acide carboxylique ou son ester méthylique : $R = COOH$ ou $COOCH_3$.	Très lente absorption de O_2, même au-dessus de 100°.	Incolore dans le benzoate d'éthyle; coloré à $t > 100°$.	L'éther accuse par cryoscopie dans le benzène env. 20 % de dissociation.
Di-α-naphtyldixanthyle : 	Solutions dans le bromobenzène. Rapide formation de peroxyde jusqu'à 90 pour 100 et plus.	Les solutions benzéniques sont colorées en rouge foncé à la température ordinaire.	Par cryosc. dans napht. $t = 80°$. Dissocié à 100 %.
Diphényldixanthyle : 			Env. 76 % ($v = 46$).
Di-*p*-tolyldixanthyle : 			Env. 73 % ($v = 49$).
Di-*p*-chlorphényldixanthyle : 			Env. 66 à 72 % ($v = 55$).

DIXANTHYLES.	ACTION de l'oxygène.	COLORATION en solution.	POIDS MOLÉCULAIRE.
Diphénylvinyldixanthyle (*voir* plus haut)	Rapide formation de peroxyde.	Solution benzénique jaune.	58 % ($i = 57$).
Voir aussi :			
Diphényléthyldixanthyle : 	Lente formation de peroxyde, 25 % après 3 heures.	En benzoate d'éthyle jaunit faiblement vers 100°.	Cryoscopie dans le benzène. Dissociation ~ 0.

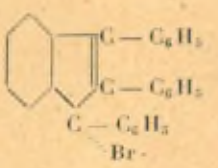
Littérature. — Dibenzyldixanthyle et dibutyldixanthyle, CONANT et SLOAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 572. — Dicyclohexyldixanthyle, di-*p*-chlorobenzyldixanthyle, diisoamyldixanthyle, di-*n*-hexyldixanthyle CONANT et SMALL, *Ibid.*, 47, 1925, p. 3068. — Di-isopropyldixanthyle, di-sec-butyldixanthyle, di-isobutyldixanthyle, di-2-naphtylméthylxanthyle, diméthyldixanthyle, CONANT, SMALL et SLOAN, *Ibid.*, 48, 1926, p. 1743. — Dixanthyle CONANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 575 et 3069; 49, 1927, p. 2080. — Dixanthyl-9.9', acide carboxylique, di-2-naphtyldixanthyle, diphénydixanthyle, di-*p*-tolyldixanthyle, di-*p*-chlorophényldixanthyle, GOMBERG et SCHOEPFLE, *J. Am. Chem., Soc.*, 49, 1917, 39, p. 1664. *Voir* aussi *Lieb. Ann.*, 370, 1909, p. 164. — Diphénylvinyldixanthyle, ZIEGLER (*voir* plus haut). — Diphényléthyldixanthyle, CONANT, *J. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1750.

La classe des xanthyles arylés et alkylés examinés est suffisamment développée pour que les résultats déjà obtenus puissent servir à la comparaison du rôle individuel des différents groupes R dans la dissociation en radicaux libres, la formation de peroxydes, et l'apparition de la couleur.

On peut se demander quelle est la propriété des xanthyles pouvant être regardée comme étant le meilleur critère de la dissociation en radicaux : est-ce la vitesse de formation de peroxydes, la coloration de la solution ou la grandeur moléculaire osmotique des xanthyles en solution. Quelle est la température qui peut être choisie comme température de comparaison, étant donné que dans la dissociation l'influence de la température varie d'un corps à un autre et aussi avec la nature du solvant ? Les trois propriétés fondamentales signalées sont-elles en accord entre elles, et conduisent-elles aux mêmes conclusions sur la dissociation en radicaux ?

TROISIÈME GROUPE : TYPES PARTICULIERS DE TRIARYLMÉTHYLES.

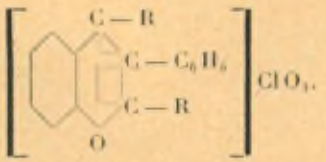
Triphénylindyle



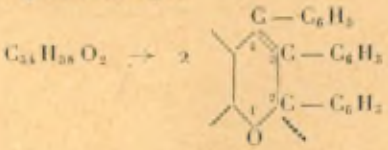
(Kohler, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1908, p. 217; Ziegler, *Ber. d. chem. Ges.*, 54. 1921, p. 3007).

Kohler ayant agité la solution benzénique jaune du bromure avec du mercure, la solution orangée obtenue s'est colorée par passage d'air et a donné un peroxyde cristallin.

Bischroményles (Löwenbein et Rosenbaum, *Lieb. Ann.*, 448, 1926, p. 223). — A partir des perchlorates des 2.3.4-benzopyriliums arylés, on précipite le bischroményle par l'action de C_6H_5MgBr en solution éthérée à l'abri de l'air



Bis-2.3.4-triphénylchroményle



Sa solution est verte, à l'air se forme un peroxyde blanc; avec l'alliage liquide de K et de Na dans l'éther, se forme la combinaison potassique rouge pourpre.

Possédent des propriétés analogues, le bis-2.3-diphényl-4-α-naphtylchroményle $C_{62}H_{42}O_2$, le bis-2.3-diphényl-4-benzyl-

chrométnyle $C_{56}H_{42}O_2$ et le bis-2.4-di-α-naphtyl-3-phénylchrométnyle $C_{70}H_{46}O_2$.

Cryoscopiquement en solution naphtalénique, on a trouvé pour le triphénylchrométnyle une dissociation en radicaux (pour $\nu=94,5$) de 47 pour 100, alors que les dérivés naphtylés ont donné une dissociation encore plus forte; ainsi le bis-2.3-diphényl-4.α-naphtylchrométnyle accuse (pour $\nu = 89$) une dissociation de 69 pour 100. D'après cela, l'α-naphtyle dissocie plus que le phényle.

Ziegler (avec Fries et Salzer, *Lieb. Ann.*, 448, 1926, p. 249) part du perchlorate de 6-méthylbenzopyrilium et provoque la formation de radical par enlèvement du groupe ClO_4 au moyen de chlorure chromeux $CrCl_2$, c'est-à-dire par la réaction

$$[RadX] + CrCl_2 = Radical + CrCl_2X.$$

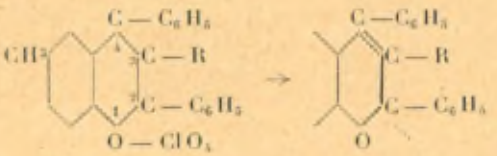
Faisons remarquer qu'en symboles ioniques cette réaction s'exprime

$$RX \rightarrow R^+ - X^-,$$

puis

$$R^+ + X^- + (Cr^{++} + 2Cl^-) = R + Cr^{+++} + 2Cl^- + X^-.$$

Cette décharge (précipitation) du radical cation, avait déjà été réalisée avec succès par Conant en 1923, au moyen de chlorure vanadeux VCl^2 :

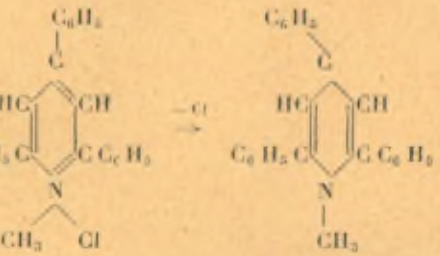


R étant : H; CH_3; C_2H_5; C_3H_7; iC_3H_7 et C_6H_5.

Les solutions des bischrométnyles incolores sont jaunâtres ou verdâtres dans le benzène, et donnent lieu, par agitation prolongée à l'air à la disparition de la coloration (formation de peroxyde) suivie de la réapparition de celle-ci (nouvelle formation de radicaux). En solution dans le toluène, il a été établi par ébullioscopie que pour $R = C_6H_5$ il y a dissociation en radicaux atteignant 58 pour 100 ($\nu = 44$); pour $R = C_2H_5$ ($\nu = 46$) on constate 16 pour 100, pour $R = H$ le degré de dissociation est encore beaucoup plus faible, soit environ 10 pour 100. La labilité

du système va donc en augmentant dans la série $H < C_9 H_5$ (CH_3 et autres) $< C_6 H_5$.

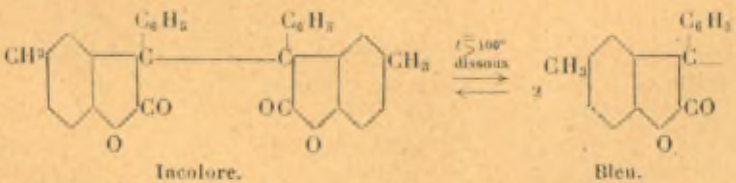
N-Méthyl-2.4.6-triphényl-dihydropyridyle (radical de couleur bleue). — L'enlèvement du chlore qui est à l'état d'ion peut se faire en solution aqueuse par le zinc ou le magnésium, ou par l'amalgame de sodium; ou encore par le bromure de phénylmagnésium; enfin par électrolyse du sel.



Les solutions rouges violettes (par exemple dans l'acide acétique) sont très vite décolorées par l'air (Ziegler et Fries, *Ber. d. chem. Ges.*, 59, 1926, p. 242).

Lactométhyles. — A. Löwenbein (*Ber. d. chem. Ges.*, 58 1925, p. 601).

Dissociation :

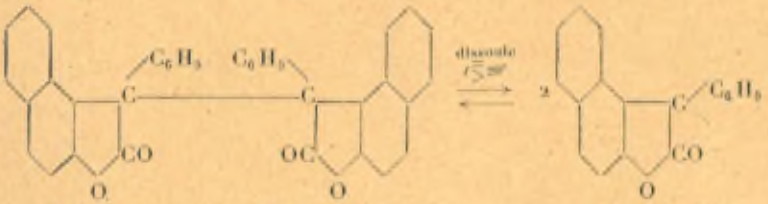


Le degré de dissociation dans le toluène bouillant atteint 43 pour 100 ($v = 312$). Les solutions colorées n'obéissent pas à la loi de Beer : dans le bromure d'éthylène bouillant, l'intensité de la coloration augmente fortement avec la dilution, les solutions présentent un spectre de bandes.

Les solutions sont peu sensibles à l'action de l'oxygène et c'est seulement par chauffage prolongé que ce gaz les décolore. L'oxyde

azotique NO ne les modifie pas. Les métaux alcalins, dans le xylène bouillant, agissent nettement (formation de produits pâteux). De même que dans la série des hexaaryléthanes, l'introduction du groupe naphtyle a pour effet d'intensifier la couleur et d'augmenter la dissociation (Löwenbein et Schmidt, *Ber. d. chem. Ges.*, 60, 1927, p. 1851).

Dilactone 2.2-dioxy-di-α-naphtyldiphénylsuccinique



Déjà jaune verdâtre à l'état solide. Vert foncé.

La substance accuse dans le toluène bouillant une dissociation allant jusqu'à 96 pour 100 ($v = 835$). Le spectre d'absorption comporte des bandes. Par l'action de l'oxygène, il y a décoloration rapide et formation de peroxyde. La substance fixe le brome mais pas l'iode.

Les dilactones jaunes de la série du naphtalène prennent, sous une pression d'environ 3000^{atm}, la coloration verte des radicaux libres; les autres lactones dimères et les nitriles se comportent de même.

Dans cette classe de combinaisons, l'influence des substituants sur la dissociation se manifeste dans l'ordre suivant :

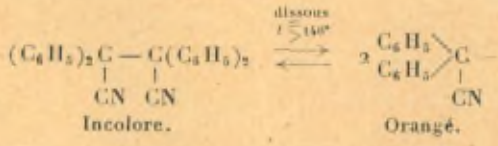
$$\text{phényle} < \text{tolyle} < \alpha\text{-naphtyle}.$$

Dans le toluène bouillant, le degré de dissociation atteint respectivement

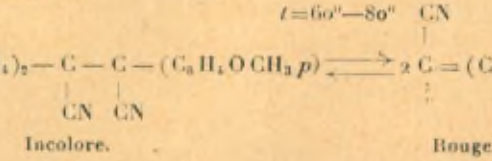
$$36\,\% < 43\,\% < 79\,\% \qquad (v \sim 320).$$

Nitriles des acides tétraarylsucciniques (A. Löwenbein, *Ber. d. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 606); le même avec le prince Gagarin, *ibid.*, 58, 1925, p. 2643; J. Bliekе, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 1477).

Dissociation :

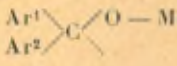


L'introduction du groupement *p*-anisyle abaisse la température de dissociation

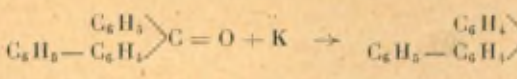


QUATRIÈME GROUPE : CARBONE TRIVALENT EN LIAISON DIRECTE AVEC L'OXYGÈNE.

a. **Cétyles métalliques :**



Schlenk (1911) a enrichi la Chimie des radicaux libres à atomes de carbone trivalent en découvrant la classe nouvelle des cétyles métalliques. Si l'on fait agir sur une solution éthérée de phénylbiphénylcétone du potassium métallique (ou encore les amalgames de Na, Li, Mg) il se forme une solution fortement colorée très sensible à l'air et à l'humidité :



En solution éthérée, ce cétyle métallique est monomère. Avec l'iode, le cétyle sodique réagit rapidement avec séparation de Na I et reformation quantitative de la cétone (Schlenk et Weickel, *Ber. d. chem. Ges.*, 44, 1911, p. 1282; Schlenk et Thal, *ibid.*, 46, 1913, p. 2840).

Un éther du type des cétyles métalliques découvert par H. Wieland (*ibid.*, 44, 1911, p. 2550) est fourni par le produit de

transposition du peroxyde du triphénylméthyle, lequel apparaît dans les solutions chaudes de xylène et de naphtalène

$$[(C_6H_5)_2CO-]_2 \rightarrow 2(C_6H_5)_2CO \rightarrow 2(C_6H_5)_2C(OC_6H_5)$$

Rouge grenat en solution.

$$\underset{\text{à chaud}}{\overset{\text{à froid}}{\rightleftarrows}} \quad (C_6H_5)_2C(-O-C_6H_5)-C(C_6H_5)_2(-O-C_6H_5)$$

Incolore.

b. **Cétyle halomagnésien.** — Gomberg et Bachmann (*J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 236 et 2584) ont découvert cette classe de radicaux libres, qui rappellent les cétyles sodiques $\dot{R}_2C-ONa$ de Schlenk.

En solution éthérée additionnée de benzène se succèdent les réactions suivantes :

$$(a) \qquad MgI_2 + Mg \rightleftarrows 2MgI;$$

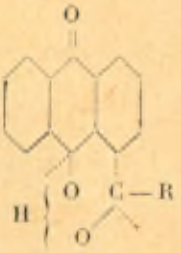
$$(b) \qquad (C_6H_5)_2C=O + MgI \rightarrow (C_6H_5)_2C(-O-MgI).$$

Solution rouge foncé.

$$(c) \quad 2(C_6H_5)_2C(-O-MgI) \rightleftarrows (C_6H_5)_2C(-O-MgI)-(C_6H_5)_2C(-O-MgI) \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C(-OH)-(C_6H_5)_2C(-OH)$$

Pinacol.

c. **Oxanthronyles.** — Cette classe curieuse de radicaux, lesquels fortement colorés en solution sont peu sensibles à l'oxygène et sont capables de réagir avec le brome (3 Br par molécule), a été découverte par R. Scholl (*Ber. d. chem. Ges.*, 54, 1921, p. 2376; 56, 1923, p. 918, 1072, 1633). La formule attribuée à ces composés est la suivante :



Comme on le voit, Scholl y partage la valence libre entre deux atomes de carbone, ce qui revient à admettre pour ces atomes une valence égale à $3\frac{1}{2}$!

Au sujet d'un oxyde de déhydro-oxybinaphtylène également insensible à l'oxygène (*voir* Pummerer, *Zeits. angew. Chem.*, 26, 1913, p. 1549; aussi *Ber. d. chem. Ges.*, 47, 1914, et 52, 1919).

d. **Radicaux acyles** $(Alk)_3\,C.C\overset{O}{\diagup}$. — H. Wieland et ses collaborateurs (*Lieb. Ann.*, 1, 1927, p. 452) ont pu également déceler la présence de radicaux libres dans la décomposition spontanée des acylazotriphénylméthanes $(C_6H_5)_3\,CN = N\,COR$ dans des solvants indifférents.

L'existence passagère de radicaux acyles d'un rouge carmin tels $CO - CH(CH_3)_2$ ou $CO - C(CH_3)_3$ peut être décelée par fixation de O_2 sous forme de peroxyde de diacyle. Le radical $CO - C(CH_3)_3$ se décompose en CO et $C(CH_3)_3$, ce dernier se combine avec $(C_6H_5)_3\,C$ pour former $(C_6H_5)_3\,C - C(CH_3)_3$.

On peut faire ici une remarque tout à fait générale, l'analyse du graphite ou du benzène aux rayons Rœntgen a conduit Debye et Scherrer (*Phys. Zeit.*, 1917, p. 291) à admettre que dans ces substances il y a une valence du carbone qui est affaiblie ou qui même disparaît (*voir* toutefois à ce sujet A. V. Weinberg, *Ber. d. chem. Ges.*, 53, 1920, p. 1352). On peut ainsi considérer un atome de carbone aromatique comme étant énergétiquement purement trivalent. (A. L. v. Steiger, *ibid.*, 53, 1920, p. 1766). H. Staudinger (*Chem. Zentr.*, 2, 1925, p. 2298), de son côté, attribue le caractère spécial du caoutchouc à la présence d'atomes de carbone trivalents.

Appendice : Carbone bivalent (lié directement à l'oxygène). — Rappelons tout d'abord, le radical libre à atome de carbone bivalent que constitue l'oxyde de carbone CO. Nous renvoyons encore aux recherches de Scheibler, qui a isolé des combinaisons organiques du carbone bivalent (*Ber. d. chem. Ges.*, 59, 1926, p. 1022; *voir* aussi Ward, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2285). Le type

de ces composés est le diéthylacétal de l'oxyde de carbone

$$\overset{(II)}{C}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix},$$

un liquide bouillant à 77°, qui a été trouvé monomoléculaire par cryoscopie dans le benzène, aussi d'après sa densité de vapeur.

Ce corps est tout à fait insensible à l'action du sodium; il ne décolore pas le brome, même à la lumière solaire.

Une autre substance remarquable est l'acide cyanhydrique (carbylamine = nitrile formique). D'après l'ingénieuse théorie de FRANKLIN sur les ammonoacides, sa constitution serait

$$H-N=\overset{(II)}{C}.$$

Ce corps serait donc un composé à carbone bivalent. A en juger d'après ses propriétés physiques (point d'ébullition élevé, constante diélectrique élevée, grand pouvoir dissolvant et ionisant, etc.); l'acide cyanhydrique liquide serait une combinaison associée.

Rappelons également l'acide fulminique (carbyloxime) de constitution

$$\overset{(II)}{C}=NOH,$$

de même les isonitriles R-NC auxquels la constitution

$$R-N=\overset{(II)}{C}$$

a été attribuée (NEF., *Lieb. Ann.*, 270, 1892. p. 269; 280, 1894, p. 291; 287, 1895, p. 265).

CHAPITRE V.

RADICAUX AMPHOTÈRES DE L'AZOTE NON SATURÉ TÉTRA- ET BIVALENT.

PREMIER GROUPE : AZOTE TÉTRAVALENT.

Oxydes azotiques diarylés :

$$\begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\!\!>N=O.$$

Cette classe de combinaisons non saturées a été découverte par H. Wieland depuis 1914 (Wieland et Offenbacher, *Ber. d. chem. Ges.*, 47, 1914, p. 2113; Wieland et Roth, *ibid.*, 53, 1920, p. 210; Wieland et Kögl, *ibid.*, 55, 1922, p. 1798; K. H. Meyer et Gottlieb-Billroth, *ibid.*, 52, 1919, p. 1480). Les substances solides sont fortement colorées en rouge foncé; les solutions rouges ne sont pas éclaircies ou décolorées par refroidissement à — 60°; elles possèdent un spectre de bandes. Au point de vue chimique, les solutions sont caractérisées par une addition de l'oxyde azotique NO (transposition) et du peroxyde d'azote NO_2 (nitration du groupe phényle); de même que le triphénylméthyle $(C_6H_5)_3C$, par l'action des acides, les oxydes azotiques diarylés subissent un disproportionnement.

En solution, ils n'existent que sous la forme monomère. Leur stabilité à l'état solide dépend de la nature de l'aryle Ar :

Ar = *p.p'*-dinitrophényle :	Di-*p*-anisyle :
$(O_2N.C_6H_4)_2NO$	$(CH_3OC_6H_4)_2NO$
Stable pendant des mois.	Stable.

Diphényle :	Di-*p*-tolyle :
$(C_6H_5)_2NO$	$(CH_3C_6H_4)_2NO$
Décomposé après 24 heures.	Décomposé après 3 heures.

p-Tolylphényle :

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NO$$

Très instable.

DEUXIÈME GROUPE : AZOTE BIVALENT.

A. **Diarylazotes** : $(Ar)_2N$ (Wieland, *Lieb. Ann.*, 381, 1911, p. 200-233). — H. Wieland découvrit cette classe de composés en 1911, en tant que radicaux libres provenant de la dissociation des tétraarylhydrazines

$$\underset{\text{Incolore.}}{(C_6H_5)_2N-N(C_6H_5)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Coloré.}}{2-N(C_6H_5)_2}.$$

Les solutions se colorent, par suite de cette dissociation à des températures différentes, selon la nature du groupe aryle; avec l'augmentation de la température, la teinte devient plus foncée;

par refroidissement, elle devient plus claire. Par dilution, les solutions colorées n'obéissent pas à la loi de Beer; elles ne possèdent pas de spectre de bandes. Chimiquement ces radicaux sont caractérisés : 1° par l'indifférence vis-à-vis de l'oxygène ou l'air; 2° par l'addition de l'oxyde azotique (formation de nitroso dérivés); 3° par l'addition de triphénylméthyle; 4° par l'instabilité en solution.

D'après M. Schlenk et Marcus (*Ber. d. chem. Ges.*, 47, 1914, p. 1664), les diarylazotes fixent également le potassium et le sodium métalliques. On a obtenu, par exemple, la ditolylamine sodée $(CH_3C_6H_4)_2N.Na$, poudre blanc jaunâtre se décomposant à l'air. La tendance à la dissociation, par rupture de la liaison entre les atomes d'azote, est diminuée par la substitution « négative » du noyau benzénique (par le diphényle ou le nitrophényle, par exemple); elle est augmentée par la substitution « positive ». [par le tolyle, le *p*-anisyle, etc. (1)] (Wieland, *Lieb. Ann.*, 392, 1912, p. 127 et suiv.).

C'est ainsi que s'établit approximativement la série suivante relativement à l'action des groupes R sur la tendance à la disso-

---

(1) La tétraanisylhydrazine forme avec l'acide chlorhydrique en solution éthérée un sel instable bleu foncé (Wieland et Lecher, *Ber. d. chem. Ges.*, 45, 1912, p. 2600). Les diarylazotes $(Ar)_2N$ sont visiblement des radicaux amphotères. La tétraanisylhydrazine est remarquable par son comportement vis-à-vis de divers solvants :

$$(CH_3OC_6H_4)_2N-N(C_6H_4OCH_3)_2 \rightleftarrows 2N(C_6H_4OCH_3)_2.$$

En solution :	en benzène, chloroforme, acétone,	en nitrobenzène,	en éther ou alcool,
	jaune verdâtre (*).	rouge.	incolore.

Nota. — Presque incolore à l'état solide; fond en un liquide rouge brun.

(*) Contient une grande proportion de radicaux libres devient vert foncé par augmentation de la dissociation par chauffage.

On peut se demander quelle est la cause de la coloration brun rouge de la substance fondue et de la solution dans le nitrobenzène, où l'on devrait cependant s'attendre à une dissociation en radicaux, c'est-à-dire à une coloration verte. D'autre part, n'y a-t-il pas de dissociation en radicaux dans l'éther et l'alcool (solutions incolores), bien que les solutions éthérées favorisent précisément la dissociation du triphénylméthyle et ont été utilisées pour la démonstration colorimétrique de la non-valabilité de la loi de Beer? (Piccard, *Lieb. Ann.*, 381, 1911, p. 349.)

ciation des tétraarylhydrazines :

$$\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}\!\!>\!N-N\!<\!\!\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix} \rightleftharpoons 2\ N\!<\!\!\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}$$

Pour plus de simplicité, considérons la demi-molécule :

$$\text{Di-}p\text{-anisyle} > \begin{cases} \text{anisyle} \\ \text{phényle} \end{cases} \geq \text{di-}o\text{-tolyle} > \begin{cases} \text{phényle} \\ \text{phényle} \end{cases} \geq \text{di-}p\text{-tolyle}$$
$$> \text{dibiphényle} > \text{dinitrophényle} > \begin{cases} \text{alkyle} \\ \text{aryle} \end{cases},$$

Si l'on remplace un groupe R^1 par des groupes alkyles (CH_3 ou C_2H_5), les hydrazines qui en résultent, par exemple

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N-N\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N-N\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

seront encore dissociables dans le xylène bouillant ($t > 130^0$), tandis que la *p*-dianisylhydrazine

$$\left(\begin{matrix} CH_3OC_6H_4 \\ CH_3OC_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!N-\right)_2$$

présente déjà de la dissociation à la température ordinaire dans C_6H_6; la di-*p*-tolylhydrazine

$$\left(\begin{matrix} p\text{-}CH_3C_6H_4 \\ p\text{-}CH_3C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!N-\right)_2$$

en présente dans le benzène chaud, la diphénylhydrazine

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N-\right)_2$$

seulement à 110° dans le toluène bouillant. Relativement au degré de dissociation, ces arylalkylhydrazines mixtes viennent après les tétraarylhydrazines

$$\left(\begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix}\!\!>\!N-\right)_2$$

(WIELAND, *Lieb. Ann.*, 392, 1912, p. 130; *voir* aussi WIELAND et LECHER, *Ber. d. chem. Ges.*, 45, 1912, p. 2600).

Nous avons calculé leur poids moléculaire à partir de déter-

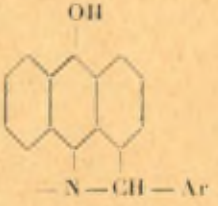
minations cryoscopiques faites dans le benzène, ce qui a permis d'évaluer approximativement les degrés de dissociation suivants :

Dissociation : 12 %	15 %
($v = 24$).	($v = 18$).

En général l'influence des différents groupes sur la tendance à la dissociation est la même que pour les dixanthyles (*voir* ceux-ci) ; les groupes aromatiques dissocient notablement plus que les aliphatiques et parmi les aromatiques l'anisyle agit plus fort que le tolyle, le phényle etc., et l'*o*-tolyle plus fort que le *p*-tolyle.

a. **Radicaux libres de Scholl avec azote bivalent** (R. Scholl et collaborateurs, *Ber. d. chem. Ges.*, 60, 1927, p. 1236, 1685).

Un arylpyrrolinoanthranolazyle (Ar = *m*.*xylyle*)



a été constaté monomère (à 100 pour 100 de radicaux libres) par cryoscopie de sa solution bleu violette dans le nitrobenzène.

Cette substance est bleue à l'état solide, chimiquement très résistante vis-à-vis de l'oxygène de l'air, elle ne réagit pas avec de l'oxyde azotique pur. En tant que substance amphotère, le radical donne des sels avec les acides forts (*voir* radicaux de nature saline) ; il donne, par addition, une combinaison potassique bleue, laquelle est facilement hydrolysée par l'eau en reformant l'azyle.

b. Un autre type d'hydrazine dissociable en radicaux a été synthétisé par H. Wieland (*Ber. d. chem. Ges.*, 48, 1915, p. 1078),

c'est la *tétra-p-diméthylaminotétraphénylhydrazine*

$$[(CH_3)_2N-C_6H_4]_2N-N[C_6H_4-N(CH_3)_2]_2$$

Dimère, incolore.

$$\rightleftharpoons\ 2[-N(C_6H_4-N(CH_3)_2]_2.$$

Dissociée en radicaux à concurrence de 13 % et colorée en jaune dans le benzène ($t = 5°$; $v = 73$).

Se rattachant à ce qui précède, nous signalons encore les types suivants :

Radicaux de Lecher (Lecher, Köberle et Stöcklin, *Ber. d. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 423). — Si dans l'hydrazine on substitue les atomes d'hydrogène par le groupe C_6H_5S, on obtient la combinaison

$$H_2N-NH_2 \rightarrow (C_6H_5S)_2N-N(SC_6H_5)_2 \rightleftharpoons 2N(SC_6H_5)_2.$$

La solution éthérée impure de ce composé est violette et n'obéit pas à la loi de Beer; sa teinte devient plus foncée avec la dilution.

L'imide de l'acide *o*-nitrobenzène sulfénique $(O_2N.C_6H_4S)_2NH$ paraît donner par oxydation au moyen du bioxyde de plomb le radical $(O_2N.C_6H_4S)_2N$....; la solution colorée de ce dernier est décolorée par l'oxyde azotique et par le triphénylméthyle.

Tétrafluorénylhydrazine. — Elle se décompose en solution, notamment par chauffage, en difluorenylazote (Goldschmidt et Reichel, *Lieb. Ann.*, 456, 1927, p. 152).

$$\left[\begin{matrix} C_{12}H_8 > CH \\ C_{12}H_8 > CH \end{matrix} \diagup N- \right]_2 \rightleftharpoons 2 \begin{matrix} C_{12}H_8 > CH \\ C_{12}H_8 > CH \end{matrix} \diagup N-.$$

Incolore. Vert.

c. Un type de radical bivalent a été découvert par Wieland et Wecker (*Ber. d. chem. Ges.*, 55, 1922, p. 1804). Ce sont les *hydrazines aromatiques ditertiaires*, qui accusent en solution dans le bromoforme le poids moléculaire normal (en solution benzénique le quadruple) et qui par chauffage des solutions incolores présentent des changements de coloration réversibles, ainsi

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ N \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}\right)_2 \rightleftharpoons 2 \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ N \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

L'oxyde azotique et le triphénylméthyle sont fixés ici comme par les radicaux $(C_6H_5)_2N$.... L'influence de la nature des groupes terminaux est analogue à ce qui a été dit précédemment; en effet la dissociation augmente dans la série

Chlorphényle → phényle → tolyle → anisyle (*loc. cit.*, p. 1805).

d. Hydrazyle $(Ar)_2N-NAr'$ de St. Goldschmidt (*Ber. d. chem. Ges.*, 53, 1920, p. 44). — Les hexaphényltétrazanes se dissocient en solution en deux molécules de radical triphénylhydraazyle

$$(C_6H_5)_2N-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)_2 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_2N-N(C_6H_5)\cdot$$

A l'état solide, incolore à −80°, devient vert par chauffage.

Dissous, se colore en bleu (aussi à −80°).

Comme pour les dérivés précédents de l'azote bivalent, les hydrazyles sont également caractérisés par leur combinaison avec NO et avec $(C_6H_5)_3C$. Leurs solutions sont assez instables, elles se modifient par la lumière et la chaleur; elles n'obéissent pas à la loi de Beer. Par substitution partielle du groupe diarylamine, Goldschmidt (*Ber. d. chem. Ges.*, 55, 1922, p. 616 et 628) est parvenu aux tétraaryldiacyltétrazanes plus stables, qui se dissocient en diarylacylhydrazyles, ainsi :

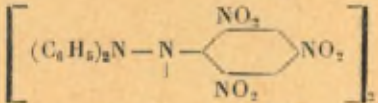
$$(CH_3CO)(C_6H_5)N-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)(OCCH_3) \underset{\text{(en solution)}}{\rightleftharpoons} 2\,N(C_6H_5)(OCCH_3)-N(C_6H_5)\cdot$$

Tétraphényl-α.α'-diacétyltétrazane.

Diphényl-α-acétylhydrazyle.

Tétrazanes	*Hydrazyles :* (solvant →)		Dissociation.
Diacétylé : solide, cristaux incolores.	CH_2Cl	Violet brun.	1.
Dibenzoylé : solide, incolore	Benzène.	Vert pâle.	2.
Tétra-*p*-tolyldiacétylé incolore	Benzène.	Au début incol. puis faiblement brun violet.	3.
Tétra-*p*-tolyldibenzoylé incolore	Benzène.	Au début incol. puis vert pâle.	4.

Tétraphényldinitrophényltétrazane
⇌ *α.α-diphényl-β-trinitrophénylhydrazyle.*



cristaux d'un noir violet. | | Solutions violettes. | 5.

Dissociation. — 1. En benzène $t - 5^{a}$ ($v = 48$), 7 °/₀. — 2. Cryoscopie dans C_6H_6 ($v = 41$), 19 °/₀. — 3 et 4. Cryoscopie dans C_6H_6 ($v = 44$), 10 °/₀. — 5. Cryoscopie en nitrobenzène, 118 °/₀.

La série des tétrazanes, ordonnée relativement à leur tendance à la dissociation en radicaux, en solution benzénique, est donc, à égalité de température et de dilution, approximativement la suivante :

Tétraphényl diacétyl Diss. = 7 °/₀. < tétratolyl diacétyl 10 °/₀. < tétraphényl dibenzoyl 19 °/₀. < tétra-*p*-tolyl dibenzoyl ?

< hexaphényl Diss. = 100 °/₀. < tétraphényl ditrinitrodiphényl ⩾ 100 °/₀.

Des recherches ultérieures (Goldschmidt et collaborateurs, *Lieb. Ann.*, 437, 1924, p. 194) conduisirent à d'autres produits de substitution, également totalement dissociés en solution, existant donc en tant que radicaux libres, tels :

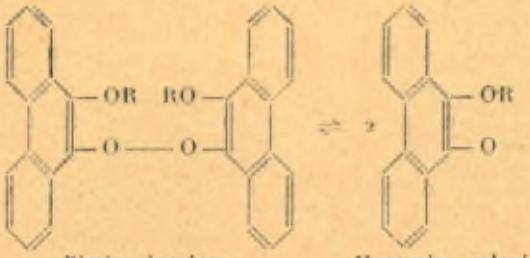
$$(C_6H_5)_2N - N - CO - NH - N(C_6H_4)_2.$$

Appendice : Azote monovalent. — A plusieurs reprises, l'existence d'un radical arylé de l'azote monovalent Ar N..., par exemple celle de (C_6H_5) N.... radical à vie brève, a été présumée et discutée. Les recherches de H. Wieland (*Ber. d. chem. Ges.*, 48, 1915, p. 1118) et Sr. Goldschmidt (*ibid.*, 55, 1922, p. 3216) sont à citer particulièrement à ce point de vue.

CHAPITRE VI.

OXYGÈNE MONOVALENT.

a. C'est le mérite de Goldschmidt, d'avoir cherché à résoudre par l'expérience la question de l'existence de radicaux libres à oxygène monovalent (*Ber. d. chem. Ges.* 55, 1922, p. 3194; 56, 1923, p. 1963; *Lieb. Ann.*, 438, 1924, p. 202; 445, 1925, p. 123). L'éther de la phénanthrènehydroquinone a servi de matière première; il fut oxydé en peroxyde, et celui-ci dissocié en radicaux



Bimère, incolore. Monomère, coloré.

Essayées colorimétriquement, les solutions colorées obtenues n'obéissent pas à la loi de Beer. Les solutions benzéniques sont indifférentes vis-à-vis de l'oxygène et de l'oxyde azotique; par contre, on peut fixer du métal alcalin et réaliser la formation d'un éther par le triphénylméthyle. Une solution de brome transforme le radical éthoxylé en phénanthrènequinone. Si l'on remplace le groupe OR par Cl (= 9-chloro-10-phénanthroxyle), on peut, au sein du chloroforme contenant de la pyridine, suivre quantitativement la dissociation en fonction du temps.

En ce qui concerne des combinaisons cycliques, dans lesquelles existe peut-être un oxygène monovalent lié à un carbone trivalent

(*voir* Schönberg et Schütt, *Ber. d. chem. Ges.*, 61, 1928, p. 478).

b. Oxygène monovalent et soufre trivalent. — Du point de vue de la théorie de la valence, une combinaison du type éther *sulfinique* ou *sulfoxyde* ne pourrait être constituée d'une façon asymétrique et, dès lors, ne pourrait posséder d'activité optique

$$O=S\begin{matrix}OR\\C_7H_7\end{matrix} \qquad \text{et} \qquad O=S\begin{matrix}C_6H_4CO\,OH\\C_7H_7\end{matrix}.$$

Mais les travaux de Phillips et Kenyon ont montré que des substances de cette constitution peuvent devenir optiquement actives (*Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 399-417).

Ces combinaisons doivent dès lors être formulées

$$\overline{O} \leftarrow \overset{+}{S}\begin{matrix}OR\\C_7H_7\end{matrix}$$

c'est-à-dire qu'au point de vue valence, elles renfermeraient un atome d'oxygène non saturé monovalent et un atome de soufre trivalent; elles seraient donc des radicaux libres. A l'état homogène, en tant que liquides à point d'ébullition relativement bas, elles sont monomoléculaires d'après les coefficients de température de l'énergie de surface moléculaire (méthode de Ramsay et Shields) :

$t.$	$\gamma.$	$d.$	V.	$\gamma V^{\frac{2}{3}}$.	$\frac{d\{\gamma V^{\frac{2}{3}}\}}{dt}=K.$	
18°	38,48	1,120	164,3	1154,3	2,50	
31	37,03	1,107	166,2	1119,4	2,51	
49,5	35,23	1,091	168,6	1075,4		

Pour des substances associées on trouve $K < 2{,}12$; pour des molécules non associées, $K \geq 2{,}12$.

En rapport avec ce qui précède, rappelons encore la dissociation en radicaux du

Disulfure de triphénylméthyle : $(C_6H_5)_3C-S-S-C(C_6H_5)_3$ (Blieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 544 et 1965). — En solution benzénique, ce disulfure se dissocie déjà à la température ordinaire

$$2(C_6H_5)_3C-S-S-C(C_6H_5)_3 \rightarrow 2(C_6H_5)_3C + 2S-S-C(C_6H_5)_3\ ?$$

Décelé à l'état de peroxyde.

Le sort du radical $\cdots S-S-C(C_6H_5)_3$ n'a pas été déterminé jusqu'à présent. Ce radical sulfuré existe-t-il avec un soufre monovalent, n'est-il pas sensible à l'oxygène et n'est-il pas décomposé lors de la formation des peroxydes de triphénylméthyle par le passage d'oxygène ?

CHAPITRE VII.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

A. — Données expérimentales concernant l'influence de la nature des groupes R sur la dissociation des radicaux

$$(R)_3C.C(R)_3 \rightleftharpoons 2\,C(Ar)_3.$$

I. Considérons d'abord les résultats des déterminations osmotiques de *poids moléculaires*. L'action des groupes R sur le degré de dissociation en radicaux dans le cas des

$$\text{Xanthyl}>\underset{\underset{R}{|}}{C}-\underset{\underset{R}{|}}{C}<\text{Xanthyl} \rightleftharpoons 2\,\text{Xanthyl}>\underset{\underset{R}{|}}{C}-,$$

diminue progressivement dans la série suivante :

$$\underset{100}{\alpha\text{-}C_{10}H_7}>\underset{76}{C_6H_5}\gtrsim\underset{73}{p\text{-}CH_3C_6H_4}>\underset{66\text{-}72}{p\text{-}ClC_6H_4}>\underset{58}{CH}=C(C_6H_5)_2>\underbrace{CH_2C_6H_5}_{\gtrsim 0\,\%};$$

$$\underbrace{C_6H_{11};\ p\text{-}Cl(C_6H_4)CH_2;\ \ldots;\ (CH_3)_2CH;\ \ldots;\ C_4H_9;\ \ldots;\ C_2H_5;}_{(\text{env. } 0\,\%)}$$

$$\underbrace{CH_3;\ \ldots;\ H.}_{(\text{env. } 0\,\%)}$$

II. Si l'on choisit la *couleur* de la solution comme moyen de comparaison des dissociations produites (les radicaux libres communiquant en effet au dissolvant une coloration caractéristique qui devient plus foncée lorsque l'on chauffe la solution à $t\gtrsim 100^0$, s'affaiblit et disparaît à des températures en dessous de 0^0), on constate que des solutions colorées (à la température ordinaire)

sont obtenus pour

$$R = \alpha\text{-}C_{10}H_7;\ C_6H_5;\ p\text{-}CH_3C_6H_4;\ p\text{-}ClC_6H_4;\ CH=C(C_6H_5)_2,$$
$$R = C_6H_{11};\ C_6H_5CH_2\ (\text{fortement coloré à } 100^\circ);$$
$$R = \frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CH;\ \frac{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!CH;$$

Les solutions se colorent seulement vers 100° à 140° quand

$$R = n\text{-}C_4H_9;\ iso\text{-}C_5H_{11};\ iso\text{-}C_4H_9;\ C_2H_5;\ CH_3;\ \alpha\text{-}C_{10}H_7CH_2;\ C_6H_5CH_2.$$

III. *La vitesse d'absorption d'oxygène* (formation de peroxyde) est très rapide à la température ordinaire pour

$$R = \alpha\text{-}C_{10}H_7;\ C_6H_5;\ p\text{-}CH_3C_6H_4;\ p\text{-}ClC_6H_4;\ CH=C(C_6H_5)_2;$$
$$R = C_6H_{11};\ C_6H_5CH_2;\ p\text{-}ClC_6H_4CH_2;$$
$$R = \frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CH;\ \frac{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!CH;$$
$$R = (CH_3)_2CH.CH_2;\ \alpha\text{-}C_{10}H_7CH_2;$$

très lente pour

$$R = n\text{-}C_4H_9;\ iso\text{-}C_5H_{11};\ C_6H_5CH_2CH_2;\ C_2H_5;\ CH_3\quad(1);$$

pratiquement nulle si

$$R = H\ (\text{dixanthyle}).$$

On constate en général que tous les xanthyles à R-aromatiques, dont le degré de dissociation déterminé osmotiquement est grand (50-100 pour 100) donnent lieu également à des solutions colorées et à une rapide absorption d'oxygène. D'autre part, les xanthyles dimères en solution (avec R = benzyle, *p*-chlorobenzyle) accusent aussi une coloration de la solution et une rapide fixation d'oxygène; toutefois la coloration est faible pour R = benzyle (à $t \sim 20^\circ$).

Des groupes aliphatiques ou non aromatiques (R = cyclohexyle, diphénylvinyle $CH=C(C_6H_5)_2$; isopropyle, butyle secon-

(1) Dans la série de combinaisons des dixanthyldiméthyl, diéthyl, ou dibenzyléthanes, la tendance à la scission en radicaux est la plus faible pour CH_3, relativement la plus grande pour le dérivé benzylé. Si l'on accorde au groupe CH_3 (Skraup, *Lieb. Ann.*, 419, 1919, p. 1.; — Meerwein, *ibid.*, 419, 1919, p. 129), la plus grande capacité affinitaire ne serait-ce pas précisément le diméthyldixanthyle qui devrait se dissocier le plus facilement ? *Voir* aussi les recherches de Ziegler et Schnell (*Lieb. Ann.*, 437, 1924, p. 227).

daire et isobutyle) donnent également des solutions fortement colorées et une grande absorption d'oxygène.

Pour R = α-naphtylméthyle $C_{10}H_7CH_2$, on constate une rapide absorption d'oxygène et l'on n'obtient l'apparition de la coloration dans le benzoate d'éthyle que par chauffage à 100° (coloration jaune), à 160° (coloration brune); tandis que pour R = phényléthyle $C_6H_5-CH_2-CH_2$ et phénylpropyle $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2$ (molécules osmotiquement dimères) la formation lente de peroxyde (24 pour 100 de celui-ci respectivement en 3 heures et en 5 heures) et l'apparition d'une faible coloration jaune dans le benzoate d'éthyle à 100° seulement vont de pair.

IV. Peut-on admettre que la dissociation en radicaux ait lieu de façon certaine, dans le cas où se trouvant en présence de molécules dimères, l'on observe une coloration distincte de la solution à la température ordinaire, ou une absorption d'oxygène extrêmement faible ou nulle ?

Schlenk (*Ber. d. chem. Ges.*, 47, 1914, p. 1664; 48, 1915, p. 527) a fait en son temps la découverte que les métaux alcalins (tel le potassium) constituent un réactif pour les combinaisons possédant des valences non utilisées, que ce soit à l'état de valences libres comme dans les radicaux libres, ou à l'état de doubles liaisons. Cette propriété est particulièrement nette pour le pentaphényléthane, lequel se dissocie facilement en radicaux.

Toutefois, K. Ziegler et Thielmann (*ibid.*, 56, 1923, p. 1740) ont montré d'autre part, que ce réactif scinde aussi, avec une remarquable facilité, les éthers aromatiques; déjà à la température ordinaire, par simple agitation, se produit la réaction suivante :

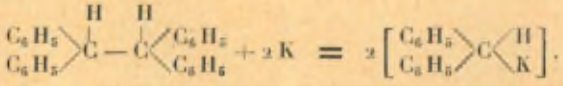
$$ROR' + 2K = R.K + KOR';$$
$$(C_6H_5)_3CO\,C_2H_5 + 2K = (C_6H_5)_3CK + KO\,C_2H_5.$$

Cette réaction pourrait s'interpréter de la façon suivante au moyen de la théorie des ions, si l'on considère le radical aromatique comme amphotère :

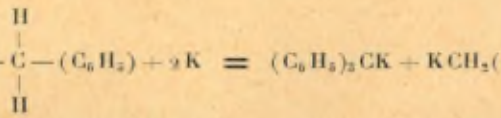
$$(R \rightleftharpoons OR') + 2K = R^-K^+ + [(R'O)^-K^+].$$

Le même réactif agit également sur des hydrocarbures saturés

stables de la série de l'éthane; par exemple sur le 1.1.2.2-tétraphényléthane :

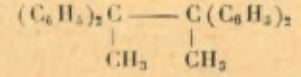


il se forme deux molécules de potassium diphénylméthyle; le 1.1.1.2-tétraphényléthane est scindé de même

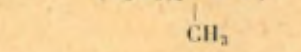


(*voir* E. Marcus, *Dissertation*, Iena, 1914).

Comme une dissociation en radicaux ne peut dans ces cas être envisagée comme existante, ni comme théoriquement vraisemblable à la température ordinaire, on ne peut que conclure avec Ziegler, que dans ces combinaisons saturées existent des liaisons affaiblies entre les atomes de carbone ou entre le carbone et l'oxygène, ces liaisons pouvant être renforcées du fait que l'atome métallique se transformant en cation, cède un électron de valence. Signalons que d'après Ziegler et Schnell (*Lieb. Ann.*, 437, 1924, p. 227) le tétraphénylbutane



par agitation avec le potassium se transforme en



il est complètement saturé à la température ordinaire vis-à-vis de l'oxygène et des halogènes, se décompose cependant facilement à 100° dans le tétrachlorure de carbone en

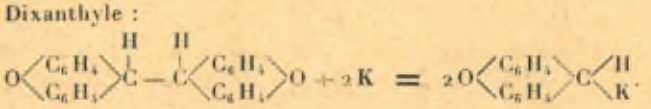
Le tétraphénylhexane

$$(C_6H_5)_2-C(C_2H_5)-C(C_2H_5)-(C_6H_5)_2$$

se décompose déjà à 5° en solution benzénique : on voit que des hydrocarbures saturés se dissocient avec une facilité étonnante dans certaines conditions.

Conant et Garvey Jr. (*J. Am. chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2080) ont montré que cette action du potassium peut être également appliquée au dixanthyle, c'est-à-dire à une substance qui, à en juger par son poids moléculaire osmotique, par la coloration de ses solutions et par l'action de l'oxygène, ne peut être considérée comme dissociée en radicaux libres.

Dixanthyle :



Il y a donc ici une dissociation en radicaux, analogue à celle des hydrocarbures éthaniques signalés plus haut. Le même potassium xanthyle se forme aussi par substitution.

Xanthène :

Les dixanthyles substitués par des alkyles ont été étudiés aussi par Conant et Garvey Jr. (*J. Am. chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2599) au point de vue de cette faculté de dissociation (cleavage) de la liaison éthanique, et cela en suivant qualitativement et quantitativement la formation de la combinaison rouge avec les métaux alcalins.

Le comportement de ces corps vis-à-vis de ces métaux et dans différents solvants apparaît comme suit :

$t \sim 25°$.	Hexaphényléthane.	Dibenzyldixanthyle.	Di-*n*-butyldixanthyle.	Diéthyldixanthyle.
Alliage liquide K, Na :				
a. Dans l'éther	+	+	+	+
b. Dans C_6H_6				
Amalgame Na à 40 °/₀ (liquide) :				
a. Dans l'éther	+	+	+	+
b. Dans C_6H_6	+	+	+	+
Amalgame Na à 1 °/₀ :				
Dans l'éther ou dans C_6H_6	+	—	—	—

$t \sim 25°$.	Diméthyldixanthyle.	Dixanthyle.	Tétraphényléthane.
Alliage liquide K, Na :			
a. Dans l'éther	+	+	+
b. Dans C_6H_6			
Amalgame Na à 40 °/₀ (liquide) :			
a. Dans l'éther	+	+	—
b. Dans C_6H_6	+	—	—
Amalgame Na à 1 °/₀ :			
Dans l'éther ou dans C_6H_6	—	—	—

Le signe + signifie qu'il y a scission (formation de combinaison métallique rouge en 5 minutes), alors que — indique l'absence de cette réaction.

Vraisemblablement y a-t-il dans tous ces éthanes arylés une liaison C — C, susceptible de réaction, relativement facilement rompue et pouvant être saturée par des éléments à « affinité plus forte » tels que les métaux alcalins. Ces derniers fortement « positifs » cèdent ici leurs électrons aux radicaux amphotères

$$(C_6H_5)_2C;\quad O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}H\\ \ \end{matrix}\right.;\quad O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}R\\ \ \end{matrix}\right., \text{ etc.}$$

et la liaison

$$\begin{matrix}\diagdown\\ -C\\ \diagup\end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix}\diagup\\ C-\\ \diagdown\end{matrix}$$

primitivement homopolaire paraît être remplacée par une liaison

$$\begin{matrix}\diagdown\\ -C^-.K^+\\ \diagup\end{matrix}$$

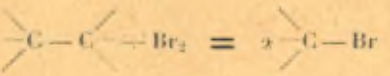
hétéropolaire.

Les choses paraissent se passer ici comme dans les transformations des éléments entre eux

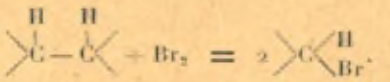
$$Cl_2 \rightarrow Cl_2^{+} + Cl^{-} + 2K = (2K^{+}.Cl^{-}.)$$

Ici également le métal alcalin provoque la rupture de la liaison Cl — Cl, alors que les molécules de chlore ne sont pas scindées en radicaux libres Cl.

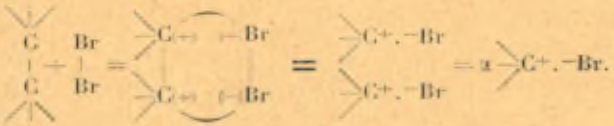
Si l'on considère les radicaux organiques envisagés comme amphotères, on peut s'attendre aussi à ce que la rupture de la liaison C — C puisse être réalisée par les halogènes.



ou



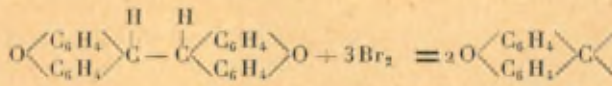
Les atomes d'halogène de caractère négatif prononcé devraient dans ce cas attirer à eux les électrons de la liaison C — C et amener ainsi la rupture de cette dernière



La facile formation de combinaisons additionnelles entre les halogènes, en particulier l'iode, et les hexaaryléthanes, est effectivement l'une des réactions caractéristiques des radicaux libres ou des atomes de carbone non saturés.

Gomberg (*Ber. d. chem. Ges.*, 33, 1900, p. 3158) a montré que pour l'hexaphényléthane (triarylméthyle) l'addition des halogènes (dans le sulfure ou le tétrachlorure de carbone) se fait facilement même entre 0 et 10°. Des déterminations cryoscopiques de poids moléculaire dans le benzène ($t = +5°,5$) ont donné cependant pour l'hexaphényléthane la forme dimère du triarylméthyle $[(C_6H_5)_3C]_2 = 486$ (Gomberg et Cone, *ibid.*, 37, 1904, p. 2033). La même chose a lieu pour le dixanthyle. Conant et Garvey Jr. (*J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2080) ont obtenu

facilement le bromure ou le perbromure à partir de dixanthyle et d'une solution de brome dans le sulfure de carbone



Il est à remarquer à ce propos que le dixanthyle (dimère) ne donne pas lieu à fixation d'oxygène à la température ordinaire et n'accuse pas de coloration même dans le benzoate de méthyle bouillant (éb. 199°). L'hexaphényléthane par contre absorbe l'oxygène avec la plus grande avidité (Gomberg) et donne aussitôt des solutions jaunes.

De façon générale il apparaît donc qu'entre les combinaisons trivalentes non saturées du carbone (triarylméthyles) et les saturées tétravalentes, il existe des formes de transition quant au comportement vis-à-vis de certaines réactions typiques (fixation d'oxygène, de métaux alcalins, d'halogènes) lesquelles restreignent l'emploi de ces réactifs en vue de la recherche de l'atome trivalent non saturé. Nous reviendrons encore ultérieurement sur la relation qui existe entre la couleur (ou le changement de coloration) et la dissociation des radicaux.

B. — La dissociation en radicaux, en rapport avec la température, le solvant et la dilution (1).

La dissociation en radicaux paraît être un processus chimique qui consomme de l'énergie, qui se produit donc avec absorption de chaleur. Les solutions des hydrocarbures dissociables prennent une teinte plus foncée par augmentation de la température, par suite de la dissociation plus avancée en radicaux, et prennent une teinte moins accusée ou deviennent même incolores aux basses températures, par suite de la rétrogradation de la concentration en radicaux.

Des déterminations osmotiques de poids moléculaires dans le benzène aux températures de congélation ou d'ébullition de ce solvant donneront des valeurs différentes pour une même

(1) *Voir* Walden, *Chemie der freien Radikale*, Leipzig, 1924, p. 286-310.

substance. On a trouvé ainsi dans le benzène :

$[(C_6H_5)_3C]_2 = 486$	Cryoscopie ($t = 5°,3$)	Ebullioscopie ($t = 80°$)
Concentration : $p \sim 25$	$M \leqslant 457$	$M \leqslant 387$
	(Gomberg, 1904)	(Schlenk, 1912)

Cependant la réaction de scission dépend également de la nature du solvant, puisque la même substance pour une dilution (v) et une température approximativement la même peut donner, dans des solvants différents, des degrés de dissociation inégaux; ainsi :

Di-*p*-méthoxyhexaphényléthane : dans le benzène ($t = 5°,3$);
$v = 19$ litres — Degré de dissoc. : $\alpha = 0,22$

dans le bromotoluène ($t = 9°,6$): Degré de dissoc. : $\alpha = 0,38$ — dans le nitrobenzène ($t = 5°,7$). $\alpha = 0,30$

L'influence de la concentration c (ou de la dilution v) sur le degré de dissociation en radicaux peut aussi être dégagée des données numériques relatives aux poids moléculaires.

Si l'on considère la réaction de dissociation

$$(Ar)_3C - C(Ar)_3 \rightleftharpoons C(Ar)_3 + C(Ar)_3$$

et les concentrations

$$c \qquad c_1 \qquad c_1$$

si la scission en radicaux s'effectue réellement d'après cette équation, la loi d'action de masses doit y être applicable et l'on doit avoir

$$K = \frac{c_1 \times c_1}{c} = \frac{c_1^2}{c}.$$

Soient α la partie dissociée, $(1-\alpha)$ la partie non dissociée, v la dilution en molécules par litre, on obtient ainsi pour la constante de dissociation K

$$K = \frac{\alpha^2}{v^2} : \frac{1-\alpha}{v} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$$

si

$$\frac{M \text{ théorique}}{M \text{ trouvé}} = i, \qquad \alpha = (i-1) = \left(\frac{M \text{ théorique}}{M \text{ trouvé}} - 1\right).$$

En utilisant les résultats des mesures cryoscopiques de Gomberg

dans la naphtaline, on peut faire les calculs pour le cas du

Phénylxanthyle $\left[O\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown\end{matrix}\right]^2$, $M_{\text{théorique}} = 514,2$.

Concentration p.	Dilution v.	M trouvé.	$\alpha = (i - 1)$.	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$.
1,14.....	46,14	293,7	0,76	0,052
1,37.....	38,4	301,9	0,70	0,043
1,49.....	35,3	302,6	0,70	0,046
2,44.....	21,56	316,9	0,62	0,047
3,00.....	17,5	320,9	0,60	0,051
4,25.....	12,38	337,4	0,52	0,046
4,55.....	11,56	335,5	0,53	0,052
4,81.....	10,93	339,0	0,50	0,046
5,72.....	9,20	346,1	0,49	0,051
			En moyenne :	0,049

Signalons que les valeurs relatives à M trouvé ont été obtenues par Gomberg au cours de quatre séries d'expériences distinctes (1917); l'application que nous en avons faite dans ces calculs, ainsi que nos vérifications pour contrôle, montrent la haute précision de ces délicates mesures faites avec les triarylméthyles altérables. Les différentes valeurs de K accusent une bonne concordance, ce qui est une preuve de l'exactitude de l'équation de dissociation simple donnée plus haut.

Cette constante de dissociation K [1] peut ainsi servir à caractériser l'hydrocarbure examiné, tout comme les constantes d'affinité ou de dissociation K_0 d'Ostwald sont des valeurs numériques caractéristiques pour les acides.

C. — La soi-disant « capacité affinitaire » des différents groupes R.

L'existence des triarylméthyles libres a été expliquée au point de vue chimique par Thiele (1901) et A. Werner (1906) en invoquant la quantité d'affinité particulièrement grande, utilisée

[1] On trouve d'autres constantes dans *La Chimie des radicaux libres* de Walden (1924, p. 288 et suiv.); *voir* aussi Löwenbein et Schmidt, *Ber. d. chem. Ges.*, 60, 1927, p. 1853.

par les valences méthaniques dirigées vers les trois groupements aryles :

$$(Ar = C_6H_5,\ C_6H_4CH_3,\ C_{10}H_7,\ \text{etc.}).$$

Réciproquement on peut avec WERNER envisager la capacité affinitaire de groupes et radicaux donnés.

Cette conception de capacité affinitaire se heurte à des contradictions dans le domaine des hydrazyles (GOLDSCHMIDT, *Ber. d. chem. Ges.*, 55, 1922, p. 633; *Lieb. Ann.*, 437, 1924, p. 194). Dans l'appréciation de cette question complexe interviennent de nombreux facteurs. On doit reconnaître que la préparation à l'état pur, en particulier des radicaux azotés, si peu stables, est un problème excessivement délicat, lequel n'a pas toujours été résolu expérimentalement dans des conditions égales pour tous les types de radicaux. Les impuretés des radicaux synthétisés, résultant de matières premières souvent complexes ainsi que des méthodes de préparation peuvent dans certains cas influencer catalytiquement leur stabilité et leur décomposition, et fausser les conclusions relatives à la « capacité affinitaire ».

Il y a lieu encore de faire remarquer que l'évaluation de la « capacité affinitaire », d'après une dissociation plus ou moins forte en radicaux, résulte de données expérimentales obtenues en solution. Le processus de dissociation lui-même correspond à une réaction d'équilibre

$$(Ar)_3C-C(Ar)_3 \rightleftarrows 2C(Ar)_3.$$

Pour une substance déterminée, l'équilibre est variable avec le solvant, la concentration et la température, et un solvant déterminé agit à un degré différent sur la dissociation de différentes substances dissociables. Il est dès lors inadmissible (bien que la chose ait été faite fréquemment) de comparer les « capacités affinitaires » de radicaux au moyen de valeurs numériques tirées de mesures faites, tantôt par congélation de solutions benzéniques (à $t = 5°$), tantôt dans le toluène bouillant (à $t = 110°$) ou encore par congélation dans la naphtaline (à $t = 80°$), et cela avec des concentrations choisies arbitrairement. Cette comparaison devrait être faite pour des états correspondants, c'est-à-dire au moyen de constantes de dissociation déduites de la loi d'action de masses

et se rapportant au même solvant, aux mêmes températures, ainsi qu'à des concentrations moléculaires. Dans ce qui suit nous considérons de plus près cette question de la capacité affinitaire de groupements R déterminés, en nous basant sur des mesures électrochimiques connues. Nous donnerons d'abord le tableau suivant :

RADICAUX R.	CONSTANTE DE DISSOCIATION K dans l'eau à 25°.		DISSOCIATION EN RADICAUX dans le benzène à 5°.	
	Bases R.NH_2H_2O.	Acides R.COOH.	Triarylméthyles $R(C_6H_5)_2C.C(C_6H_5)_2R$.	Xanthyles R(xanthyl)-(xanthyl)-R.
CH_3	$6,4\times10^{-4}$	$1,8\times10^{-5}$	pratiquement non décelable	pratiquement non décelable
C_2H_5	$6,5\times10^{-4}$	$1,5\times10^{-5}$		
$C_6H_5CH_2$ benzyle	$2,4\times10^{-5}$	5×10^{-5}		
p-$CH_3O.C_6H_5$ p-anisyle	$6(1,5)\times10^{-9}$	3×10^{-5}	27 %	dans la naphtaline à 80°
p-$CH_3.C_6H_4$ p-tolyle	$1\text{-}3\times10^{-9}$	$4,3\times10^{-5}$	–	73 %
β-$C_{10}H_7$ β-naphtyle	2×10^{-10} (?)	$5,2(6,8)\times10^{-5}$	33 %	–
C_6H_5 phényle	$5,4\times10^{-10}$	$6,5\times10^{-5}$	> 0 %	76 %
o-$CH_3.C_6H_5$ o-tolyle	$3,1\times10^{-10}$	12×10^{-5} (?)	–	–
o-$CH_3O.C_6H_4$ o-anisyle	2×10^{-10} (?)	8×10^{-5} (?)	30 %	–
p-ClC_6H_4 p-chlorophényle	$1,3\times10^{-10}$	9×10^{-5}	–	env. 72 %
	$1,2\times10^{-11}$			
α-$C_{10}H_7$ α-naphtyle	9×10^{-11}	3×10^{-4}	> 60 < 90 %	100 %
p-$NO_2C_6H_4$ p-nitrophényle	1×10^{-12}	4×10^{-4}	–	–
o-$NO_2C_6H_4$ o-nitrophényle	1×10^{-13}	$6,3\times10^{-3}$	–	–

La première série comprend les *bases*. Les groupes R y sont disposés dans l'ordre décroissant des constantes de dissociation K d'Ostwald. Si l'on considère comme propriété des bases leur faculté de s'additionner H OH (formation d'hydroxydes) ou de s'additionner des hydracides (formation de sels), ou bien, exprimé en langage moderne avec Lowry et Brönsted, leur faculté de s'additionner des protons H^+, la série des valeurs de K donnée ci-dessus exprime la tendance décroissante à la formation de bases ou à la fixation d'ions H^+; ou encore l'électronégativité croissante des radicaux figurés dans le tableau. En accord avec ceci, cette même suite de groupes représentera l'électronégativité croissante des CO OH dans la deuxième série du tableau, c'est-à-dire leur faculté de dissociation en ions dans les acides

$$-COOH \rightleftharpoons (-COO)^- + H^+;$$

ou encore par inversion du processus précédent, la faculté de fixation d'électrons et la dissociation des acides. Pour autant que les constantes pour les bases et les acides soient déterminées avec précision pour une même groupe R, ce parallélisme se manifeste presque sans exception :

Radicaux CH_2	o. $NO_2C_6H_4$
K_{acide}	va en augmentant $\longrightarrow$
k_{base}	va en diminuant $\longleftarrow$

Est-il possible de déduire des rapports donnés plus haut des conclusions sur la dissociation des hydrocarbures en radicaux libres ? La dissociation s'accomplit relativement facilement, dans le benzène, le naphtalène, etc., milieux à constante diélectrique très faible ($\lesssim 2{,}2$) ; on sait d'autre part que ces éthanes hexarylés, partiellement dissociés, deviennent de bons ou de relativement bons électrolytes dans des solvants à constante diélectrique plus élevée (par exemple dans SO_2 à constante ~ 15). Enfin, on sait que les mêmes mêmes radicaux $(Ar)_3C$ sont capables de donner avec certains anions inorganiques typiques (tels Br^-, I^-, ClO_4^-) des sels colorés caractéristiques, lesquels se comportent comme des électrolytes typiques (comme $N(C_2H_5)_4ClO_4$, par exemple) dans des solvants fortement ionisants tels que l'acétone, l'acétonitrile, le nitrométhane. Il en résulte que ces radicaux libres possèdent à un haut degré la faculté de céder des électrons à ces générateurs d'anions, en se transformant eux-mêmes en cations :

$$(Ar)_3C.ClO_4 \rightleftharpoons (Ar)_3C^+ - ClO_4^-.$$

De ce point de vue les triarylméthyles libres forment une classe spéciale

BASES RNH_2	RADICAUX $(Ar)_3C.$	ACIDES RCOOH.	RADICAUX $(Ar)_3C.$
ixation de protons :	Perte d'électrons :	Partage d'électrons :	Fixation d'électrons :
$.NH_2+H^+ \rightarrow RNH_3^+$	$(Ar)_3C-\varepsilon \rightarrow (Ar)_3C^+$	$RCOOH \rightarrow RCOO^- + H^+$	$(Ar)_3C+\varepsilon \rightarrow (Ar)_3C^-$

Ajoutons que ce furent Schlenk et Marcus (*Ber. d. chem. Ges.*,

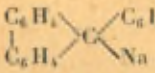
47, 1914, p. 1664) qui observèrent les premiers la facile addition de métaux aux radicaux à carbone trivalent. Que ce soit à partir des chlorures

$$Ar_3C.Cl + 2\,Na = Ar_3C.Na + NaCl \qquad \text{(dans l'éther)}$$

ou par addition directe

$$(C_6H_5C_6H_4)_2(\alpha\text{-}C_{10}H_7)C + Na = (C_6H_5C_6H_4)_2C.Na.(\alpha\,C_{10}H_7) \qquad \text{(violet noir)};$$

de même pour



(aiguilles rouge orange),

se forment les dérivés sodiques, lesquels s'altèrent immédiatement à l'air. Les solutions éthérées d'un rouge intense sont conductrices (1).

Déjà en 1903 (Walden, *Z. phys. Ch.*, 43, 1903, p. 453) j'avais prévu pour ces radicaux un caractère amphotère. A la suite de la préparation des dérivés alcalins dans l'ammoniac liquide

$$(C_6H_5)_3CH + Na \rightarrow (C_6H_5)_3CNa,$$

Kraus et ses collaborateurs (*J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2756; 47, 1925, p. 2739) ont fixé ce caractère amphotère. Le chlorure de triphénylméthyle $(C_6H_5)_3C\,Cl$ est également un bon conducteur dans l'ammoniac liquide (1). Cela mène aux conclusions suivantes :

$$(C_6H_5)_3CCl \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^+ + Cl^-$$

---

(1) Comme $(C_6H_5)_3\,CCl$ cristallise de l'ammoniac avec 2 molécules de NH_3, et subit en solution dans l'ammoniac une aminolyse décelable, on pourrait attribuer la conductibilité à la formation d'un complexe :

$$[(C_6H_5)_3C.2NH_2]Cl \rightleftharpoons (C_6H_5)_3CNH_2.NH_4Cl.$$

La conductibilité du dérivé sodique $(C_6H_5)_3\,C\,Na$ dans l'éther pourrait être attribuée aussi à la formation d'une combinaison d'oxonium :

$$(C_2H_5)_2O + (C_6H_5)_3CCl \rightleftharpoons \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Na \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix} \rightleftharpoons Na^+ + O\!<\!\!\begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix}^-$$

D'après Sidgwick cet ion éthéré complexe serait un cation.

et

$$(C_6H_5)_3CNa \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^- - Na^+ \quad (^1).$$

Le même radical est donc cation dans un cas, anion dans l'autre; dans un cas il libère un électron, dans l'autre il le fixe. Il se comportera comme cation quand il se trouvera en présence d'un reste à forte affinité électronique (tel ClO_4 ou les halogènes); si par contre un métal alcalin (K ou Na) caractérisé par une facile libération d'électrons est lié au radical $(Ar)_3C$, celui-ci deviendra un anion! En d'autres termes, le triarylméthyle change de caractère électrochimique sous l'influence de son partenaire, il s'adapte au type de la substance maîtresse dans laquelle il entre comme substituant. On voit ainsi qu'on pouvait s'attendre à ce que la série ordonnée pour le type $R.NH_2.H_2O$ soit inversée pour le type $RCOOH$ (base $\rightleftharpoons$ acide). On ne retrouvera cependant pas cet ordre significatif si l'on vérifie l'action du radical $R=(Ar_3)C$, successivement dans les substances de type $(Ar)_3C-C(Ar)_2$ [(xanthyle) R]$_2$ et tétraphénylhydrazine. La soi-disant « capacité affinitaire » de ces radicaux $R=(Ar)_3C$ est donc variable et n'apparaît de façon non ambiguë, comme fonction des groupes liés avec R, que dans les séries strictement homologues, c'est-à-dire pour un type bien constant de combinaison. Si à partir des formules électrochimiques données plus haut on cherche à se représenter les triarylméthyles libres $(Ar)_3C$ et les hexaaryléthanes $(Ar)_3C-C(Ar)_3$, on aboutit à la conclusion que les hexaaryléthanes sont des substances caractérisées par une très grande mobilité des électrons des deux carbones éthaniques $>C-C<$ chacun des groupes $(C_6H_5)_3C$ étant toujours capable de céder un électron à l'autre, et pouvant ainsi changer constamment de polarité. La molécule devient ainsi chimiquement instable et la rupture de la liaison éthanique avec mise en liberté de radicaux isolés peut en résulter.

On peut se demander quelle est la répartition électronique pour

---

(1) Si les deux électrolytes étaient simultanément présents dans la solution ammoniacale, quelles valeurs de la conductibilité obtiendrait-on ? [Le cas est connu depuis longtemps pour Na Cl, mais pas pour le sel $(C_6H_5)_3C^+C^-(C_6H_5)_3$.]

les radicaux fortement dissociés à la température ordinaire, éventuellement à 100 pour 100, susceptibles donc d'exister à l'état libre, si l'on adopte les formules habituelles.

Ainsi pour l'hexabiphényléthane :

$$(C_6H_5.C_6H_4)_3C-C(C_6H_4.C_6H_5)_3$$
$$\rightarrow\ 2(C_6H_5.C_6H_4)_3C\ \rightarrow\ (C_6H_5.C_6H_4)_3\overset{+}{C}-\overline{C}(C_6H_4.C_6H_5)_2\ ?$$

De tels radicaux sont-ils des non-électrolytes ? Sont-ils analogues aux sels complètement décomposables en ions et cristallisent-ils en réseau ionique ?

D. — L'électrochimie des triarylméthyles libres.

a. Les triarylméthyles libres en tant qu'ions. — C. A. Knorr (*Z. anorg. Chem.*, 129, 1923, p. 128) donne les constitutions électroniques suivantes pour les trois isomères de valence du triphénylméthyle :

Anion.	Cation.	Radical libre.
$\left[(C_6H_5)_3\overset{=}{\underset{=}{=}}C=\right]^-$	$\left[(C_6H_5)_3\overset{=}{\underset{=}{=}}C\right]^+$	$\left[(C_6H_5)_3\overset{=}{\underset{=}{=}}C-\right]$

Le carbone possède quatre places de coordination, les traits symbolisent les électrons de valence disponibles. L'anion apparaît comme un système électronique complété en octet, et nous pouvons ainsi imaginer la formation simultanée de deux ions à partir du radical libre

$$2\left[(C_6H_5)_3\overset{=}{\underset{=}{=}}C-\right]\ \rightleftarrows\ \left[(C_6H_5)_3\overset{=}{\underset{=}{=}}C=\right]^-+\left[(C_6H_5)_3\overset{=}{\underset{=}{=}}C\right]^+$$

On rencontre des représentations analogues chez Lewis (*Valence*, 1923, p. 80 et suiv.). Cet auteur écrit : « Ainsi l'iode pur fondu conduit le courant, montrant l'existence d'ions tels que I^+ et I^-. » La conductivité du triphénylméthyle dissous dans l'anhydride sulfureux liquide est due probablement aux ions Ph_3C^+ et Ph_3C^-.

Kharash et Marker (*J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 3138), considérant la grande électronégativité des groupes aryles, concluent que $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$ doit constituer une combi-

naison instable; ils ajoutent que tout supplément d'énergie pourra déplacer un ou deux électrons de la couche électronique du carbone méthanique, provoquant ainsi une rupture dans la molécule, ou ce que nous appelons ionisation. Ce qui peut se formuler par

$$(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3 \rightarrow (C_6H_5)_3C^+ + (C_6H_5)_3C^-,$$

les deux ions étant simultanément présents.

Arrêtons-nous à ces interprétations et cherchons à les vérifier dans leurs conséquences. On peut choisir à cette fin trois hexaaryléthanes différents qui, d'après les données cryoscopiques dans le benzène, sont dissociés à des degrés divers en radicaux libres, c'est-à-dire en $(Ar)_3C^+ + (Ar_3)C^-$.

Leur conductivité électrique déterminée à dilution sensiblement égale dans le même solvant donne :

	I. HEXAPHÉNYLÉTHANE (1). $[(C_6H_5)_3C-]_2$.	II. TÉTRAPHÉNYLDI-*o*-MÉTHOXYPHÉNYLÉTHANE (2). $[(C_6H_5)_2(CH_3.O.C_6H_4)C-]_2$.	III. TÉTRAPHÉNYLDI-β-NAPHTYLÉTHANE (1). $[(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C-]_2$.
Dissociation en radicaux :			
$t = 5°$ dans benzène, $v \sim 40$...	$\geqq 0$ %	30 %	33 %
Conductivité dans SO_2 :			
Dilution $v = 62$.....	$\lambda = 30,3$ ($t = -8°$)	4,6 ($t = -10°$)	22,1 ($t = -8°$)
» $v = 261$.....	$\lambda = 35$ »	6,4 »	39,4 »
Bromures $(Ar)_3.CBr$:			
$v = 261$	$\lambda = 105$ »	114 »	118 »

Le radical (I) le moins dissocié et le radical (III) dissocié à 33 pour 100 ont pratiquement la même conductivité, alors que le radical (II) dissocié à 30 pour 100 accuse une très faible valeur de λ. Les mobilités des ions (cations) sont à peu près égales pour les trois radicaux (comp. les bromures), d'où il résulte que les grandes différences obtenues pour les valeurs de λ ne leur sont pas imputables.

Les deux éthanes (II et III), dissociés sensiblement au même

(1) GOMBERG et SULLIVAN jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1818.

(2) GOMBERG et NISHIDA, *ibid.*, 45, 1923, p. 206.

degré, apparaissent donc comme tout à fait différents, alors que l'hexaphényléthane (I) présumé peu ou pas dissocié apparaît avec une forte concentration ionique.

L'hypothèse simple de la dissociation en deux ions

$$(Ar)_3C-C(Ar)_3 \rightleftharpoons 2(Ar)_3C$$

doit donc être complétée en tenant compte de l'action du solvant, si l'on cherche à représenter exactement et complètement le phénomène.

Si les choses se passaient aussi simplement qu'on les a envisagées plus haut, les mêmes ions [cation et anion, $C(C_6H_5)_3^+$ et $C(C_6H_5)_3^-$] devraient exister pour les solutions de triphénylméthyle aussi bien dans l'éther que dans l'anhydride sulfureux.

Ces deux solutions devraient dans ce cas absorber la lumière de façon identique.

Wieland et K. H. Meyer (*Ber. d. chem. Ges.*, 44, 1911, p. 2557) ont par contre démontré expérimentalement que le triphénylméthyle dans l'anhydride sulfureux présente un spectre d'absorption continu; en solution organique non conductrice, donc aussi dans l'éther, il accuse un spectre de bandes (spectre de radical !). En ce qui concerne la question de la « solvatation », rappelons que déjà en 1903, après que j'eus démontré (*Z. phys. Chem.*, 43, 1903, p. 385 et 443; *Ber. d. Chem. Ges.*, 35, 1902, p. 2020), de même que Gomberg (*Ber. d. Chem. Ges.*, 36, 1903, p. 3928) que dans l'anhydride sulfureux, le triphénylméthyle est relativement bon conducteur, j'ai tenté de trouver une explication de ce fait curieux qu'un hydrocarbure $(Ar)_3C$ puisse se muer brusquement en électrolyte! J'ai admis une première réaction au sein de SO_2 avec formation d'un composé d'addition jaune, lequel se dissocierait ensuite en ions. :

$$2(C_6H_5)_3C + SO_2 \rightleftharpoons [(C_6H_5)_3C]_2SO_2 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3C^+ + SO_2^{--}.$$

Si l'on admet une dissociation par étapes, on aura vraisemblablement les ions intermédiaires suivants :

$$[(C_6H_5)_3C]_2SO_2 \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^+ + [(C_6H_5)_3C.SO_2]^-,$$

c'est-à-dire que l'anion est un ion d'acide sulfinique ou un ion

de triarylméthyle « solvatisé », alors que le cation apparaît comme étant simplement $(C_6H_5)_3C^+$.

A l'appui de cette manière de voir, on peut invoquer les faits suivants :

Le triphénylméthyle donne avec l'anhydride sulfureux une combinaison moléculaire se présentant sous forme de cristaux d'un rouge fuchsine et la solution rouge violacée dans SO_2 est conductrice (Schlenk et Weickel, *Lieb. Ann.*, 372, 1910, p. 11). Le sodium triphénylméthyle $(C_6H_5)_3C\,Na$ donne en solution éthérée par SO_2 presque quantitativement le sel $(C_6H_5)_3C.SO_2Na$; ce dernier, dans l'eau et par l'action de l'air, libère de l'anhydride sulfureux (Schlenk et Ochs, *Ber. d. chem. Ges.*, 49, 1916, p. 813). Schlenk et Wieland, pour ces raisons (*ibid.*, 44, 1911, p. 2558), admettent comme certaine la formation de semblables combinaisons moléculaires entre le radical libre et SO_2. Des réactions d'addition en tant que réactions primaires sont admises aussi par Hantzsch (*ibid.*, 54, 1921, p. 2607), puisqu'il envisage la formation de sels de triphénylcarbonium soit d'un acide sulfinique

$$[(C_6H_5)_3C.SO_2]^-[(C_6H_5)_3C]^+,$$

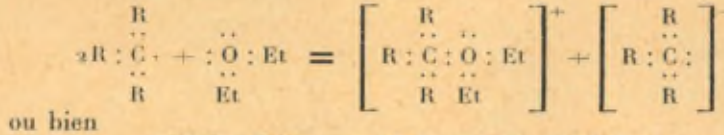
soit d'un hydrosulfite

$$(S_2O_4)^=[(C_6H_5)_3C]_2^{++}.$$

Les deux manières de formuler doivent donner lieu à une scission conduisant à des types d'ions semblable, à ceux imaginés par Walden! Alors que des auteurs tels que Knorr, Lewis, et Karasch, cités plus haut, ne prennent pas la solvatation en considération, on constate que celle-ci est envisagée dans les conclusions les plus récentes d'un théoricien très en vue. Sidgwick (*The electronic theory of valency*, 1927, p. 271) donne en effet l'explication suivante :

« La trivalence telle qu'elle existe dans les triarylméthyles, où l'atome possède un groupement de valence de 7 électrons, ne se manifeste que sous l'influence d'une coercition extrême, et est excessivement instable. L'ionisation et la coordination sont inconnues pour le carbone, si ce n'est comme moyen d'échapper à cet état trivalent. Si un dérivé trivalent tel que le triphénylméthyle est dissous dans un solvant ionisant comme l'anhydride sulfureux

ou l'éther, celui-ci donne lieu à la formation d'un lien de coordination avec un atome trivalent, augmentant ainsi son groupe de valence de 7 à 9 électrons. Un de ces neuf électrons est capté par un second atome de carbone trivalent et deux ions sont formés dans chacun desquels un octet complet est constitué :



ou bien

$$2(R)_3C + OEt_2 = (R_3C \leftarrow Et)^+ + (R_3C)^-. \text{ »}$$

Il est à remarquer que cette représentation n'est peut-être pas tout à fait justifiée pratiquement, car les triarylméthyles libres accusent en solution éthérée une ionisation et une conductivité à peine mesurables. Par contre, les solutions dans l'anhydride sulfureux sont conductrices. S'il faut admettre pour elles comme pour les solutions éthérées la formation simultanée d'anion et de cation d'après l'équation

$$2R_3C + SO_2 = (R_3C.SO_2)^+ + R_3C^-,$$

il y a lieu de remarquer que le cation du triphénylméthyle étant coloré en jaune, l'anion par contre en rouge intense, la solution devrait être colorée en rouge orange. Mais les solutions conductrices dans SO_2 sont jaunes.

Du point de vue purement chimique, on peut objecter que la formation d'un cation $[(Ar)_3 C\,SO_2]^+$ paraît bien moins probable que la formation d'un anion $[(Ar)_3 C\,SO_2]^-$, ainsi que cela a été admis par moi (1903) et par HANTZSCH (1921), et ainsi que cela a pu être prouvé de façon plus nette par les arguments chimiques et électrochimiques donnés plus haut.

On pourrait peut-être invoquer aussi en faveur de cette hypothèse des octets, le fait que le triphénylméthyle forme de façon si caractéristique des combinaisons solides avec différentes substances, notamment avec les éthers aliphatiques et aromatiques, les cétones, aldéhydes, éthers-sels, nitriles, avec le chloroforme, le sulfure de carbone, les oléfines, les hydrocarbures saturés (heptane, décane, cyclohexane), l'anhydride sulfureux, etc. Une molécule de $R_2C - CR_3$ y est toujours combinée à une molécule

de l'autre composé. Un fait reste inexpliqué, c'est qu'à l'encontre du triphénylméthyle, d'autres hexaaryléthanes bien plus fortement dissociés ne jouissent pas de cette faculté d'addition (tels l'α-naphtyldiphénylméthyle, le β-naphtyldiphénylméthyle, le *p*-méthoxytriphénylméthyle), lesquels existent pourtant à raison de 70-30 pour 100 à l'état de radicaux libres (Gomberg).

Au lieu d'envisager la présence simultanée de cations et d'anions, formés à partir du radical libre, il peut être intéressant de se placer à un autre point de vue : Si l'on admet l'analogie des radicaux libres avec les métaux alcalins (en tant que générateurs de cations), si l'on admet aussi que les métaux alcalins sont de bons conducteurs dans l'ammoniac liquide, par suite de la libération d'un de leurs électrons dans ce solvant (Kraus), ne peut-on envisager qu'un processus identique intervienne dans une certaine mesure pour les radicaux libres dans SO_2 liquide ?

$$\underset{\text{Radical libre.}}{(Ar)_3C(\varepsilon)} \xrightarrow{\text{solvant}} \underset{\text{Cation.}}{(Ar)_3C^+} + \underset{\text{Électron.}}{\varepsilon} \text{ et } xSO_2 + y\varepsilon \rightarrow \underset{\text{Anion du solvant.}}{[(SO_2)_x(\varepsilon)_y]^-}$$

b. La couleur des radicaux libres (triarylméthyles et autres). — Le changement de couleur corrélatif à la dissociation en radicaux

$$(Ar)_3C-C(Ar)_3 \rightleftarrows 2C(Ar)_3$$

est un des phénomènes fondamentaux, caractéristiques de cette dernière. Il se manifeste également lors de la formation de radicaux libres de l'azote et de l'oxygène. On admet que la couleur des solutions augmente parallèlement à la dissociation et à la concentration en radicaux libres :

$$\underset{\substack{\text{Hexaaryléthane.}\\ \text{incolore.}}}{(Ar)_3C-C(Ar)_3} \underset{\text{à basse température}}{\overset{\text{solvant}}{\rightleftarrows}} \underset{\substack{\text{Triaryl-}\\ \text{méthyle}\\ \text{libre.}\\ \text{coloré.}}}{2C(Ar)_3}$$

Par refroidissement elle s'atténue.

Si l'hydrocarbure a déjà par lui-même à l'état solide une couleur foncée accentuée, c'est qu'il est dissocié à 100 pour 100. C'est un radical libre ou une solution solide de di-triarylméthyle et de triarylméthyle libre.

Tandis que Wieland, Schlenk et d'autres admettent cette relation de cause à effet entre l'apparition de radicaux et celle de la couleur, Gomberg défend un autre point de vue. Par une étude approfondie des changements de couleur provoqués par la dilution et la température d'une part, de la variation de la dissociation en radicaux d'autre part, il aboutit à la conclusion que la couleur des radicaux libres ne proviendrait pas uniquement de la dissociation des hexaaryléthanes, mais dépendrait aussi d'une tautomérisation parallèle de la forme benzénoïde (incolore) des triarylméthyles en une forme quinonique colorée :

Dimère incolore.

$(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$

Monomère benzénoïde incolore. Quinonique coloré.

$\xleftarrow[\text{Dissociation}]{\longrightarrow} (C_6H_5)_3C + (C_6H_5)_3C \rightleftharpoons (C_6H_5)_2=C_6H_4=H$

Tautomérisation.

(Gomberg et Sullivan jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1825; Gomberg et Forrester, *ibid.*, 47, 1925, p. 2373; Gomberg et Mc Gill, *ibid.*, 47, 1925, p. 2404; Gomberg, *Chem. Reviews*, vol. I, 1924, p. 119; Lund, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 1357).

De cette façon il y aurait à distinguer deux formes de radicaux libres, l'une incolore, l'autre colorée.

Si le solvant, la dilution et la température influençaient au même degré la vitesse et l'équilibre de la dissociation en radicaux et la tautomérisation de ces derniers, le changement de couleur des hexaaryléthanes pourrait servir de mesure du degré de dissociation, mais dans ce cas seulement; si les vitesses de ces processus sont différentes; et les recherches de Gomberg le démontrent, ce caractère conduira à des erreurs d'interprétation.

Qu'il me soit permis d'attirer encore l'attention sur ce qui suit :

On admet que l'augmentation d'intensité de la coloration, qui apparaît par chauffage ou dissolution chez certaines combinaisons salines ou oxydes métalliques et autres, est liée à la déformation des couches électroniques ou à la déformation des trajectoires des électrons (Meisenheimer, 1921; Fajans, 1923), ou encore, serait une conséquence de la saturation incomplète des valences prin-

cipales (W. Biltz, 1923). On pourrait peut-être aussi envisager dans ces cas un déplacement facile des électrons.

D'autre part, Löwenbein et Katz (*Ber. d. chem. Ges.*, 59, 1926, p. 1379) ont pu montrer que les solutions dans les hydrocarbures benzéniques de certaines substances non dissociables en radicaux (par exemple les spirodinaphtopyranes) se colorent en bleu violet par chauffage à 80-100° pour redevenir incolores par refroidissement. Ce changement de couleur (qui a été attribué à une tautomérisation en forme quinonique) peut toutefois, d'après Löwenbein et Schmidt (*ibid.*, 60, 1927, p. 1856), être obtenu également par une pression forte d'environ 3000^{atm}. D'autre part des combinaisons incolores, pour lesquelles une dissociation en radicaux a été démontrée osmotiquement, telles que les bischrométhyles, les nitriles tétraarylsucciniques (*voir* plus haut) ont également donné lieu à l'état solide à l'apparition de la couleur des radicaux libres (respectivement verte émeraude et jaune) par l'effet de la même pression ! On peut se demander si ces déformations de trajectoires électroniques consécutives à l'action de la température et des solvants cycliques ne sont pas capables de développer aussi la couleur chez les hexaaryléthanes non dissociés ou encore d'influencer la couleur des radicaux libres ?

c. La couleur des ions de triarylméthyle [*cation* $(Ar)_3C$ *à l'état de sel*]. — Dans ce qui précède il a été question à plusieurs reprises de la couleur des cations $(Ar)_3C^+$. Pour étudier cette question d'une façon plus approfondie, il était nécessaire d'avoir recours à des sels typiques de ce tion (sels de carbonium) et d'opérer dans des domaines de dilution aussi étendus que possible, afin d'exclure l'existence d'agrégats complexes de sels et d'ions, dont la présence pouvait masquer la couleur de la solution et des ions. Il était souhaitable de tenir compte aussi de l'influence de la température, car des changements de coloration par variation, de cette dernière, ont été observés pour les sels du triarylméthyle. La cause des changements, toutefois, ne saurait être la même ici que pour ceux observés dans la dissociation des hexaaryléthanes eux-mêmes.

En fait de sels, on a choisi les perchlorates $(Ar)_3C.ClO_4$; les solvants employés furent l'acétonitrile et l'acétone. Les mesures

de conductivité [1] furent effectuées de la même façon que dans mes autres recherches sur les solutions non aqueuses. Dans le tableau suivant v exprime la dilution en litres pour une molécule de sel; λ, la conductivité moléculaire; $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$, le degré de dissociation classique quand λ_∞ = la conductivité extrapolée pour une dilution $v = \infty$.

I. — *Dissolvant : Acétonitrile* CH_3CN ($t = 25°$).

A. — Sel dissous : Perchlorate de *p*-anisyldiphénylméthyle

$(CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)_2CClO_4$.

1.	$v =$ 28,6	65,16	102,6	180,5	349,2	605,1	988,2
	$\lambda =$ 116,9	127,2	131,4	136,0	143,0	148,25	151,0

La solution initiale ($v = 28,6$) était orange foncé; par dilution croissante, la couleur pâlit.

2.	$v =$ 100	250	805,5	1500	2750	5250	∞
	$\lambda =$ 130	140,8	150,1	153,1	153,7	155	env. 165 (?)
3.	$v =$ 412,5	725	2300	5100	10100	(solution jaune pâle)	
	$\lambda =$ 143,1	148,5	155,0	155,4	155,3		

B. — Perchlorate de triphénylméthyle $(C_6H_5)_3C.ClO_4$.

1.	$v =$ 13,98	27,95	45,05	83,85	153,7	293,5	
	$\lambda =$ 101,5	110,7	118,8	131,7	141,3	150,5	
2.	$v =$ 100	200	322,2	600	1100	2100	∞
	$\lambda =$ 131,0	143,6	153,7	162,6	170,2	172,6	(env. 182)

La solution initiale ($v = 13,98$) était brune, la solution ($v = 2100$) était colorée en jaune pâle.

Il est à remarquer que les solutions dans l'acétonitrile fournissent, après évaporation du solvant, du perchlorate inaltéré.

La conductivité limite obtenue par extrapolation de ces différentes mesures est pour le premier des deux sels approximativement de $\lambda_\infty = 165$, pour le second qui est moins complexe

[1] Ces mesures ont été empruntées à la dissertation de mon collaborateur le Dr B. v. Reibnitz (Rostock, 1925).

$\lambda_\infty = 182$ environ. Si l'on calcule le degré de dissociation classique $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ pour les dilutions $v = 500$ et 1000, on trouve les valeurs suivantes :

		$v = 500.$	1000.	∞.
$(CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)_2CClO_4$.....	λ_v =	145,2	151,5	env. 165
	α =	0,88	0,92	1,00
$(C_6H_5)_3CClO_4$.....	λ_v =	159	168,5	env. 182
	α =	0,87	0,92	1,00

On voit d'après les valeurs de λ consignées dans ce tableau que l'on a affaire ici à des électrolytes bons conducteurs. Les valeurs calculées pour α, bien que peu précises, montrent toutefois que ces électrolytes sont fortement dissociés. A titre de comparaison, ajoutons que dans l'alcool méthylique, dont la constante diélectrique se rapproche de celle de l'acétonitrile, des sels binaires typiques tels que KI accusent (pour $v = 500$) un degré de dissociation $\alpha = 0{,}88$-$0{,}89$ (à 25° C.) et (pour $v = 1000$) une valeur de $\alpha = 0{,}924$. Les deux perchlorates de triarylméthyle accusent donc fortement le caractère de sels binaires typiques, c'est-à-dire de *véritables sels de carbonium*.

Quel est à présent le rapport entre la couleur et le degré de dissociation ? Le calcul fournit les données suivantes :

	$v = 28.$		2100 (1).	
p-$(CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)_2CClO_4$..	λ = 116 α = 0,70	orange foncé	λ = 154,5 α = 0,94	solution jaune pâle
$C_6H_5)_3CClO_4$.....	λ = 110,7 α = 0,61	brun	λ = 172,6 α = 0,95	jaune pâle

La première conclusion à tirer serait peut-être que les ions simples des deux sels de carbonium, c'est-à-dire

$(CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)_2C^+$ et $(C_6H_5)_3C^+$

---

(1) A titre de comparaison, donnons les valeurs suivantes :

Dans l'acétonitrile ($t = 25°$). — Sel : $N(C_2H_4)_4I$.

v =	1000	2000
λ =	180,4	183,8

(WALDEN, *Z. ph. Ch.*, 54, 1905, p. 183).

sont incolores ou colorés en jaune pâle en solution dans l'acétonitrile à 25° et que les molécules complexes des sels existant en solution concentrée et éventuellement leurs ions complexes ont une coloration orange ou brune (1). Le véritable état de choses paraît toutefois plus compliqué, car la couleur apparaît encore comme une fonction de la température. Les données expérimentales suivantes se rapportent à ce qui précède :

II. — *Dissolvant : Acétone.*

Sel : $(CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)_2CClO_4$.

$t = 18°$.

$v = 967,7$	506,9	267,5	148,5	92,16	46,08
$\lambda = 141$	132,1	121,6	110,5	99,5	84,8
incolore			jaunâtre	jaune pâle	jaune
Couleur de la solution					

On y constate que le sel de carbonium a une grande conductivité λ_v dans l'acétone, comparable à celle de véritables sels binaires [le picrate de tétraéthylammonium accuse à 25° dans l'acétone $\lambda = 148,1$ pour $v = 1000$, ce qui donne $\alpha = 0,835$ (2)].

Cette série d'expériences montre bien que la couleur dépend de la concentration à température constante ($t = 18°$). Comme il a été reconnu précédemment que ce perchlorate est un sel binaire typique, que d'autre part les sels binaires ont en solution acétonique pour $v = 1000$ un degré de dissociation $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0,83$, les mesures qui viennent d'être signalées montrent que :

---

(1) On a montré par détermination du poids moléculaire que les molécules des perchlorates de ces sels de carbonium en solution dans la naphtaline (à 80°) ou le chloroforme sont très complexes (le degré d'association dans $CHCl_3$ pour $v = 65$ étant encore $x = 2$; pour $v = 10$, $x = 3,4$).

(2) Signalons encore le cas du perchlorate de tétraéthylammonium $N(C_2H_5)_4ClO_4$ dans l'acétone ($t = 25°$)

$v = 1000$	2000	∞
$\lambda = 173,4$	182,9	208,7

(Walden, Ulich et Bush, *Z. phys. Ch.*, 123, 1926, p. 452).

1° Au cours de la variation continue de la couleur du jaune à l'incolore, dans le domaine de dilution allant de $v = 46{,}08$ à $v = 967{,}7$, la variation de la conductibilité λ est tout à fait régulière.

2° Le cation $(CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)C^+$ est incolore, pour autant que l'acétone soit le dissolvant et que la température soit de 18°.

Variation simultanée de la température et de la concentration.

	$v = 36{,}02$.		$v = 126{,}1$.		$v = 216{,}1$.	
$t = 20°$..	$\lambda = 77{,}57^*$	jaune	$\lambda = 107{,}5$	incolore	$\lambda = 118{,}7$	incolore
30...	83,87	se fonce petit à petit jaune brunâtre	113,7	faiblement jaune	125,6	
40...	86,16		118,8	jaune	132,3	jaunâtre
50...	87,90		122,7	»	137,7	jaune clair
55...	88,97	brun	124,2	jaune foncé	139,6	jaune
→20...	→77,6	jaune	→107,5	incolore	→118,8	incolore

Les valeurs initiales de λ et les colorations initiales des solutions peuvent être obtenues à nouveau par refroidissement de 55° à 20°. Il s'agit donc de réactions réversibles qui s'établissent rapidement.

Le passage de l'incolore au jaune ou au brun avec l'élévation de la température se poursuit d'une façon tout à fait continue; tout aussi continue est l'allure de la courbe de la conductibilité.

Les coefficients de température de la conductibilité

$$C = \frac{\lambda^{t_2} - \lambda^{t_1}}{\lambda^{t_1}(t^2 - t^1)}$$

sont encore intéressants à considérer :

$v =$	36,02.	126,1.	216,1.
Intervalle de température : $(t^2 - t^1) = (30\text{-}20°)$.			
$C =$	0,00812	0,00577	0,00581
Intervalle de température : $(t^2 - t^1) = (40\text{-}30°)$.			
$C =$	0,00273	0,00449	0,00533
Intervalle de température : $(t^2 - t^1) = (50\text{-}40°)$.			
$C =$	0,00202	0,00328	0,00408
Intervalle de température : $(t^2 - t^1) = (55\text{-}50°)$.			
$C =$	0,00244	0,00245	0,00276

On constate que les plus grandes variations de C se trouvent dans la région des plus grandes concentrations, des plus basses températures, ainsi que des plus faibles colorations. Les coefficients de température deviennent pratiquement identiques à toutes les dilutions quand la température est la plus élevée et la coloration la plus intense (dans la région comprise entre $t = 50°$ et $25°$).

Ces changements de coloration s'accomplissent généralement de façon tout à fait typique. Envisageons le perchlorate de triphénylméthyle en solution acétonique. Le sel solide brun rouge ou brun jaune donne à la température ordinaire, à grande dilution, des solutions incolores, tandis que les solutions concentrées sont colorées en brun. Si ces dernières sont refroidies dans l'air liquide à —191°, elles se décolorent.

Les solutions chloroformiques sont encore colorées en jaune aux plus grandes dilutions; à des concentrations moyennes ($v \sim 15$), elles sont brun foncé à la température ambiante, à la température de l'air liquide (et même plus haut) elles sont complètement décolorées. Il est à signaler que les solutions acétoniques sont bonnes conductrices, les solutions chloroformiques de très mauvais électrolytes; les changements de couleur paraissent cependant avoir la même signification pour les deux solutions. Si l'on refroidit les sels solides dans l'air liquide, on ne remarque qu'un affaiblissement insignifiant de la coloration.

Le schéma suivant donne une image d'ensemble du changement de couleur des perchlorates de triarylméthyle $(R)_3 C.Cl O_4$ dans l'acétone :

Augmentation de la couleur	$\rightleftarrows$	Affaiblissement de la couleur allant jusqu'à la décoloration.
Par augmentation de la concentration. Par élévation de la température.		Par diminution de la concentration. Par diminution de la température.

Les données déjà anciennes de la littérature montrent que ce phénomène n'est pas particulièrement lié à l'intervention des perchlorates d'une part, de l'acétone, de l'acétonitrile ou du chloroforme d'autre part. Déjà Gomberg (*Ber. d. chem. Ges.*, 35, 1902, p. 2404) avait remarqué que le chlorure et le bro-

mure de triphénylméthyle donnent avec le benzonitrile à la température ordinaire des solutions incolores et à chaud des solutions jaunes. Dans l'acétonitrile, ce même bromure donne à 0° des solutions incolores, à la température ordinaire, des solutions jaunes (Hantzsch et K. H. Meyer, *ibid.*, 43, 1910, p. 336). K. A. Hofmann (*ibid.*, 43, 1910, p. 178 et 1080), opérant avec les différents perchlorates de triarylméthyle dans les hydrocarbures halogénés, a montré que ces solutions non conductrices sont incolores, se colorent par chauffage et redeviennent incolores par refroidissement.

Quelle est à présent la couleur des cations $(Ar)_3C^+$?

H. J. Cole (*Philipp. J. Sci.*, 19, 1922, p. 681), se basant sur la théorie des octets, arrive à la conclusion que dans les dissolvants à électrons non partagés (dans les milieux ionisants du genre de SO_2) la dissociation de l'hexaphényléthane se ferait de façon asymétrique; il se formerait par perte d'électron et transposition quinonique le cation coloré

lequel se trouverait à l'état de combinaison avec une molécule de solvant; d'autre part il se formerait par fixation d'électron l'anion incolore $(C_6H_5)_3C^-$.

Il est à remarquer que Gomberg (*Ber. d. chem. Ges.*, 37, 1904, p. 2050) avait déjà envisagé, en solution, la possibilité d'une dissociation électrolytique de molécules ordonnées par paires, de telle manière que l'une soit chargée positivement et l'autre négativement; conclusion analogue à celle admise par Walden (1903) pour l'iode (dans le chlorure de sulfuryle) ou le brome (dans l'anhydride sulfureux).

Cette manière de voir de Gomberg correspond assez bien à celle de Cole, et Gomberg (*Chem. Reviews*, vol. I, 1924, p. 124) constate cette communauté de vues.

Si l'on cherche à les vérifier au moyen d'observations électrochimiques, on constate les contradictions suivantes :

1° Les cations du triphénylméthyle $(C_6H_5)_3C^+$ et de l'anisyldiphénylméthyle $(CH_3OC_6H_4)(C_6H_5)_2C^+$ sont, à 18°, inco-

lores dans l'acétone et jaune pâle dans l'acétonitrile pour de fortes dilutions et un haut degré de dissociation $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$.

2° Les mêmes ions paraissent colorés en jaune ou en brun quand on augmente la concentration ou la température de la solution.

3° Ces ions colorés en brun ou en jaune peuvent être amenés à une teinte plus faible ou même décolorés par abaissement de température, mais la conductivité électrique de ces solutions n'accuse pas dans ce cas de variation brusque.

4° Les anions du triphénylméthyle dans la solution éthérée rouge de sodium triphénylméthyle $(C_6H_5)_3CNa$ (à 20°) ne peuvent être considérés comme incolores, mais paraissent bien être colorés en rouge. La solution rouge de $(C_6H_5)_3CK$ dans NH_3 est bonne conductrice du courant (Kraus).

Ces variations de couleur des cations (en présence de l'anion ClO_4 incolore) ont la même signification que les changements de couleur des radicaux libres eux-mêmes en solutions non conductrices ou conductrices.

Il découle de là que les mêmes actions intermoléculaires ne peuvent être invoquées pour expliquer ces phénomènes optiques : il ne s'agit pas de la recombinaison de radicaux, ou d'une régression de la dissociation en radicaux libres vers les hexaaryléthanes incolores, ni d'une régression de la dissociation en ions avec retour à l'état de sel fortement coloré $(Ar)_3CClO_4$, ni de l'association de ce dernier en molécules complexes.

Il reste à considérer une modification intramoléculaire de même signification, se passant donc au sein du radical $(Ar)_3C$ ou de l'ion $(Ar)_3C^+$.

Est-elle au point de vue chimique une tautomérisation (forme benzénoïde ⇌ forme quinonique d'après Gomberg) ? ou est-elle déterminée par la tension des restes cycliques dans le radical $(Ar)_3C$ et la facile déformation des orbites électroniques dans ce système « non saturé », constituant ainsi une sorte d'isomérie dynamique ?

En ce qui concerne la couleur des cations de triarylméthyle $(Ar)_3C^+$, on doit conclure que cette variété particulière d'ions peut apparaître aussi bien colorée qu'incolore. D'après

les recherches de Gomberg, la même chose serait vraie pour le radical lui-même. On se trouve dès lors, selon toute vraisemblance, en présence des deux séries suivantes :

Triarylméthyles libres incolores	→	Cations incolores $(Ar)_3C^+$
⇅		⇅
Triarylméthyles colorés		Cations colorés $(Ar)_3C^+$

Il n'est pas possible actuellement, à défaut de recherches systématiques suffisantes, d'affirmer si les radicaux libres des autres éléments, tels que les diarylazotes par exemple, donnent lieu à des phénomènes analogues.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. WALDEN.

M. Moureu. — Je demande au Conseil la permission de l'entretenir encore pendant quelques instants du rubrène, ce singulier hydrocarbure dont j'ai déjà parlé à propos du rapport de M. Berthoud. Dans son travail, M. Walden mentionne le rubrène comme pouvant être plus ou moins dissocié en solution. C'est en effet l'idée que nous avons émise [1] d'après les valeurs obtenues dans la détermination cryoscopique du poids moléculaire. Le poids théorique pour $C_{42}H_{28}$ étant 532, on trouve dans le benzène 485, nombre presque satisfaisant; mais on a trouvé dans le bromure d'éthylène 364, nombre dont on ne saurait se contenter (le poids moléculaire du composé monomère est 266). Il y a donc lieu de se demander si l'on ne se trouverait pas en présence d'un dédoublement partiel de la molécule de rubrène en solution, dédoublement qui serait analogue à celui qui fut découvert par Gomberg pour l'hexaphényléthane. Ce point retient notre attention, l'étude cryoscopique du rubrène est à reprendre; nous la reprendrons.

Le cas échéant, une différence très marquée, parmi d'autres, se présenterait à l'esprit : les peroxydes de triarylméthyle ne sont pas, comme l'est le peroxyde de rubrène, dissociables avec libération d'oxygène. Le fait que le peroxyde de rubrène $C_{42}H_{28}O_2$ possède cette propriété, alors que les peroxydes de triarylméthyle $Ar_3C-O-O-CAr_3$ ne la possèdent pas, indique que l'oxygène dans le peroxyde de rubrène est beaucoup moins solidement fixé que dans les peroxydes de triarylméthyle. D'ailleurs tandis que les triarylméthyles fixent aisément l'oxygène libre, sans le concours d'aucune énergie extérieure, le rubrène a besoin, pour fixer l'oxygène, de l'énergie lumineuse. De quelle manière l'oxygène est-il fixé sur le rubrène, c'est ce que nous n'avons pas encore pu établir. Nous n'avons d'ailleurs pas encore réussi à fixer la constitution chimique du rubrène.

---

[1] Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *Zeitschr. Phys. Chem.* (Cohen Festband, 1927).

Je rappelle, en terminant, que le peroxyde de rubrène est, à notre connaissance, le seul composé organique, en dehors de l'hémoglobine, dont la décomposition avec libération d'oxygène soit une dissociation [1]. Ce fait paraît de nature à intéresser particulièrement les biologistes. Peut-être l'étude approfondie du rubrène, que nous poursuivons activement, apportera-t-elle quelque fait susceptible d'éclairer le problème de l'hémoglobine elle-même.

M. Karrer. — Je voudrais poser une question à M. Walden; dans son rapport il nous dit que Wieland définit les radicaux libres comme étant des « complexes libres, non saturés, de caractère atomique, de valence anormale, dépourvus de charge électrique, c'est-à-dire ne constituant pas des ions ».

Mais M. Walden admet d'autre part que les radicaux CN , SCN sont certainement des ions. Il me paraît qu'on peut envisager ces radicaux comme une variété d'ions, tellement stables qu'on puisse les isoler.

Il semble, d'autre part, que les différents groupes d'un radical doivent être mobiles. Un dérivé de la forme

$$\begin{array}{l} R^1 \diagdown \\ R^2 - C - Cl \\ R^3 \diagup \end{array}$$

devrait sans cela exister sous deux formes optiquement actives. Schmidlin a tenté en vain de préparer des substances de ce genre.

Nous avons réussi récemment à montrer que des dérivés de type

$$\begin{array}{r} C_6H_5 \diagdown \\ CH_3C_6H_4 - C - OR \\ C_6H_5C_6H_4 \diagup \end{array}$$

dans lesquels R représente un radical d'alcool optiquement actif, substances non ionisées, peuvent être dédoublées en formes qui se distinguent fortement par leur activité optique. Mais le rempla-

---

[1] Certains peroxydes organiques peuvent se *détruire* avec perte d'oxygène, mais ce n'est pas là une *dissociation*.

cement du radical d'alcool actif par le chlore donne un produit tout à fait inactif; il apparaît donc que dans les sels ionisés tels que $R_3C - Cl$ le complexe $R_3C -$ est extrêmement instable et que les groupes R sont mobiles au sein du radical complexe.

M. Walden. — Je répondrai aux remarques de M. Karrer que les halogénoïdes (ou les halogènes) peuvent, en principe, être traités avec les radicaux libres, même si l'on accepte la définition de Wieland pour ces derniers. L'équilibre $(AA) \rightleftharpoons 2A$ peut naturellement aboutir à deux cas extrêmes, à savoir :

1° Celui des radicaux tout à fait libres

$$\underset{\leqq 100\,\%}{2A} \rightleftharpoons \underset{\geqq 0\,\%}{(AA)};$$

2° Celui des molécules stables

$$\underset{\leqq 100\,\%}{(AA)} \rightleftharpoons \underset{\geqq 0\,\%}{2A}.$$

Entre ces deux cas extrêmes se déplace le schéma d'existence de semblables molécules symétriquement constituées. Ces deux états d'équilibre se trouvent aussi représentés dans la chimie des « radicaux libres » organiques. Dans la série des halogènes, comme on le sait, l'équation (2) est réalisée pour les molécules d'iode I_2 dans certaines limites de température; à 1500°, l'iode se dissociant totalement en atomes libres. Les halogénoïdes en tant que molécules plus complexes peuvent être considérés comme aussi susceptibles de dissociation que l'iode, et cela d'autant plus que les données expérimentales relatives à leur poids moléculaire, obtenues jusqu'ici par les méthodes osmotiques, ne sont pas convaincantes (n'ayant été effectuées ni sur des halogénoïdes libres, ni dans des milieux variés).

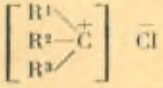
M. Urbain. — En réponse à la question soulevée par M. Karrer, je ferai remarquer que la molécule

$$\begin{matrix} R^1 \diagdown \\ R^2 - C - OR \\ R^3 \diagup \end{matrix}$$

doit être représentée par un tétraèdre et, dès lors, son pouvoir

rotatoire doit se manifester conformément à la théorie du carbone asymétrique.

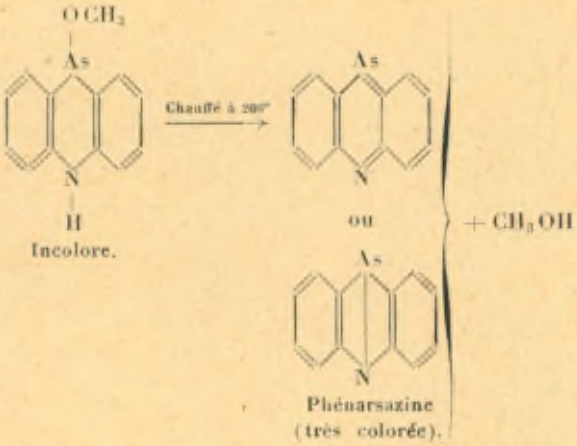
Mais, lorsque OR est remplacé par Cl, la molécule prend le caractère d'un électrolyte et peut être formulée



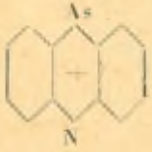
la position de $\overline{Cl}$ n'est plus fixée dans l'espace; le tétraèdre disparaît; l'ion $(R^1 R^2 R^3 C)^+$ admet une représentation triangulaire, laquelle n'implique pas le pouvoir rotatoire.

M. Gibson. — Il me semble que la théorie électronique de la valence peut fournir une meilleure explication de l'existence des radicaux libres que l'ancienne théorie.

C'est ainsi que Wieland et ses collaborateurs ont signalé en 1921 la réaction suivante :



La phénarsazine obtenue n'est pas stable. Or, les formules qui précèdent laissent supposer qu'elle doit être stable. Si, par contre, on écrit sa formule comme suit, on rend compte de l'instabilité de ce composé.



M. Sidgwick. — Schlenk a montré que les composés alcoylés du sodium, tels que CH_3Na, sont incolores et insolubles, tandis que le dérivé sodé du triphénylméthyle est rouge et donne, dissous dans l'éther, une solution conductrice, ce qui laisse supposer qu'il est bien le sel $(C_6H_5)_3CNa$. Il est remarquable aussi que le sodium phényle ressemble aux composés alcoylés, tandis que le sodium benzyle $C_6H_5CH_2Na$ est lui aussi rouge et capable de donner une solution conductrice dans l'éther. Ceci suggère que ces particularités des composés de triarylméthyle sont, non seulement dues à l'effet stérique des trois groupements aryles, mais dépendent aussi de certaines influences chimiques du noyau benzénique.

La conversion des molécules Ar_3C non chargées en ions par l'anhydride sulfureux peut être expliquée de la façon suivante. Le carbone dans Ar_3C a sept électrons de valence ; par formation d'un lien de covalence

$$Ar_3C \leftarrow O = S \rightarrow O,$$

il élève ce nombre à neuf (ainsi que c'est le cas pour l'azote dans NH_4 neutre); l'expulsion ultérieure d'un électron laisse subsister un octet et une charge positive. Quant à l'électron expulsé, il va compléter l'octet d'une seconde molécule Ar_3C, en lui apportant une charge négative.

$$Ar_3C - O = S \rightarrow O + Ar_3C = (Ar_3C \leftarrow O = S \rightarrow O)^+ + (Ar_3C)^-.$$

M. Lowry. — En réponse à M. Karrer, j'exprime l'opinion que du point de vue théorique il est beaucoup plus vraisemblable que l'anion $(CR^1R^2R^3)^-$ puisse être obtenu sous la forme optiquement active, plutôt que le cation $(CR^1R^2R^3)^+$. La raison en est que le carbone, dans le cation, porte seulement un sextet d'électrons L, tandis que l'anion porte un octet complet, y compris une paire d'électrons non partagés, exactement comme dans le cas de $(SR^1R^2R^3)^+$.

M. Walden. — Je répondrai à M. Sidgwick que l'état dans lequel se trouvent les radicaux libres au sein d'un milieu ionisant, tel que SO_2, doit être d'accord avec ce que j'appellerai le sentiment chimique ainsi qu'avec les changements d'état visibles.

La solution du triphénylméthyle (ou de l'hexaphényléthane) incolore prend, dans l'anhydride sulfureux, une couleur allant du jaune au jaune orangé. C'est ce qui m'a fait admettre, dès 1903, la formation d'un complexe jaune labile $[(C_6H_5)_3C)](SO_2)_x$, ce qui a aussi été admis comme probable plus tard, par Gomberg, Schlenk, Wieland, Hantzsch et d'autres. D'autre part, le composé rouge foncé $(C_6H_5)_3CNa$ est susceptible de réaction par fixation de SO_2 en donnant $(C_6H_5)_3CSO_2Na$; cette dernière combinaison est très sensible à l'action de l'oxygène et de l'humidité, elle se décompose avec perte de SO_2. Un mot à présent de la formation d'ions. Les constitutions que M. Sidgwick nous a données pour le cation et l'anion sont très plausibles et pleines d'intérêt. Deux difficultés toutefois se présentent qui méritent une explication

$$(1) \qquad (C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 + SO_2 \rightarrow [(C_6H_5)_3C.SO_2]^- + [(C_6H_5)_3C]^+.$$

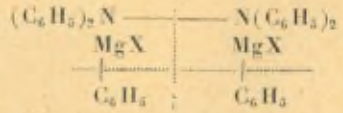
Au point de vue chimique, on admettrait plus volontiers que c'est l'anion et non pas le cation qui fixerait SO_2. Le triphénylméthyle sodé serait, d'après Schlenk, un électrolyte dans l'éther et se dissocierait par conséquent vraisemblablement de la façon suivante :

$$(2) \qquad (C_6H_5)_3C(Na) \rightleftharpoons [(C_6H_5)_3C]^- + Na^+.$$

Nous aurions donc ici le même anion que dans l'équation (1). Mais dans le cas de l'équation (2), la solution, c'est-à-dire l'anion, est colorée en rouge foncé. Le cation $(C_6H_5)_3C$ dans ses sels, tel le perchlorate, à basse température, dans l'acétone est incolore ou jaune clair; d'après cela la solution d'électrolyte de l'équation (1) devrait avoir la couleur d'un mélange (incolore + rouge foncé), tandis qu'elle a une couleur allant du jaune clair au jaune. C'est pourquoi il me semble que d'autres facteurs et d'autres composés d'addition interviennent ici, lesquels devraient être pris en considération dans une interprétation ultérieure du phénomène.

M. Wuyts. — Je crois que l'on n'a pas signalé jusqu'ici d'action du réactif de Grignard sur des molécules susceptibles d'engendrer des radicaux libres par dissociation. J'ai eu récemment l'occasion de constater que la tétraphénylhydrazine, laquelle est peu soluble

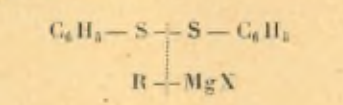
dans l'éther et pour laquelle on n'admet pas de dissociation dans ce solvant à la température ordinaire, n'agit pratiquement pas dans ces conditions sur C_6H_5MgBr. Par contre, si l'on chauffe le mélange vers 60 à 70°, température à laquelle un commencement de dissociation en diphénylazote peut être envisagé, une réaction évolue rapidement avec transformation de la tétraphénylhydrazine en produits solubles dans l'éther. L'examen de la masse réactionnelle montre qu'ils sont constitués essentiellement par de la diphénylamine et du diphényle, ce qui conduit à l'interprétation suivante de la réaction



On pourrait supposer que la transformation est liée à la présence de radicaux libres et que c'est le diphénylazote qui réagirait ici sur l'organo métallique. Toutefois, M. Walden rappelle dans son Rapport un certain nombre de cas où des substances dissociables en radicaux entrent en réaction dans des conditions où une dissociation paraît exclue et où la forme dimère doit leur être attribuée. Il y a donc lieu d'être réservé dans l'interprétation de l'action des organomagnésiens sur la tétraphénylhydrazine.

Les disulfures aromatiques tels que $C_6H_5-S-S-C_6H_5$ présentent aussi certains caractères qui ont pu faire croire à leur dissociation; le disulfure de phényle en blanc, mais il donne des solutions jaunâtres dont la couleur s'accentue par élévation de la température et s'atténue ensuite par refroidissement; mais comme ces solutions obéissent à la loi de Beer, on a généralement admis que ce n'est pas une dissociation en radicaux libres qui est cause de ces phénomènes.

L'action du réactif de Grignard sur les disulfures (et diséléniures) conduit, comme je l'ai montré dès 1906, à une action immédiate et quantitative à froid, action d'un type différent de celle observée avec la tétraphénylhydrazine, et qui constitue une méthode de synthèse de sulfures mixtes



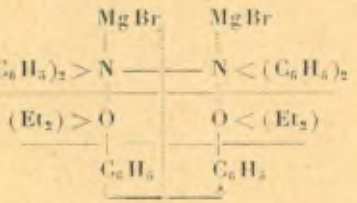
On sait que la liaison qui unit les atomes de soufre entre eux est aussi facilement rompue dans les disulfures par d'autres réactifs que R Mg X, mais si cette liaison se rompt aisément, par des moyens chimiques, elle ne paraît pas, pour les raisons déjà rappelées, subir le même sort par dissociation.

M. Walden cite dans son Rapport le cas du disulfure de phényle et de triphénylméthyle et celui du disulfure de triphénylméthyle; ces deux substances se dissocient, mais comme elles le font en donnant du triphénylméthyle (identifié à l'état de peroxyde), ici encore, la liaison entre les deux atomes de soufre ne paraît pas intervenir dans la dissociation.

M. Grignard. — Ce que vient de dire M. Wuyts me suggère les remarques suivantes :

La réaction de C_6H_5MgBr sur la tétraphénylhydrazine peut s'expliquer comme la réduction de l'azobenzène par le même réactif observée par Franzen et Deibel, puis par Gilman et Pickens (*voir* ma Conférence à la Société chimique de France, *Bulletin* 1926).

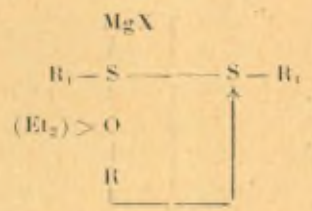
Le magnésien se fixe sur l'azote manifestant ses deux valences supplémentaires et l'on obtient transitoirement le complexe



Celui-ci se détruit en même temps que l'azote reprend la trivalence. Les deux groupements C_6H_5, libérés, se soudent en diphényle; par suite de la permutation des valences, le retour de l'azote à la trivalence provoque la rupture entre les deux atomes d'azote.

La réaction des magnésiens sur les disulfures organiques doit être analogue à celle que j'ai observée autrefois sur les sulfines résultant de l'action des organomagnésiens sur le chlorure de thionyle. On peut, semble-t-il, admettre la formation d'un composé

d'addition sur le soufre, analogue au composé d'azotonium précédent. La décomposition du sulfonium se fera par rupture entre les deux atomes de soufre, mais il y aurait ici migration du radical R sur S.



RECHERCHES

SUR LES

HYDRATES DE CARBONE COMPLEXES

PAR M. P. KARRER

Un aperçu rétrospectif du développement de la chimie des hydrates de carbone permet de distinguer nettement deux périodes : la première consacrée à la détermination de la constitution et de la configuration des monosaccharides et qui embrasse surtout les recherches classiques de l'école d'Émile Fischer; la seconde commençant il y a une dizaine d'années, et dont le but est l'étude de la structure et de l'édification des polysaccharides. Il n'y a pas de doute que ce dernier problème soit plus difficile et plus compliqué que la détermination des monosaccharides, non seulement parce qu'il s'agit de matériaux complexes, se prêtant à des transpositions de toute nature, mais aussi parce qu'il semble que la représentation des valences usitées jusqu'ici ne suffise pas entièrement à expliquer tous les aspects de la constitution des polysaccharides.

Lorsque l'on veut conquérir un domaine nouveau, il est opportun d'engager l'action à différents endroits, aussi doit-on se réjouir que l'étude des polysaccharides ait été entamée et poursuivie par des voies diverses; les travaux de l'école anglaise, avant tout, ceux d'Haworth et Irwine, sur la méthylation des hydrates de carbone, les recherches d'A. Pictet sur la dépolymérisation des polysaccharides par la chaleur, les fructueuses synthèses d'autres disaccharides par B. Helferich ont toutes puissamment contribué à élargir nos connaissances. Et si l'application de méthodes variées

de recherche conduit parfois à des conclusions différentes, cela ne saurait, en aucune façon, faire douter de la résolution d'un problème, mais, bien au contraire, constitue plutôt un stimulant nouveau à des recherches plus étendues et plus approfondies.

Je ne puis, vu le peu de temps qui m'est réservé ici, que m'en tenir à un chapitre peu étendu de la recherche dans le domaine des polysaccharides.

Je ne traiterai pas, il est vrai, des problèmes encore fortement discutés de la constitution des hydrates de carbone complexes. Je chercherai à vous exposer mes travaux personnels (1) sur la cellulose et substances analogues, lesquels contribuent à la connaissance et la caractérisation de différentes modifications de cellulose et présentent peut-être un certain intérêt biologique.

Même dans les traités étendus sur la matière, on trouvait, jusque dans ces derniers temps, l'hydrate de carbone de la mousse d'Islande, la lichénine traitée en appendice parmi les polysaccharides de nature peu connue.

Cette substance est cependant connue comme aliment depuis 135 ans sous le nom d'amidon de mousse, et Murrey (1790) et Berzélius (1813) se sont occupés d'elle à ce point de vue; Liebig a pu l'isoler déjà en 1848 à l'état relativement pur, mais on ne savait rien de plus sur sa nature chimique et spécialement sur ses rapports avec l'amidon et la cellulose; la lichenine, en tant que substance rencontrée seulement dans le *Cetraria islandica*, ne pouvait susciter d'intérêt plus général .

J'ai entrepris, en 1922, en collaboration avec B. Joos, l'étude de cet hydrate de carbone. Je suis parvenu à en extraire par acétolyse, c'est-à-dire par action de l'anhydride acétique et de l'acide sulfurique, de l'acétate de cellobiose, constituant identique à celui que l'on obtient par hydrolyse partielle de la cellulose. De ce fait, la lichenine était caractérisée comme hydrate de carbone voisin de la cellulose ordinaire de soutien. L'intérêt qu'on lui témoignait devint plus grand, quand il fut démontré que sa présence dans les plantes est beaucoup plus fréquente qu'on ne l'avait cru au début.

Nous l'avons trouvée et isolée, parfois en grande quantité dans les lichens *Evernia Vulpina*, *Usnea barbata*, *Parmelia furfuracea*

Ach, etc.; il se vérifia par la suite qu'elle se rencontre dans presque toutes les plantes et déjà même dans leurs graines.

La parenté entre la lichenine et la cellulose de soutien ne résulte pas seulement du fait que la cellobiose intervient dans la composition de ces deux polysaccharides, elle se montre aussi en ce que ces deux hydrates de carbone par méthylation fixent l'un et l'autre 42 à 43 pour 100 de méthoxyle, ces produits méthylés fournissant par hydrolyse le 2.3.4-triméthylglucose :

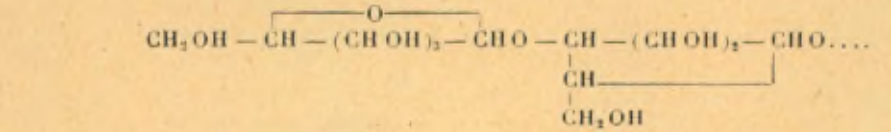
$$CH_2OH - \underbrace{CH - CHO\,CH_3 - CHO\,CH_3 - CHO\,CH_3 - CH}_{O}\,OH\,;$$

par distillation dans le vide, la lichenine tout comme la cellulose fournit du lévoglucosane, la décomposition par les bactéries fournit plusieurs acides gras inférieurs; enfin, il y a également concordance en ce qui concerne l'indice de cuivre, la formation de furfurol et la réaction avec l'iodure de potasse ioduré. A côté de ces faits, on constate aussi des différences dans le pouvoir rotatoire spécifique des acétates, dans la solubilité dans l'eau et dans la résistance aux ferments qui permettent de reconnaître qu'il s'agit de substances étroitement apparentées mais non pas identiques.

	Coton.	Lichenine.
Pouvoir rotatoire (dans l'eau).....	presque inactif	inactive
Pouvoir rotatoire (en solution alcaline).	faiblement négatif	positive
$(\alpha)_D$ de l'acétate.....	environ — 24°	environ — 35°
Indice de cuivre	1,0 à 2,4	0,5 à 2,3
Formation de furfurol.....	moins de 1 %	0,23 %
Distillation dans le vide.....	lévoglucosane	lévoglucosane
Iodure de potassium ioduré.....	bleu noirâtre	bleu noirâtre
Méthylation maxima.....	environ 43 % OCH_3	environ 42–43 % OCH_3
Hydrolyse des produits méthylés.....	2.3.4-triméthylglucose	2.3.4-triméthylglucose
Acétolyse.....	acétate de cellobiose	acétate de cellobiose
Solubilité dans l'eau.....	presque insoluble	donne une solution colloïdale
Décomposition par les bactéries.....	différents acides gras inférieurs	différents acides gras inférieurs

On ne connaît rien de plus actuellement de la constitution de la lichenine que de celle de la cellulose.

On est seulement fixé sur le fait qu'elle est composée uniquement de molécules de glucose, celles-ci étant au moins partiellement unies en groupements de cellobiose, c'est-à-dire en radicaux de 4-glucosido-glucose



L'existence d'hydroxyles libres en position 6 dans les groupes de glucose est aussi démontrée par le fait que nous sommes parvenus à préparer du 6-méthylglucose (sous forme d'osazone) à partir de lichenine partiellement méthylée. Par voie de fermentation, en se servant d'un enzyme affaibli, il est possible ainsi de détacher de la lichenine un trisaccharide, le lichotriose, lequel a été obtenu sous forme d'osazone remarquablement cristallisé et bien défini, avec un rendement de 30 pour 100.

Récemment, MM. Bergmann et R. Hess ont effectué une série étendue de déterminations de poids moléculaires de l'acétate de lichenine et ont abouti à la conclusion que cet acétate se laisserait dissocier dans certains solvants jusqu'à l'état monomoléculaire

$$[C_6H_7O_2(CO\,CH_3)_3],$$

mais se polymériserait de nouveau par passage à l'état solide.

Des interprétations analogues ont été développées aussi pour d'autres polysaccharides. Je ne pense pas que cette théorie, à laquelle d'ailleurs on peut faire de nombreuses et sérieuses objections, constitue un progrès dans le domaine de l'investigation des hydrates de carbone. Elle est, en effet, peu d'accord avec les faits lorsqu'elle admet que le di et même le trisaccharide, apparaissant au cours de la désagrégation de la lichénine, peuvent s'être formés synthétiquement, alors que le moindre argument en faveur de semblable synthèse dans les conditions de cette décomposition fait défaut. Quoi qu'il en soit, des facteurs qui ne peuvent être exprimés par la représentation classique de la valence de Kékulé, interviennent probablement encore dans la constitution des

polysaccharides naturels (cellulose, amidon, etc.). Déjà en 1921 j'ai montré que par simple méthylation de l'amidon on obtient des produits possédant en solution aqueuse des poids moléculaires remarquablement bas (1000 à 1200), ne présentant pas le phénomène de Tyndall et traversant facilement des parois semi-perméables. Comme il a été constaté expérimentalement que dans les conditions de la méthylation alcaline les fonctions glucosidiques ne sont pas altérées, ces résultats ne sont explicables qu'en admettant que l'amidon s'est désagrégé par la méthylation. Je ne discuterai pas ici le problème encore insoluble, à mon avis, de l'agrégation de la molécule élémentaire d'amidon; par contre, je tenterai de montrer par les explications qui suivent que la morphologie et la structure micellaire d'une particule de polysaccharide, des fibres de cellulose par exemple, ont la plus grande signification pour ses propriétés chimiques et physico-chimiques.

La lichenine se différencie sur un point de façon particulièrement caractéristique de la cellulose de soutien. Tandis que, jusqu'ici, on ne connaissait pas de ferment capable d'attaquer le coton, *in vitro*, si ce n'est en en modifiant des traces, il existe des enzymes très répandus qui saccharifient la lichenine.

De tels ferments, les lichenases, se rencontrent comme Jewell et Lewis (2) l'ont montré dans beaucoup d'invertébrés phytophages : dans les limaces, les vers, etc. Saiki (3) a observé des lichenases dans *Takadiastase* et *Aspergillus niger*, v. Tschermak (4) dans le pancréas du lapin, elles se rencontrent aussi partout dans les plantes et ont été isolées par nous par exemple au moment de la germination dans le maïs, l'avoine, le froment, les épinards, les haricots, le chiendent et les jacinthes.

Leur dissémination donne ainsi une image de la dissémination de la lichenine elle-même, car on peut affirmer qu'un ferment n'est formé dans la plante que lorsque son substrat s'y trouve à sa disposition.

Nous avons étudié de façon particulièrement approfondie la saccharification de la lichenine par le ferment contenu dans le tube digestif de l'escargot des vignes (*Helix pomatia*).

Cette lichenase d'escargot scinde la lichenine selon des lois bien déterminées et mesurables.

La scission du premier tiers accuse approximativement, mais pas de façon absolue, le caractère d'une réaction monomoléculaire. Par la suite, elle se poursuit pendant longtemps d'après la règle de Schütz, c'est-à-dire que la quantité de substrat scindé devient proportionnelle à la racine carrée de la durée de scission.

Durée de la scission en minutes.	% scindés.	$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}10^2$.	$\frac{x}{\sqrt{t}}$.
45	9,6	97,2	43
105	16,7	75,4	49
225	31,5	73,0	63
345	39,3	63,0	63
465	44,2	54,6	62
1355	69,3	37,9	59
4264	79,5	15,9	–

Si on laisse agir, sur des quantités identiques de lichenine, des quantités d'enzyme 1, 2, 4 et 8 fois plus fortes, la scission n'augmente pas dans la même proportion pour des temps égaux. Pendant que la scission progresse de 10 à 40 pour 100, une quantité double de lichenase ne scinde que 1,45 à 1,5 fois la quantité de lichenine que la quantité unitaire d'enzyme scinde dans le même temps.

Durée de la scission.	% scindés par les quantités de ferment. 1.	2.	4.	8.	Rapports des quantités de lichenine scindées par concentration enzymatique simple ou double.		
1 heure....	13,8	19,6	28,4	39,4	1,41	1,45	1,39
2 heures...	21,3	30,2	45,3	57,2	1,41	1,5	1,26
3 heures...	27,8	39,9	52,4	61,9	1,44	1,31	1,16

Cette règle permet de comparer différents échantillons de lichenase au point de vue de leur teneur en principe actif. En effet, si une quantité de ferment égale à 1 scinde la quantité de lichenase 1, on a approximativement d'après ce qui précède :

Quantité de ferment...	1.	2.	4.	8.	2^n.
Scission en des temps égaux...	1	1,45	$1,45^2$	$1,45^3$	$1,45^n$

c'est-à-dire que la quantité de ferment 2^n décompose dans l'unité de temps $1,45^n$ fois la quantité unitaire de lichenine.

En utilisant ces règles et les unités de masse qu'on en peut

déduire (1), on a pu démontrer par exemple que dans 2^{kg} d'orge germé il existe à peu près autant de lichenase que dans 35 à 40 escargots, ou encore que dans les grains de maïs en germination le ferment est répandu au début de façon relativement uniforme dans l'endosperme et dans l'embryon, tandis que la teneur de ce dernier augmente pendant les jours suivants.

La constatation qu'un hydrate de carbone voisin de la cellulose ordinaire peut être facilement saccharifié par les enzymes a été l'occasion d'examiner de plus près la façon d'être du coton et d'autres formes de cellulose, vis-à-vis des ferments.

Au moment où nous avons entrepris nos travaux, on ne connaissait pas de ferment capable de saccharifier la cellulose naturelle (des traces de celle-ci étant seulement modifiées).

Par contre, Seillière (6) avait déjà montré que la cellulose précipitée de la liqueur cuproammoniacale, ou traitée préalablement par le chlorure de zinc, est scindée en glucose par les ferments contenus dans le suc hépato-pancréatique de l'escargot des vignes. Seillière n'obtint ainsi qu'une saccharification partielle.

Nos recherches nous apprirent cependant bientôt qu'il est possible, sans difficulté, par l'emploi de quantités suffisantes d'enzyme, de scinder quantitativement en glucose toutes les variétés de celluloses précipitées, telles que la cellulose de viscose, la cellulose cuivrique, le coton préalablement dissous dans le rhodanure de calcium, etc. et cela au moyen des cellulases qui se rencontrent dans les invertébrés, dans les limaces, vers et autres. L'hydrolyse se réalise le mieux en milieu faiblement acide (pH = 5,28). Elle exige toutefois un temps beaucoup plus long que celle de la lichenine, presque autant de semaines que cette dernière demande de jours, mais elle est finalement quantitative : une circonstance paraît particulièrement intéressante, c'est que, malgré la complète insolubilité de la cellulose dans l'eau, ce dédoublement est régi par les mêmes lois que celui de la lichenine.

Il se vérifie ici également, que dans la région de scission comprise entre 10 et 50 pour 100 et pour une variation de la quantité

(1) Par unité de lichenase nous entendons la quantité de lichenase qui, à 37° et pour un pH = 5,28 réduit de 20 pour 100 en l'espace de 2 heures 1^g de lichenine (en solution d'environ 1,5 à 2 pour 100).

Par valeur en lichenase d'une préparation, nous comprenons le nombre d'unités de lichenase contenues dans 100^{mg} de substance sèche.

d'enzyme atteignant de 1 à 8 fois la quantité de cellulose, une proportion d'enzyme double saccharifie une quantité de cellulose égale à 1,4 à 1,5 fois celle qui est fermentée dans le même volume liquide par la quantité unitaire de l'enzyme.

Durée de scission en heures.	Dédoublement au moyen des quantités d'enzyme (%). 1.	2.	4.	8.	Rapports des quantités en lichenine scindées par concentration enzymatique simple ou double.		
72.....	17,1	25,3	34,9	51,8	1,48	1,38	1,48
174.....	–	31,9	45,5	58,5	–	1,42	1,28
216.....	27,5	38,2	59,0	62,6	1,43	1,53	1,06
288.....	31,7	42,3	63,7	68,4	1,33	1,50	1,07

De même que la saccharification enzymatique de la lichenine, celle de la cellulose se poursuit aussi, dans la région de scission explorée, en suivant approximativement et non exactement la loi des réactions monomoléculaires; elle s'harmonise mieux pour une partie de l'hydrolyse avec la règle de Schütz.

Durée du dédoublement (en heures)		Milligrammes de glucose.	% dédoublés.	$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}10^3$.	$\frac{x}{\sqrt{t}}$.
avec la quantité de ferment 1.	72....	38,1	17	112	2,00
	174....	–	–	–	–
	216....	61,2	27,5	64,6	1,87
	288....	70,4	31,7	57,5	1,87
avec la quantité de ferment 2.	72....	56,2	25,3	175	2,97
	174....	70,8	31,9	95,8	2,41
	216....	84,8	38,2	96,7	2,59
	288....	94,0	42,5	83,4	2,50
avec la quantité de ferment 3.	72....	77,6	34,9	258	4,11
	174....	101,2	45,5	151	3,45
	216....	131,2	59,0	179	4,00
	288....	141,6	63,7	152	3,75

La dilution à laquelle le ferment agit sur la cellulose précipitée a une influence très remarquable sur la rapidité de l'hydrolyse. Des solutions concentrées d'enzyme provoquent la scission à égale teneur d'enzyme, plus rapidement que les solutions diluées. La cause en réside dans la circonstance que l'adsorption du ferment par l'hydrate de carbone s'accomplit suivant l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire devient d'autant plus grande que la solution de ferment est plus concentrée; la réaction croît proportionnellement à l'adsorption.

	Centimètres cubes d'eau.					
Quantités égales de ferment dans...	2,5.	10.	20.	40.	80.	160.
Quantité du papier à filtrer dédoublée (à partir de $0^{g},2$) après 4 jours... (%)	55,8	50	45	40	35	30

La constatation de cette propriété a montré la voie à suivre pour conduire les recherches destinées à saccharifier aussi la cellulose naturelle par fermentation. Il fut démontré en effet que la substance cellulaire naturelle et même le coton peuvent être dédoublés, enzymatiquement, presque sans résidu, à raison de près de 90 pour 100, si l'on opère avec des solutions très concentrées. Comme de très fortes concentrations d'enzyme sont présentes dans l'intestin des limaces, il devient compréhensible qu'une utilisation relativement rapide et complète de la cellulose y soit possible.

Quelle est la raison pour laquelle la cellulose naturelle se montre, *in vitro*, beaucoup plus résistante à l'enzyme que la cellulose précipitée ?

Il est difficile d'admettre que la cellulose qui a été dissoute soit devenue chimiquement différente du coton naturel; car si elle était un produit artificiel, on ne trouverait que difficilement dans la nature des ferments qui lui soient appropriés. Il ne reste guère, dès lors, d'autre explication que celle-ci, c'est que la dislocation et la dispersion de l'édifice des cristallites dans la cellulose précipitée et l'augmentation de la surface active qui les accompagne est la cause de la résistance beaucoup plus faible aux enzymes. La nature réalise dans la cellulose de soutien naturelle une forte résistance aux enzymes, propriété que l'on doit vraisemblablement attendre d'une substance de soutien, et cela non pas au moyen d'une structure chimique spéciale, mais par un assemblage rigide et compact des plus petites particules; si cet assemblage est détruit, la résistance relative aux enzymes disparaît aussi. Il est au surplus digne de remarque et d'intérêt que dans la dissémination des ferments qui saccharifient la lichenine et ceux qui agissent sur la cellulose, il existe une différence très significative. On trouve ceux qui scindent la lichenine dans le règne animal et le règne végétal; ceux qui scindent la cellulose seulement chez les animaux (invertébrés); ils paraissent faire défaut chez les plantes ou n'apparaissent qu'en faible quantité, certainement

parce que les plantes n'ont plus à dédoubler leur substance de soutien.

Des formes particulières de celluloses précipitées constituent la plupart des fibres des soies artificielles, aussi bien la viscose que la soie Chardonnet ou la soie cuivrique. Il était dès lors intéressant de vérifier également leur réaction vis-à-vis du ferment d'escargot. Cela nous a permis de constater une différence étonnante : alors que toutes les soies cuivriques et les soies Chardonnet essayées sont très facilement saccharifiées, parmi les soies de viscose ordinaires, il n'y en eut que quelques-unes qui fermentèrent facilement, la plupart ne fermentèrent que très difficilement. Il devait, dès lors, exister entre ces deux catégories une différence profonde dont l'investigation ultérieure devait offrir un grand intérêt.

Dédoublement de différentes soies de viscose au moyen de quantités de ferment identiques et pendant le même temps.

Soies Viscoses :	Deniers.	Dédoublement.
Société de la Viscose suisse, Emmenbrücke. ...	150	4,9
Glanzstoff, A.-G. Elberfeld.....	120	4,5
Borvisk, A.-G. Steckborn.....	120	5,0
Feldmühle, A.-G. Rorschach.....	150	3,0
Vereinigte Kunstseide fabriken Kelsterbach,...	180	4,4
Fr. Küttner, Pirna.....	240	4,1
Snia Viscosa, Turin.....	110	4,9
Courtauld's Limited, London.....	150	7,8
J.-G. Farbenindustrie Rottweil a. N.....	190	21,9
Société de la Viscose suisse, Emmenbrücke....	Celta, 150	40,4
J.-G. Farbenindustrie Rottweil a. N.....	Viscose à fibres fines.	77,0

Les variations dans la résistance aux ferments des diverses soies de viscose ne peuvent être dues qu'à une formation différente de leurs membranes, car les différences sont les plus grandes au début de la scission fermentative et deviennent plus petites lorsque la saccharification augmente, c'est-à-dire dans la mesure où la surface des fibres est détruite.

Par modification systématique des facteurs particuliers et des

conditions du filage de la viscose nous sommes arrivés finalement à reconnaître que la composition des bains de précipitation dans lesquels les viscoses sont obtenues a une influence décisive sur leur résistance aux enzymes. Si le bain de précipitation n'est constitué que par de l'acide (acide sulfurique de différentes concentrations), les fils qui y ont été obtenus sont peu résistants aux enzymes; si le bain précipitant est additionné de sels (Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$; $MgSO_4$, etc.), comme il est généralement d'usage dans la technique, la résistance des fils aux ferments augmente et cela même assez proportionnellement à la concentration des sels, de telle sorte que l'attaque enzymatique des soies de viscose permet de tirer des conclusions sur la composition du bain qui a servi à leur précipitation.

Scission enzymatique, éclat et teinture de soies de viscose obtenues de bains de précipitation de composition variable.

Soies Viscoses	Bain de précipitation.	Scission enzymatique.	Aspect.	Coloration au moyen de bleu pur de chloramine.
n° 1...	1100^g H_2SO_4 par litre	57,4	mat-laineux	intense
2...	900^g » »	43,7	»	»
3...	700^g » »	45,6	»	»
4...	500^g » »	55,5	»	»
5...	400^g » »	51,6	»	»
6...	300^g » »	48,0	»	»
7...	200^g » »	53,6	»	»
8...	100^g » »	57,6	»	»
9...	185^g H_2SO_4 + 150^g $MgSO_4$	45,3	mat-laineux	intense
10...	165^g » + 350^g »	22,8	brillant, fibres fines	moyenne
11...	150^g » + 350^g »	4,6	très brillant, fibres très fines	pâle
12...	175^g H_2SO_4 + 150^g Na_2SO_4	42,1	mat-laineux	intense
13...	150^g » + 350^g »	19,5	un peu brillant, fibres plus fines	moyenne
14...	145^g » + 350^g »	1,1	très brillant, fibres très fines	pâle
15...	140^g H_2SO_4 + 150^g Na_2SO_4 + 100^g $(NH_4)_2SO_4$	7,6	très brillant, fibres fines	pâle
16...	140^g H_2SO_4 + 150^g Na_2SO_4 + 100^g $(NH_4)_2SO_4$	4,6	très brillant, fibres fines	»
17...	140^g H_2SO_4 + 150^g Na_2SO_4 + 100^g $(NH_4)_2SO_4$	2,8	très brillant, fibres fines	»

Comme la chose était déjà connue, la teneur en sels des bains de précipitation a également une influence sur la conformation extérieure de la surface des fibres, les fils précipités dans l'acide sulfurique (sans addition de sels) accusent en coupe un contour presque uni, non dentelé, tandis que ceux obtenus au sortir de bains fortement salins ont plus ou moins l'aspect de rubans, sont fortement déchiquetés et ont un contour dentelé.

Une augmentation croissante de sel neutre dans le bain de précipitation se manifeste de telle sorte que la forme de la coupe évolue graduellement du type acide vers le type salin.

Il est en outre très remarquable qu'il existe un parallélisme entre la fixation de la couleur des différentes soies de viscose et leur résistance aux enzymes. Celles des viscoses qui sont aisément saccharifiées par les ferments sont plus intensément colorées par les colorants substantifs que les fibres difficilement attaquables. Comme ces colorations sont dues essentiellement à des processus d'adsorption, c'est-à-dire à des actions de surface, on comprend leur relation avec l'affinité des fibres pour le ferment, laquelle dépend aussi de l'état de leur surface.

Quelle est toutefois la cause plus profonde pour laquelle les viscoses obtenues de bains de précipitation salins sont difficilement fermentées et celles obtenues de bains pauvres en sels ou dépourvus de ceux-ci le sont facilement ? Quelles sont es différences profondes que montrent leurs surfaces ? On peut penser ici à plusieurs causes : la structure intime (Feinstruktur) et la perméabilité de la surface des fibres pourraient être différentes, ou bien de faibles dépôts salins dans la couche superficielle et le changement corrélatif des potentiels de surface pourraient y jouer un rôle.

Le premier point, la structure micellaire intime des fibres, n'est certes pas sans signification; car nous avons pu constater que de la soie viscose précipitée sous tension en bain acide et ayant ainsi acquis une structure cristalline est plus résistante que celle précipitée de la façon habituelle, laquelle, au diagramme de Rœntgen, ne permet de reconnaître aucun effet d'orientation sur les micelles [1].

Nous n'avons pu, par contre, constater de différences dans la

[1] Ces échantillons m'ont été remis par M. le Dr O. Faust.

teneur en sels de soies de viscose réfractaires ou résistantes aux enzymes; de même leurs potentiels de surface ne paraissent-ils pas se différencier.

Viscose,
dédoublement 37 pour 100.

Viscose,
dédoublement 50 pour 100.

Viscose,
dédoublement 44,1 pour 100.

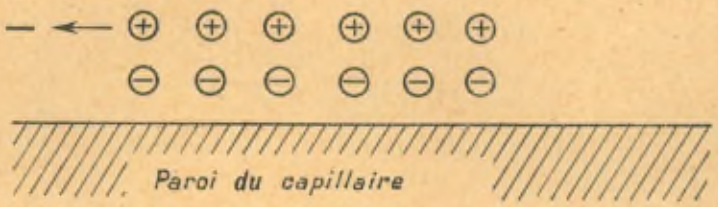
Viscose,
dédoublement 2,1 pour 100.

Viscose,
dédoublement 3,3 pour 100.

Viscose,
dédoublement 4,6 pour 100.

Nous avons mesuré les potentiels de surface pour un grand nombre de fibres différentes naturelles et artificielles; en nous

servant essentiellement de la technique proposée par Perrin (7). La méthode est basée sur le fait que dans un capillaire rempli d'eau, le liquide se déplace sous l'action d'un champ électrique, la grandeur du déplacement étant proportionnelle à la force du champ et changeant aussi de direction par inversion du champ. D'après la théorie de Helmholtz, les molécules portant des charges s'orientent dans ces conditions, sous l'influence des forces émanant de la paroi solide, en une double couche électrique, dont l'une adhère immobile à la surface du capillaire, tandis que l'autre est mobile et, pour cette raison, se dirige vers le pôle extérieur de signe contraire à sa propre charge, sous l'influence du champ extérieur appliqué.



Au lieu d'un capillaire unique, on peut utiliser un diaphragme formant bien bouchon, constitué de n'importe quelle substance, par exemple de coton, soie artificielle, etc., lequel agit comme un faisceau de capillaires. Plus son potentiel de surface sera grand, plus le liquide sera déplacé par l'application du potentiel extérieur, et il est ainsi possible de déterminer assez simplement les potentiels de surface des différentes substances.

De semblables mesures ont déjà été effectuées antérieurement par Perrin et son élève Larguier des Bancels (8) sur la laine, la soie et le coton; ils ont constaté que toutes ces fibres textiles sont chargées négativement dans l'eau. Nous avons étendu et perfectionné ces mesures, nous les avons appliquées à différentes sortes de celluloses mercerisées et notamment à la soie artificielle et obtenu ainsi les valeurs suivantes :

Potentiel de surface de différentes fibres.

Matériaux.	Nature de la charge.	Potentiel en volts.
Soie naturelle	négative	0,0005
Laine	»	0,028
Ouate	»	0,013
Fil de coton, non mercerisé	»	0,033
» mercerisé	»	0,009
Fil immunisé	»	0,013
Soie cuivrique	négative	0,003
Soie de Chardonnet	»	0,004
Soie d'acétate	»	0,021
Viscose difficilement attaquable par fermentation	»	0,0027
» » » »	»	0,0033
» moyennement » »	»	0,002
» » » »	»	0,0037
» facilement » »	»	0,0027
» » » »	»	0,001

On peut tirer les conclusions suivantes de ces mesures :

1° Le coton mercerisé est plus négativement chargé que le coton naturel; la cellulose précipitée et donc aussi la soie cuivrique, la soie Chardonnet et la viscose, montrent, indépendamment de la nature de la précipitation, une charge encore plus faible. Il semble donc que pour les fibres de cellulose, la grandeur du potentiel de surface dépendè du bâti micellaire des fibres, et est d'autant plus petite que les micelles sont plus dispersées (« verworfen »).

Nous ne pouvons malheureusement pas donner, pour l'instant, une explication de ce phénomène digne de remarque.

2° La soie de viscose difficilement attaquable par fermentation ne se différencie pas essentiellement par son potentiel de surface de celle plus facilement scindée par fermentation; la résistance différente de ces soies artificielles envers les enzymes ne peut donc pas être attribuée à une différence de charge.

Il était souhaitable, arrivé à ce point, de pouvoir, à titre de comparaison, examiner un coton chargé positivement. Nous avons réussi à en préparer de la façon suivante :

Par l'action de l'ammoniaque ou des amines sur les éthers, il y a

généralement scission d'après l'équation

$$R\,O\,CO\,R' + NH_3 = R\,OH + H_2N\,CO\,R',$$

c'est-à-dire qu'il y a formation d'alcool et d'amide.

Les halogénures d'alcoyle et les éthers sulfoniques font exception, ils sont décomposés d'après la formule

$$R\,O\,SO_2R' + NH_3 = R\,NH_2 + HO\,SO_2R'.$$

Ici se forment de cette façon des amines et des acides sulfoniques.

Si l'on applique cette réaction aux éthers toluène ou benzène sulfoniques de la cellulose, on obtient très aisément des celluloses amidées.

$$(C_6H_9O_4)O\,SO_2C_6H_5 + NH_3 \rightarrow C_6H_9O_4\,NH_2 + HO\,SO_2C_6H_5,$$

et en employant la pyridine au lieu de l'ammoniaque une cellulose pyridinée, laquelle prend naissance par simple addition de l'éther toluène sulfonique de la cellulose à la pyridine

$$C_5H_5>N\begin{cases} O\,SO_2C_6H_4CH_3 \\ (C_6H_9O_4)\,x \end{cases}$$

Le fil aminé (« amingarn »), c'est ainsi que j'ai nommé le coton amidé, se différencie à peine extérieurement de la fibre non traitée. Sa résistance à la rupture est, en vérité, plus faible, mais toutefois suffisante. Sa teneur en azote peut atteindre jusqu'à 1 pour 100 environ. Comme on pouvait s'y attendre, il est fortement chargé positivement. Les potentiels de surface de deux préparations différentes ont été constatés égaux à $+0{,}011$ et $+0{,}014$ volt. Ils sont donc à peu près de la même force positive que l'oxyde de zinc, dont le potentiel de surface est, d'après les mesures, de $+0{,}013$ volt. La préparation d'un coton amidé a résolu un problème auquel différents chimistes se sont attaqués en vain, il y a 60 ans. En 1861, Schützenberger d'une part (9), Thénard, d'autre part (10), ont cherché sans y réussir toutefois, à préparer des dérivés aminés d'hydrates de carbone polymères (amidon, cellulose, etc.). En 1891, Vignon (11) soutint avoir introduit de l'azote dans de la cellulose intacte par chauffage avec du chlorure calcique ammoniacal. Mais ces affirmations ne purent être confir-

mées par la suite par aucun chercheur bien qu'elles aient été soumises à la vérification à plusieurs reprises, notamment par Zaccharias (12), E. Knecht (13) et récemment aussi par C. Bernardy (14).

Comme il fallait s'y attendre, notre fil aminé, contrairement au coton, se laisse teindre avec la plus grande facilité et de façon durable, au moyen de colorants acides et la rapidité de la teinture est même notablement plus grande que pour la laine. Évidemment, certains colorants conviennent-ils mieux dans ce cas, et d'autres moins bien. Le tableau suivant contient quelques données sur les colorations utilisables et leur résistance au savon y est exprimée pour les désignations suivantes : I (bonne), II (suffisante), III (mauvaise).

Nature de la matière colorante.	Colorant %.	Résistance au savon.
a. Colorants azoïques.		
Roccelline	3	I
Bordeaux acide B	3	II
Ponceau 3R	3	III
Lanafuchsin	3	I
Orange II	3	II
Rouge sulfoné brillant B	3	I
Azorhodine 2GN	3	I
b. Colorants de triphénylméthane.		
Violet acide	2	III
Violet victoria 4BS	2	II
Violet acide véritable	2	II
Cyanol	1	II
Bleu patenté	0,5	II
Bleu neptune	1	II
Bleu de xylène	1	I
Vert Lumière SF	3	II
Vert de naphtaline V	3	II
c. Colorants du pyrazolone.		
Tartrazine	3	I
Flavazine	3	I
Jaune de xylène	3	I

Nature de la matière colorante.	Colorant %	Résistance au savon.
d. Colorants acides de la série de l'anthraquinone.		
Alizarine saphirol B	2	I
Bleu d'alizarine direct B	2	I
Alizarine astrol B	2	I
Alizarine irisol B	2	II
e. Colorants à traiter par le chrome.		
Jaune mordant O	2,5	I
Avant chromage : jaune brillant.		
Après » : jaune brun.		
Eriochromazurol	3	I
Avant chromage : bordeaux.		
Après » : bleu foncé.		
Vert d'alizarine cyanine	2	I
Avant chromage : vert.		
Après » : vert.		
Noir acide d'alizarine SH	7	I
f. Divers.		
Indigo carmin	—	I

Le fil aminé de même que le fil pyridiné obtenu à partir de toluène sulfonate de cellulose et de pyridine, constituent aussi un matériel précieux au point de vue de l'étude et de la théorie de la teinture. On sait que les vues sont encore très partagées actuellement sur la nature des colorations développées sur la laine, la soie, le coton, etc. On considère le plus souvent la teinture de la soie d'acétate comme un processus de dissolution, la fixation de colorants sur le coton comme un phénomène d'adsorption, tandis que dans la teinture de la laine et de la soie, des réactions chimiques, c'est-à-dire pour le moins la formation de sels joueraient un rôle. Le fait qu'une fibre textile ne possédant pas par elle-même d'affinité pour les colorants acides, devient facile à colorer par ceux-ci, après introduction d'un groupement aminé basique, n'est explicable qu'en admettant, qu'au cours de la teinture, il y a formation de sel entre les radicaux basiques du fil aminé et les groupements acides du colorant; des groupements basiques sont

nécessaires, mais aussi suffisants pour conférer à une fibre de l'affinité pour les colorants acides.

Le caractère chimique de la liaison des corps acides avec le fil aminé ressort clairement, au surplus, de ce que ces réactions se déroulent d'après des lois stœchiométriques. Ainsi des quantités identiques de fil aminé fixent les quantités suivantes de différents acides, évalués en équivalents.

Acides.	Poids moléculaire.	Équivalents-grammes fixés par 100^g de fil aminé à 0,71 % N_2.	Équivalents-grammes fixés par 100^g de fil aminé à 0,21 % N_2.
Acide chlorhydrique.....	36,5	0,052	0,016
Acide perchlorique.....	100,5	0,049	0,017
Acide sulfurique.....	98,0	0,056	0,017
Acide formique.....	46,0	0,046	0,018
Acide acétique.....	60,0	0,040	0,018
Acide toluène-sulfonique...	172,0	0,030	–

Nous ne contesterons pas que des phénomènes d'adsorption ou de dissolution peuvent intervenir au cours de la fixation de l'un ou l'autre colorant.

Pour ce qui en est de la façon dont le fil aminé se comporte vis-à-vis de la cellulose de limace, nous ajouterons qu'il est très difficilement attaqué. Le potentiel de surface d'une fibre de coton n'a donc pas d'influence essentielle sur son attaque par les ferments.

Si les travaux que nous avons effectués pendant ces dernières années sur les polysaccharides et que j'ai brièvement esquissés ici, n'ont apporté que peu de données nouvelles en ce qui concerne la constitution des hydrates de carbone complexes, ils ont peut-être cependant élargi quelque peu nos connaissances au point de vue de la biologie, de la chimie et de la chimie colloïdale. Nous savons à présent qu'à côté de la cellulose de soutien, il existe très répandu dans les plantes un polysaccharide analogue, la lichenine ou cellulose de réserve; nous savons que cette lichenine (et de même la cellulose ordinaire) est digérée par les invertébrés à l'aide de ferments et qu'ainsi à côté de la destruction de la cellulose par les bactéries étudiée par Omeliansky, il existe aussi dans la nature une autre destruction enzymatique. Nous connaissons, du moins dans leurs grands traits, quelques lois de cette saccharification fermentative. Nous savons aussi, à présent, que la structure

micellaire, par exemple la structure des fibres, d'un produit naturel peut être la cause de sa résistance relative aux enzymes, que cette résistance est affaiblie et détruite dans la mesure où les micelles sont plus dispersées (« verworfen »), nous avons vu que les potentiels de surface des fibres de coton sont ainsi en relation intime avec la structure des fibres et que la charge électrique se modifie parallèlement avec la dispersion des micelles. Il ne peut ainsi être mis en doute que la structure des fibres de cellulose, qui a son origine dans la disposition parallèle les uns à côté des autres, des cristallites de cellulose, en bâtonnets, a une haute signification, non seulement pour la croissance et la solidité des fibres, mais aussi pour d'autres phénomènes biologiques. Même si l'on devait réussir un jour à synthétiser une molécule d'amidon, de cellulose ou d'albumine, un tel édifice serait très probablement encore fort différent du substrat naturel en question. Les polysaccharides et protéines naturelles qui sont en rapports les plus intimes avec les fonctions vitales des cellules ne sont pas uniquement caractérisées par leur constitution (Aufbau) organique chimique; une signification tout aussi fondamentale revient à leur structure micellaire et à leur morphologie, lesquelles contribuent à en déterminer les propriétés électriques, chimiques et enzymatiques. Le chimiste devra tenir compte de ces faits plus que par le passé.

Bibliographie.

1. P. Karrer et B. Joos, *Polysaccharide* (XVIII) : *Das Lichenin* (*Biochem. Zeitschr.*, 136, p. 137).

P. Karrer, B. Joos et M. Staub, *Polysaccharide* (XXI) : *Zur Kenntnis des Lichenins II* (*Helv.*, 6, p. 800).

P. Karrer, M. Staub, A. Weinhagen et B. Joos, *Polysaccharide* (XXII) : *Zur Kenntnis der Lichenase und Reservecellulose* (*Helv.*, 7, p. 144).

P. Karrer, M. Staub et B. Joos, *Polysaccharide* (XXIII) : *Ueber die Zerlegung der Lichenase in Teilenzyme* (*Helv.*, 7, p. 154).

P. Karrer, M. Staub et J. Staub, *Polysaccharide* (XXIV) : *Ueber das Vorkommen von Lichenin in Flechten und andern Pflanzen* (*Helv.*, 7, p. 159).

P. Karrer et K. Nishida, *Polysaccharide* (XXV) : *Ueber die Methylierungsprodukte der Reservecellulose* (*Lichenin*) (*Helv.*, 7, p. 363).

P. Karrer et M. Staub, *Polysaccharide* (XXVI) : *Zur Spaltung des Lichenins in Glucose* (*Helv.*, 7, p. 518).

P. Karrer et M. Staub, *Polysaccharide* (XXVII) : *Zur Kenntnis der Lichenase* (*Helv.*, 7, p. 916).

P. Karrer et M. Staub, *Polysaccharide* (XXVIII) : *Zur Kenntnis der Reservecellulose* (*Lichenin*) (*Helv.*, 7, p. 928).

P. Karrer et H. Illing, *Polysaccharide* (XXXI) : *Zur fermentativen Spaltung der Gerüstcellulose* (*Kolloid-Zeitschr.*, Bd 36, p. 91).

P. Karrer et H. Illing, *Polysaccharide* (XXXII) : *Ueber die Kinetik des enzymatischen Celluloseabbaues* (*Helv.*, 8, p. 245).

P. Karrer et H. Lier, *Polysaccharide* (XXXIII) : *Ueber einen neuen Zucker aus Lichenin : Lichotriose* (*Helv.*, 8, p. 248).

P. Karrer, P. Schubert et W. Wehrli, *Polysaccharide* (XXXIII) : *Ueber enzymatischen Abbau von Kunstseide und nativer Cellulose* (*Helv.*, 8, p. 797).

P. Karrer et W. Wehrli, *Amidierung der Baumwolle* (*Helv.*, 9, p. 591).

P. Karrer et P. Schubert, *Polysaccharide* (XXXV) : *Weitere Beiträge zum enzymatischen Abbau der Kunstseide und nativer Cellulose* (*Helv.*, 9, p. 893).

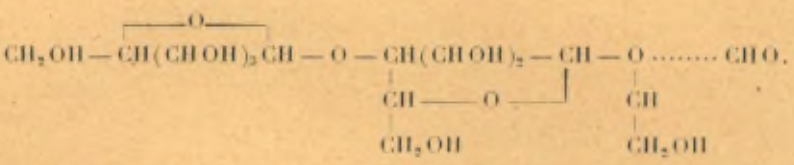
P. Karrer et W. Wehrli, *Ueber amidierte Baumwolle* (*Zeitschr. f. angew. Chemie*, 49, p. 150).

P. Karrer et P. Schubert, *Polysaccharide* (XXXVI) : *Ueber den enzymatischen Abbau von Viscoseseiden* (*Helv.*, 10, p. 430).

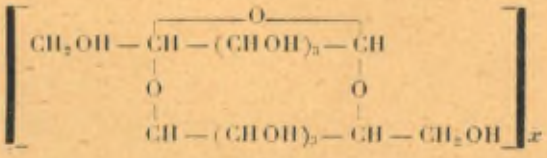
2. *J. Biol. Chem.*, 33, 1918, p. 161.
3. *J. Biol. Chem.*, 2, 1906, p. 251.
4. *Bioch. Z.*, 45, 1912, p. 452.
5. *Ueber Vorkommen in Malz* (*H. Pringsheim.*, 128, 1923, p. 284).
6. *Comptes rendus J. Biol.*, 63, 1907, p. 515
7. *Journ. Chim. phys.*, 2, 1904, p. 601 ; 3, 1905, p. 50.
8. *Comptes rendus Acad. Sc.*, 1909, p. 316.
9. *Bull. Soc. chim. de Paris*, 1861, II, p. 16.
10. *Bull. Soc. chim. de Paris*, 1861, II, p. 33 et 60 ; *Comptes rendus Acad. Sc.*, 52, p. 44.
11. *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 62, 1892, p. 563 ; *Comptes rendus Acad. Sc.*, 112, p. 487.
12. *Z. F. Farben und Textilchem.*, 1903, p. 233.
13. *Färberzeit*, 1896, p. 355 ; *J. Soc. Dyers*, col. 1896, p. 90.
14. *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 1925, p. 1195.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. KARRER.

M. KARRER. — Il y a aujourd'hui relativement à la constitution des polysaccharides deux opinions tout à fait opposées. D'après l'une, il s'agirait de véritables produits de polymérisation dans lesquels les monosaccharides seraient réunis par des valences glucosidiques ordinaires.



D'après l'autre manière de voir, il s'agirait de petites molécules d'anhydrides de matières sucrées, lesquelles seraient associées au moyen de valences de second ordre.



Il serait difficile, peut-être même impossible, actuellement, de trancher la question par des expériences décisives; je pense d'ailleurs qu'il y a des polysaccharides constitués selon le premier principe et d'autres qui correspondent au second.

Permettez-moi d'illustrer cette opinion par deux exemples, ceux de la cellulose et de l'amidon.

L'acétylation ou la méthylation de la cellulose donnent des produits qui, par leur insolubilité dans l'eau, le fait qu'ils ne sont pas dialysables et qu'ils sont incapables d'abaisser le point de fusion d'un solvant, rappellent encore fortement la cellulose naturelle.

Ces produits paraissent encore fortement polymérisés. Il est

donc peu vraisemblable que la méthylation de la cellulose ait été accompagnée d'une dépolymérisation considérable.

On peut par là même admettre que la molécule de cellulose est constituée par toute une série de molécules de glucose unies par des valences normales. Si des forces d'association jouaient un rôle ici, la méthylation de la cellulose serait accompagnée d'une désagrégation.

D'autres raisons encore me confirment dans cette opinion. On n'a jamais pu isoler plus de 42 pour 100 de cellobiose par hydrolyse de la cellulose; en tenant compte aussi de la partie de ce sucre qui est scindée en glucose, on peut affirmer que l'hydrolyse de la cellulose fournit au maximum 60 pour 100 de disaccharide. Or, la théorie exige qu'une molécule de polysaccharide constituée de plusieurs noyaux de monosaccharides ne donne, par suite des liaisons équivalentes, plus de 66 pour 100 de disaccharide. La théorie et l'expérience se trouveraient donc d'accord.

Mais la constitution de la cellulose ne peut pas être aussi simple. Si sa molécule était constituée par une chaîne ouverte non cyclisée, formée de plusieurs molécules de glucose, on devrait s'attendre à ce qu'elle exerce un pouvoir réducteur considérable sur la liqueur de Fehling et aussi à ce que l'hydrolyse de la cellulose méthylée donne du tétraméthylglucose.

Or, on observe précisément le contraire. La cellulose méthylée, après hydrolyse, ne donne pas de tétraméthylglucose même à l'état de traces; d'autre part, le pouvoir réducteur du polysaccharide est extrêmement petit et diminue de façon continue par purification.

Il me paraît donc certain que les deux groupes de glucose qui se trouvent aux extrémités de la molécule de cellulose y existent sous forme anhydrique. Il n'est pas possible pour le moment de se faire une idée de la structure de ces anhydrides ni du nombre de groupes de glucose réunis dans la molécule du polysaccharide. Il y a des chimistes pour lesquels la grandeur de cette molécule n'a pas de limites. Cependant, l'insolubilité absolue de la cellulose dans l'eau que l'on invoque souvent comme argument en faveur de l'énormité de sa molécule n'est pas un fait probant. En effet, les solubilités des anhydrides des sucres sont absolument différentes et beaucoup plus faibles que celles des sucres eux-mêmes.

On peut citer, comme exemple, l'hexamylose $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$, obtenu de l'amidon au moyen du « bacillus macerans », lequel est presque insoluble dans l'eau.

Quant à l'amidon, il doit être constitué d'une autre façon que la cellulose, car il accuse des propriétés tout à fait différentes. J'ai déjà insisté sur l'obtention par méthylation de l'amidon, de produits possédant en solution aqueuse des poids moléculaires remarquablement bas (de l'ordre de 1000), ne présentant pas le phénomène de Tyndall et traversant facilement des parois semi-perméables. La méthylation est donc accompagnée ici d'une désagrégation. De même le fait qu'on peut transformer quantitativement l'amidon en maltose, exclut pour ce polysaccharide une formule constituée par une chaîne de molécules de glucose. On ne peut concevoir cette réaction qu'en admettant que les groupes de maltose préexistent dans l'amidon et qu'ils sont unis entre eux par des valences de second ordre.

$$C_{12}H_{20}O_{10} \text{ —— } C_{12}H_{20}O_{10}$$

La grandeur exacte de la molécule d'amidon est inconnue. Il faut bien reconnaître que l'amidon lui aussi est constitué par des anhydrides de substances sucrées, puisqu'il ne réduit pas la liqueur de Fehling et que l'hydrolyse de l'amidon méthylé ne donne pas lieu à la formation de tétraméthylglucose.

Un polysaccharide naturel, toutefois, n'est pas suffisamment caractérisé par sa constitution chimique et par son poids moléculaire. Ses plus petites particules ne consistent pas en molécules isolées, mais en agrégats de molécules. Il y a à peu près 50 ans que C. v. Nägeli a reconnu intuitivement cette sorte de particules et leur a donné le nom de « micelles ».

J'ai donné dans mon Rapport quelques exemples qui montrent le grand rôle que la structure micellaire joue dans la Chimie des polysaccharides.

M. Briner. — Avec le rapport de M. Karrer auquel on doit tant de belles recherches dans le domaine des polysaccharides, nous nous trouvons sur le terrain solide des faits. Par sa nature même, ce Rapport se prête peu à la discussion. Je tiens cependant à relever — ce qui présente de l'intérêt pour l'une des orientations

envisagées pour l'action de nos conseils — la signification biologique que M. Karrer a trouvée dans la structure micellaire des polysaccharides, cette structure contribuant tout autant que leur constitution chimique à déterminer leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques.

Dans son introduction, M. Karrer a voulu attirer notre attention sur le fait que la constitution chimique même de ces polysaccharides est très fortement discutée. Il sera peut-être intéressant, à cet égard, d'entendre l'opinion de certains membres du Conseil particulièrement compétents dans cette question. Je voudrais, en terminant, rappeler un résultat capital enregistré par notre collègue, M. Staudinger, qui a participé au dernier Conseil. Par sublimation de certains dérivés polyoxyméthyléniques à haut poids moléculaire, il a obtenu un corps en fibres, qui donne aux rayons X un diagramme ressemblant à celui de la cellulose, la direction des fibres étant la direction de l'allongement de la molécule. De ce fait, et contrairement aux conclusions d'une certaine école, la cellulose ne serait pas un corps à faible poids moléculaire, mais un corps à poids moléculaire très élevé.

M. Pictet. — Je tiens à rendre hommage aux travaux et à l'exposé de M. Karrer; je voudrais revenir sur ce qu'il a dit au cours de son exposé, sur le fait que l'amidon, la cellulose et d'autres polysaccharides possèdent des propriétés qui semblent spéciales en Chimie organique. On a émis au sujet de leur constitution des idées bien différentes; il y a deux écoles : pour celle de M. Staudinger, ces substances sont formées de très grosses molécules; pour celle de M. Karrer, aussi représentée par plusieurs chimistes allemands, elles sont formées par de petites molécules réunies en agrégats ou micelles par l'action de forces mal déterminées.

M. Karrer vous a donné ses raisons : permettez-moi de vous dire quelques mots de la première interprétation.

Vous savez que toutes ces substances sont des dérivés, non du glucose, mais de son anhydride, le glucosane $C_6H_{10}O_5$, d'où leur formule en $(C_6H_{10}O_5)_n$. Pour connaître leur formule réelle, il reste à déterminer n, ce qui n'est pas réalisable par les méthodes habituelles, telle que la cryoscopie. Si l'on hydrolyse l'amidon, on

obtient 100 pour 100 de maltose $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$. Si l'on poursuit l'hydrolyse, on obtient du glucose et de l'eau. Il était évidemment intéressant de connaître les corps intermédiaires. J'ai pensé, il y a quelques années, à dépolymériser l'amidon en l'absence d'eau. Je me suis souvenu d'une ancienne expérience consistant à chauffer l'amidon en présence de glycérine, ce qui le convertit en amidon soluble, encore colorable en bleu par l'iode, ce qui constitue une première dépolymérisation. Si l'on continue à présent à chauffer l'amidon soluble avec la glycérine, on observe d'abord que le produit obtenu, l'érythrodextrine, ne se colore plus en bleu par l'iode, mais en rouge, il est soluble dans l'eau et l'on peut déterminer son poids moléculaire, lequel correspond à un hexaglucosane $(C_6H_{10}O_5)_6$. Si l'on continue à chauffer, le liquide n'est plus colorable par l'iode. L'élimination de la glycérine par distillation dans le vide fournit une substance cristallisée incolore que la cryoscopie caractérise comme triglucosane $(C_6H_{10}O_5)_3$. Si l'on chauffe ce triglucosane purifié avec de la glycérine on obtient le glucosane $C_6H_{10}O_5$ avec un rendement théorique. Toutes ces substances doivent être considérées comme isomères inférieurs de l'amidon, le poids moléculaire de ce dernier est donc supérieur à $(C_6H_{10}O_5)_6$.

Ce procédé n'est pas applicable à la cellulose par suite de son insolubilité dans la glycérine. Nous avons cherché à aboutir en la chauffant avec de l'acide phosphorique, mais nous avons obtenu une substance que nous n'avons pu purifier.

Il résulte de ce qui précède que si l'amidon est bien formé par l'union de groupements en C_6, sa molécule doit renfermer au moins 36 atomes de carbone. L'hydrolyse et l'action de la chaleur montrent que n est un multiple de 6.

On m'a fait cette objection que la dépolymérisation par la chaleur pouvait donner d'abord du glucosane et que celui-ci se repolymériserait. J'ai cherché à polymériser le glucosane et j'y suis arrivé en le chauffant dans le vide avec un peu de chlorure de zinc, ce qui donne un diglucosane, tandis qu'à l'air libre on obtient un tétraglucosane. Si l'on part de lévoglucosane, on peut aller plus loin et obtenir, en chauffant sous la pression de trois atmosphères, un hexalévoglucosane $(C_6H_{10}O_5)_6$ et en chauffant sous dix atmosphères un octolévoglucosane. Ainsi, la polymériz-

sation procède par bonds de deux groupements en C_6 ; la dépolymérisation procède par bonds de six de ces groupements. C'est le coefficient 18 qui doit, à mon avis, être celui de l'amidon soluble.

M. Girard. — Dans son très intéressant Rapport, M. Karrer nous dit que « les potentiels de surface des fibres de coton sont en relation intime avec la structure des fibres et que la charge électrique se modifie parallèlement avec la dispersion des micelles ». Ces potentiels de surface sont liés à des phénomènes d'adsorption ionique ou de dissociation superficielle. Ils dépendent de la constitution physico-chimique des micelles qui composent les fibres. Mais on ne voit pas comment la cohésion ou la dispersion de ces micelles pourrait influencer les potentiels de surface.

M. Boeseken. — M. Karrer a-t-il déterminé la rotation optique de ces aminocelluloses et n'a-t-il pas observé une inversion de Walden pour la cellulose qui en a été régénérée ?

En effet, l'action de l'ammoniaque sur les éthers phénylsulfoniques est toute différente de son action sur les éthers des acides carboxylés; on n'a jamais observé l'inversion avec ces derniers, alors qu'on peut s'y attendre presque certainement dans le cas des premiers.

M. Karrer. — J'ai admis que de légères différences dans la constitution chimique peuvent influencer le potentiel de surface.

D'autre part, nous n'avons jamais aminé le fil qu'en surface pour ne pas lui enlever toute sa résistance. La cellulose aminée peut être dissoute dans la pyridine, mais son activité optique n'a pas été examinée. Le groupement aminé est fortement lié dans la molécule, on ne peut l'éliminer par hydrolyse, mais bien par l'action de l'acide nitreux. Après désamination la fibre ne se laisse plus teindre.

M. Walden. — Je voudrais dire quelques mots à propos de la détermination du poids moléculaire de l'amidon; je l'ai réalisée en 1911 par cryoscopie dans la formamide et ai trouvé la valeur de 645, ce qui correspond à peu près à la formule $(C_6H_{10}O_5)_4$. sa rotation était la même que dans l'eau.

Je ferai encore remarquer que la détermination du poids moléculaire de l'iodure de tétramylammonium $(C_5 H_{11})_4 N I$ dans le nitrobenzène, l'acétone, l'acétonitrile, donne des valeurs normales pour ce sel, mais la même détermination dans le benzène donne, pour le poids moléculaire, une valeur égale à l'infini. Il y a transformation en colloïde. On voit que de telles déterminations peuvent être fort incertaines.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

1. Statuts de l'Institut international de Chimie Solvay..... V-X

2. Composition des Comités de l'Institut :

   a. Comité scientifique ..... X-XI

   b. Commission administrative ..... X-XI

3. Liste des participants au troisième Conseil de Chimie 1928..... XI-XII

4. Allocution du Président Sir William Pope ..... XIII-XV

QUESTIONS D'ACTUALITÉ.

1. Rapport de M. Eric K. Rideal : Actions chimiques dans la décharge électrique..... 1-32

2. Discussion du rapport de M. Rideal..... 33-47

3. Rapport de M. W. Mund : Les formes actives des éléments 49-102

4. Discussion du rapport de M. Mund..... 103-116

5. Rapport de M. A. Berthoud : La sensibilisation photochimique..... 117-167

6. Discussion du rapport de M. Berthoud..... 168-189

7. Rapport de M. E. Slater Price : La sensibilité photographique..... 191-229

8. Discussion du rapport de M. Slater Price..... 230-239

9. Rapport de M. F. G. Donnan : Théorie thermodynamique de quelques équilibres au contact de membranes semi-perméables..... 241-255

10. Discussion du rapport de M. Donnan..... 256-258

11. Rapport de M. Pierre Girard : La perméabilité sélective des membranes; ses effets physiques et chimiques..... 259-297

12. Discussion du rapport de M. Girard..... 298-307

13. Rapport de M. G. Urbain : Les valences chimiques..... 309-349

Pages

14. Discussion du rapport de M. Urbain 350-388

15. Rapport de M. N. V. Sidgwick : Valence variable 389-404

16. Discussion du rapport de M. Sidgwick 405-430

17. Rapport de M. Paul Walden : Radicaux libres et corps non saturés 431-503

18. Discussion du rapport de M. Walden 504-532

19. Rapport de M. O. Karrer : Recherches sur les hydrates de carbone complexes. 533-553

20. Discussion du rapport de M. Karrer 554-560

83282-28. Paris. — imp. Gauthier-Villars et Cie, 55, Quai des Grands-Augustins.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS et Cie

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS, 6e.

Envoi dans toute l'Union postale, contre chèque ou valeur sur Paris.
Frais de port en sus. (Chèques postaux : Paris 29323)

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY. — La Structure de la Matière. *Rapports et Discussions du Conseil de Physique tenu à Bruxelles, du 27 au 31 octobre* 1913, sous les auspices de l'Institut international de Physique Solvay, publiés par la Commission administrative de l'Institut et un des Secrétaires du Conseil. Un volume in-8 raisin (25-16) de XII-324 pages, avec 21 figures; 1921..... 40 fr.

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY. — Conductibilité électrique des metaux et Problèmes connexes. *Rapports et discussions du quatrième Conseil de Physique tenu à Bruxelles du 24 au 29 avril 1924, sous les auspices de l'Institut international de Physique Solvay*, publiés par la Commission administrative de l'Institut. Un vol. in-8 raisin (25-16) de VIII-361 pages, avec figures; 1927.. 50 fr.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY. — Deuxième Conseil de Chimie tenu à Bruxelles du 16 au 21 avril 1926 : **Structure et activité chimiques.** Rapports et discussions publiés par MM. les Secrétaires du Conseil, sous les auspices de la Commission scientifique de l'Institut. Un volume in-8 (25-16) de XIV-672 pages, avec figures; 1926 ..... 110 fr.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY. — Cinq questions d'Actualité. 1. *Isotopie et radioactivité ;* 2. *Structure moléculaire et rayons X ;* 3. *Structure moléculaire et activité optique ;* 4. *La valence ;* 5. *La mobilité chimique.* — **Rapports et Discussions du premier Conseil de Chimie tenu à Bruxelles du 21 au 27 avril 1922**, publiés par la Commission administrative de l'Institut et MM. les Secrétaires du Conseil. Un volume in-8 (25×16) de 336 pages, avec fig.; 1925 40 fr.

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE. — Recueil de Constantes physiques, publié par HENRI ABRAHAM, Professeur à la Sorbonne, Secrétaire général de la Société française de Physique, et PAUL SACERDOTE, Docteur es Sciences, Professeur au Collège Chaptal, avec la collaboration d'un grand nombre de savants. In-4 (28-23) de XVIII-754 pages, avec figures et 5 planches, relié..... 140 fr.

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE. — Les Idées modernes sur la constitution de la matière. Conférences faites en 1912 par E. BAUER, A. BLANC, E. BLOCH, Mme P. CURIE, A. DEBIERNE, L. DUNOYER, P. LANGEVIN, J. PERRIN, H. POINCARÉ, P. WEISS. In-8 (25-16) de IV-372 pages, avec 51 figures; 1913..... 32 fr.

— **Les Progrès de la Physique moléculaire.** Conférences faites en 1913-14 par *Mme P. Curie, M. de Broglie, A. Cotton, Ch. Fabry, P. Langevin, Ch. Mauguin, H. Mouton.* In-8 (25-16) de IV-243 pages, avec 27 fig. et 2 planches; 1914..... 32 fr.

— **État actuel des industries électriques.** Conférences faites sous les auspices de la Société française de Physique et de la Société d'Encouragement pour l'industrie national. In-8 (25-16) de 247 pages, avec 78 fig.; 1906..... 15 fr.

85129-29. Paris. — Imp. Gauthier-Villars et Cie, 55, Quai des Grands-Augustins.