

DIGITHÈQUE

Université libre de Bruxelles

Citation APA :

Institut international de chimie Solvay (1925). *Rapports et discussions sur cinq questions d'actualité: premier conseil de chimie tenu à Bruxelles du 21 au 27 avril 1922*. Paris: Gauthier-Villars et cie.

Disponible à / Available at permalink :

https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/234820/3/DL2622381_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>

Salle de lecture

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

PREMIER CONSEIL DE CHIMIE

TENU A BRUXELLES DU 21 AU 27 AVRIL 1922

SOUS LES AUSPICES

DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

Publiés par la Commission administrative de l'Institut
et MM. les Secrétaires du Conseil

SUR

CINQ QUESTIONS D'ACTUALITÉ

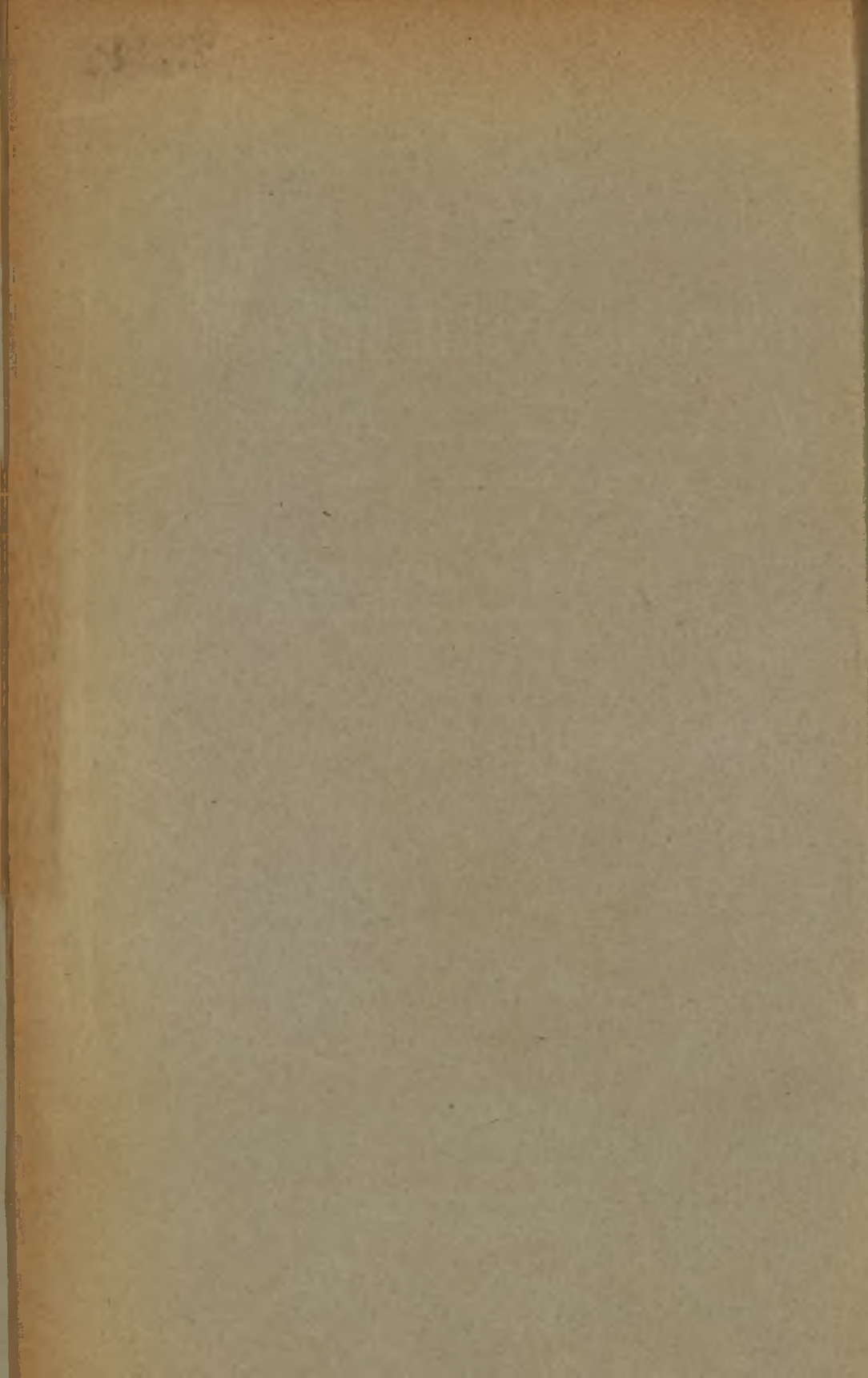


PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
55, Quai des Grands-Augustins, 55

1925



23212

540.6

1916

540.8

~~7839~~

1^{re} conseil

cop. 1

QUESTIONS D'ACTUALITÉ

I. — ISOTOPIE ET RADIOACTIVITÉ.

II. — STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET RAYONS X.

III. — STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET ACTIVITÉ OPTIQUE.

IV. — LA VALENCE.

V. — LA MOBILITÉ CHIMIQUE.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^o

73157

Quai des Grands-Augustins, 55.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

PREMIER CONSEIL DE CHIMIE

TENU A BRUXELLES DU 21 AU 27 AVRIL 1922

SOUS LES AUSPICES

DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

Publiés par la Commission administrative de l'Institut
et MM. les Secrétaires du Conseil

SUR

CINQ QUESTIONS D'ACTUALITÉ



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^o, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins, 55



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

Bruxelles, novembre 1922.

L'Institut international de Chimie a perdu, cette année, en M. Ernest SOLVAY et en M. Emile TASSEL, deux de ses membres les plus éminents.

Ernest Solvay fut son fondateur, Tassel fut son principal organisateur. Leurs noms resteront à jamais attachés à cette institution.

Lors de la dernière réunion du Congrès international de Chimie, il y a quelques mois, M. Solvay voulut lui donner, par sa présence, un témoignage de sympathie que nul de nous ne soupçonnait devoir être le dernier. Il portait vaillamment le fardeau des années et son intelligence avait gardé toute sa force et sa lucidité. Il s'excusa de ne pouvoir prendre une part active aux travaux du Congrès, mais, ajoutait-il, « j'ai tenu à venir vous dire que je suis avec vous ». Et, de fait, jusqu'à son heure dernière, il n'interrompit jamais son incessant labeur, poursuivant la solution des plus hauts problèmes dans le domaine de la physico-chimie et des sciences connexes.

En fondant l'Institut international de Chimie M. Ernest Solvay a obéi aux mobiles les plus élevés qui puissent inspirer un esprit généreux et un homme de science : il a voulu assurer le contact entre les savants les plus autorisés du monde entier en les invitant à se rencontrer périodiquement en nombre restreint pour discuter d'une manière approfondie certaines questions déterminées par eux à l'avance. Son œuvre internationale qui comprend la fondation des Instituts de Physique et de Chimie complète l'œuvre nationale qu'il avait précédemment réalisée en fondant, d'accord avec l'Université de Bruxelles, les divers Instituts du Parc Léopold auxquels son nom restera attaché.

Parlant de la mort d'Ernest Solvay, lors de la séance solennelle de rentrée à l'Université, le 16 octobre dernier, l'un de nous disait : « La disparition de ce grand citoyen fut un deuil non seulement

pour tous les Belges, mais pour l'élite intellectuelle du monde entier : Ernest Solvay était un citoyen du monde, universellement connu, universellement estimé ; il appartenait à cette lignée d'intelligences exceptionnelles dont le poète latin a dit : *Quærite, quos agitat mundi labor.* »

Ernest Solvay était épris du plus ardent désir de travailler au progrès de la science parce qu'il attendait d'elle le bonheur de l'humanité ; ainsi, son cœur et sa raison s'accordaient pour le pousser dans la voie de l'effort personnel, que celui-ci fût réalisé par une collaboration intelligente ou par un concours matériel. Sous les formes multiples de son activité se retrouve cette unité du but inlassablement poursuivi.

Émile Tassel, professeur honoraire à l'Université, collaborateur d'Ernest Solvay, concourut très activement à la fondation et à l'organisation de l'Institut international de Chimie ; une mort prématurée nous l'a enlevé alors que nous avions le droit de compter sur son amicale et si utile collaboration pendant de longues années encore.

Nous nous efforcerons de continuer l'œuvre si heureusement commencée, et dont M^{me} Solvay et ses enfants ont désiré assurer l'avenir ; la pensée du fondateur nous guidera toujours.

La Commission administrative.

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 1^{er} mai 1912, un *Institut international de Chimie*.

La durée avait été prorogée jusqu'en 1949. Après le décès de M. Ernest Solvay, survenu le 26 mai 1922, M^{me} 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 les 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^o Deux membres appartenant à la famille de M. Ernest Solvay ou désignés par elle;

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

3^o Deux membres désignés par le Conseil d'administration de l'Université 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 au Conseil de Chimie ne pourra dépasser vingt-cinq.

Le texte des compte 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^o En ordre principal à l'organisation des *Conseils de Chimie* mentionnés à l'article 13;

2^o 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^o 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^o 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^o Aux frais généraux de l'Institut.

ART. 15. — Les *Subsides et Bourses d'études* prévus aux paragraphes 2^o et 3^o 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^o 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 compte 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 J. POPE, professeur à l'Université de Cambridge, Président;

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

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

M. JEAN PERRIN, professeur à la Faculté des Sciences, à Paris.

La Commission administrative :

M. P. HÉGER, professeur honoraire à l'Université de Bruxelles, désigné par S. M. le Roi des Belges;

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

M. CH. LEFÉBURE, ingénieur, désigné par la famille de M. Ernest Solvay, remplaçant M. Émile Tassel, professeur à l'Université libre de Bruxelles, décédé.

1924. — Le Comité scientifique a été complété par les nominations de :

M. E. BRINER, professeur à l'Université de Genève;

M. J. DUCLAUX, chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, Paris;

M. F. JAEGER, professeur à l'Université de Groningen.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

Comité scientifique international :

Sir WILLIAM POPE, Président.

MM. PH.-A. GUYE, A. JOB, J. PERRIN, DONY-HÉNAULT,
Secrétaire.

Commission administrative :

MM. P. HÉGER, G. CHAVANNE, E. TASSEL.

PREMIER CONSEIL DE CHIMIE

BRUXELLES : 21-27 AVRIL 1922.

Participants.

Président : Professeur Sir WILLIAM POPE, Cambridge.

MM. H.-E. ARMSTRONG, F. R. S., London; F.-W. ASTON, F. R. S., Cambridge; Sir W.-H. BRAGG, London; T.-M. LOWRY, F. R. S., Cambridge; R.-H. PICKARD, F. R. S., Sutton (Surrey), secrétaire adjoint; F. SODDY, F. R. S., Oxford.

M. EINAR BIILMANN, Copenhague.

M. DEBIERNE, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences, Paris.

MM. MARCEL DELÉPINE, Paris; A. HALLER, membre de l'Institut, Paris; A. JOB, Paris; CH. MAUGUIN, Paris; CH. MOUREU, membre de l'Institut, Paris; JEAN PERRIN, Paris; G. URBAIN, membre de l'Institut, Paris.

MM. F.-M. JAEGER, Groningen; SVANTE ARRHÉNIUS, Stockholm; BERTHOUD, Neuchâtel (Suisse); AUG. PICCARD, Zurich;

RUPE, Bâle; G. CHAVANNE, Bruxelles; F. SWARTS, Gand; O. DONY-HÉNAULT, Bruxelles, secrétaire; H. WUYTS, Bruxelles, secrétaire adjoint.

MM. HERZEN et FLAMACHE, collaborateurs de M. SOLVAY, assistaient aux réunions.

BRUXELLES : 21-28 AVRIL 1922.

Première séance : 21 avril 1922.

Sir W. POPE, *Président*.

MESSIEURS,

Avant de passer à l'ordre du jour, vous me permettrez, je l'espère au moins, d'exprimer à la Commission administrative de l'Institut Solvay combien j'apprécie l'honneur qu'elle m'a fait en m'appelant à présider la première Conférence de Chimie Solvay. Lorsque cette question fut discutée, il y a à peu près un an, cette offre flatteuse m'inquiéta profondément. J'eusse mieux aimé voir choisir une personnalité éminente parmi tous les savants qu'on avait l'intention d'inviter; mais je ne pus que m'incliner devant l'insistance de ces Messieurs de la Commission administrative.

Cette petite explication vous apprendra pourquoi je préside aujourd'hui un Conseil qui comporte la plupart des savants les mieux connus dans la Chimie actuelle. Quand je vois réunis dans cette salle tant de collègues dont les noms retentissent dans notre science, je trouve une consolation dans la certitude qu'alors que venus de bien des pays, nous sommes tous d'accord dans notre enthousiasme pour la Chimie; la présidence de cette réunion constituera une tâche moins lourde, parce que je trouverai certainement parmi vous une bienveillance et une complaisance grâce auxquelles, j'en suis persuadé, nous allons tirer de notre Conférence des résultats très utiles à la science chimique.

D'abord, je dois vous rappeler que nous devons l'existence de notre Conférence de Chimie à notre vénéré patron, M. Ernest Solvay. M. Solvay est maintenant dans sa quatre-vingt-cinquième année; une longue vie dévouée à la Chimie appliquée et à la philanthropie n'a pas diminué l'intérêt que ce pionnier porte à tout ce qui concerne le développement de la science positive. Il a vu fleurir son Conseil de Physique dont les Conférences exercent une influence toujours croissante sur le développement de nos connaissances de la matière et de l'énergie; il voit aujourd'hui s'ouvrir la première séance de son Conseil de Chimie. Permettez-moi d'émettre le vœu que ces deux institutions puissent marcher de pair, selon le désir de leur fondateur comme auxiliaires efficaces de la nouvelle science physique et chimique du xx^e siècle.

Un devoir pénible m'impose de vous rappeler que notre Conférence sera privée du concours de deux de ses membres. M. Ciamician, de Bologne, et M. Ph.-A. Guye, de Genève, avaient accepté l'invitation de se joindre à nous aujourd'hui, et même de participer activement à l'étude de notre programme. Nos deux collègues n'assisteront plus à nos Conseils; leur disparition nous enlève, non seulement deux savants qui ont bien servi la science, mais deux personnalités charmantes dont chacun de nous conservera à jamais le souvenir et le regret.

Je dois aussi vous faire savoir que notre collègue M. Job ne peut pas assister à cette Conférence. Malheureusement, malade depuis quelques semaines, il a dû renoncer à nous rejoindre. Il m'a prié de vous exprimer ses profonds regrets, regrets que nous partageons tous.

Notre excellent ami, M. Tassel, membre de la Commission administrative, s'est dévoué à l'organisation de notre Conférence avec un enthousiasme sans bornes; gravement malade pendant plusieurs mois, il est heureusement rétabli aujourd'hui, mais il ne pourra pas assister à toutes nos séances. C'est une cruelle déception pour lui de ne pas pouvoir se trouver au milieu de nous, mais j'espère que nous aurons le plaisir de lui serrer la main à une de nos réunions.

Avant d'entamer nos discussions sur les rapports qui ont été distribués, nous devons nous mettre d'accord sur la manière de

traiter les questions qui nous sont posées. Il est probable que chacun ici comprend le français ou l'anglais; s'il ne s'agit que de ces deux langues, nous pourrions donc nous tirer facilement d'affaire. Il sera opportun de présenter un résumé dans les deux langues des diverses questions traitées; cependant, s'il y a lieu de traduire un discours entier, je demanderai qu'on veuille bien m'en remettre le texte un jour d'avance.

Il sera utile, je crois, d'adjoindre au Secrétaire du Congrès, M. Dony-Hénault, deux de nos membres comme Secrétaires, l'un pour le français, l'autre pour l'anglais. M. Wuyts a bien voulu se charger de rapporter les discussions françaises et je demanderai à M. Pickard d'avoir l'obligeance de s'occuper des discussions en anglais.

Comme ordre du jour, les premiers rapports que nous avons sous les yeux se présentent naturellement dans l'ordre suivant :

- 1^o Rapport de M. SODDY;
- 2^o Rapport de M. ASTON;
- 3^o Rapport de M. PERRIN;
- 4^o Rapport de M. BRAGG;
- 5^o Rapport de M. MAUGUIN;
- 6^o Rapport de M. JOB, exposé par M. JEAN PERRIN.

Le plus pratique sera peut-être de demander à ces Messieurs de nous présenter chacun un court résumé de leurs rapports. A la suite de chaque résumé, la discussion générale commencera et, une fois le sujet épuisé, on passera au rapport suivant. MM. les Secrétaires se chargeront de prendre la discussion et, à la fin de la Conférence, d'en dresser un procès-verbal complet.

Avant de finir, permettez-moi de vous rappeler que nous avons chacun l'habitude de parler un peu vite notre langue natale; si l'on veut être compris par tous les assistants à notre Conférence, il faut s'astreindre à parler lentement et très distinctement.

Je vous demande la permission d'expliquer en quelques mots à nos Collègues anglais l'ordre du jour que je viens de vous soumettre; puis, je vous prierai de faire vos observations sur ces propositions. Naturellement, rien n'est fixé et nous serons heureux de pouvoir profiter de l'expérience de nos Collègues en ce qui concerne la conduite de nos affaires.

PREMIER CONSEIL DE CHIMIE

QUESTIONS D'ACTUALITÉ

ISOTOPES

INTRODUCTION GÉNÉRALE A LA DISCUSSION SUR LA STRUCTURE ATOMIQUE

PAR M. FREDERICK SODDY, M. A., F. R. S.

C'est un tribut payé à l'inattendu de la nature et une illustration de la pauvreté du raisonnement humain, que le fait de n'avoir pas prévu, avant leur découverte, la possibilité de l'existence des isotopes. Il est vrai que quelque chose d'analogue avait été entrevu par Sir William Crookes à la suite de son travail sur les éléments des terres rares. Dans sa conception, il admettait l'existence de légères différences dans la masse et les propriétés des atomes individuels d'un même élément, de telle sorte que ses propriétés seraient la moyenne des propriétés des « méta-éléments », comme il les appelait, unités légèrement différentes qui le constitueraient. C'est, toutefois, une idée fort différente de celle des isotopes. Ces éléments, qui consisteraient en mélanges d'atomes de caractère chimique identique, différant de masse cependant, non d'une manière continue, mais *per saltum*, furent découverts expérimentalement avant d'avoir été imaginés.

En fait, des isotopes furent découverts avant que cette épithète convenable ait été inventée. Elle a remplacé la désignation, grossière, mais plus explicite de « éléments de caractères identiques, non séparables par moyen chimique », après les développements théoriques qui associèrent l'identité de caractère chimique des éléments en question au fait qu'ils occupent la *même place* dans la Table périodique. L'existence des isotopes fut

reconnue pour la première fois à la suite des études, nombreuses et indépendantes, sur le caractère chimique des radio-éléments, produits dans la désintégration de l'uranium et du thorium. Mais, déjà en 1910, il était parfaitement entendu que le caractère radioactif seul fournissait des moyens expérimentaux pour l'examen des différents constituants d'un mélange d'identités chimiques et que tout élément, jusque-là supposé homogène — par les moyens chimiques — pouvait être un pareil mélange non reconnu. En cette occurrence, sa masse atomique devait être une valeur moyenne. Le calcul des poids atomiques, en se basant sur les valeurs non intégrales, serait alors tout naturel ⁽¹⁾.

Il est clair que si l'on adopte, comme critérium distinctif d'un élément chimique, la possession d'un caractère chimique et spectroscopique unique, conception essentielle des chimistes du siècle dernier, cette méthode d'analyse ne peut donner des résultats que dans l'examen de types de matières chimiquement et spectroscopiquement homogènes. Sous l'influence de la fausse conception dominante que de simples mélanges sont nécessairement plus faciles à séparer que des composés chimiques, et dans l'absence de toute raison théorique pour suspecter leur caractère composite, très peu d'efforts furent faits pour vérifier l'homogénéité des éléments chimiques. En ce temps-là, il eût paru superflu d'appliquer les méthodes de séparation physique, relativement grossières et partielles, comme la diffusion, à l'essai de l'homogénéité d'une substance qui avait subi les épreuves beaucoup plus puissante, et pénétrantes de l'analyse chimique. Et même, lorsque, à la suite des très grands progrès faits dans nos connaissances de la structure de l'atome et dans l'interprétation de la loi périodiques la nature des isotopes et leur raison d'être en général devinrent claires, faute de moyens expérimentaux de détection les exemples restèrent confinés aux éléments produits par les changements radioactifs. Actuellement, grâce à l'application brillante et féconde à ce problème, de la méthode d'analyse des gaz par les rayons positifs de Sir Joseph Thomson, application que l'on doit à M. F.-W. Aston, il est établi que, parmi les éléments examinés, un petit nombre seulement sont homogènes. De ce fait, d'obscur

(1) *Chem. Soc. Ann. Reports*, 1910, p. 286; *Trans.*, t. 99, 1911, p. 32.

matière en relation avec la radiochimie qu'il était, le sujet a pris une signification frappante et universelle. En même temps, on ne peut s'empêcher de se demander si des résultats, comme ceux obtenus par la méthode des rayons positifs, n'eussent pas été aussi correctement interprétés s'ils avaient été obtenus avant et non après le développement général de la théorie des isotopes dans l'étude de la radioactivité.

Il reste encore à trouver une méthode expérimentale universellement applicable à tous les éléments pour vérifier leur homogénéité. Dans la séparation actuelle de ces isotopes non radioactifs un premier pas seulement a été fait, et il est clair que cette tâche, si elle est jamais accomplie, aura besoin de toutes les ressources expérimentales de l'avenir. En ouvrant cette discussion, je me confinerai entièrement au premier chapitre du sujet, la découverte des isotopes parmi les produits du changement radioactif et leur interprétation théorique comme éléments dont les atomes ont des domaines extérieurs semblables et des domaines intérieurs différents.

La découverte expérimentale des isotopes parmi les radio-éléments.

La radioactivité se montre seulement, nous le savons, chez les atomes actuellement en voie de désagrégation. Elle indique la fin soudaine d'une existence atomique auparavant complètement paisible. De sorte qu'il arrive qu'un radio-élément possède un caractère double. Le caractère radioactif s'ajoute au caractère chimique et spectroscopique ordinaire, et est également apte à identifier l'élément. Si sa période de vie est brève, et que, au cours des changements successifs de la série de désintégration, on ne puisse en accumuler que très peu, il est naturellement plus aisé d'étudier son caractère radioactif que son caractère chimique. Mais on ne doit pas oublier que chacun des produits de désintégration, même le plus éphémère, est, tant qu'il dure, un nouveau type élémentaire distinct de la matière, possédant, en propre, un caractère chimique.

Dans le démêlement graduel des trois séries de désintégration de l'uranium, du thorium et de l'actinium, quelque 40 éléments en tout, de tous degrés d'instabilité, ont été reconnus, bien que, dans le cas de quelques-uns, la période de vie fût si brève que leur existence

pût seulement être inférée indirectement. Visiblement, il n'y a pas, dans la Table périodique, de place pour loger pareil essaim de nouveaux éléments. La nécessité ne s'en présente pas non plus. A part les trois suivants, radium, actinium et polonium, premièrement découverts, et deux autres représentés par les émanations radioactives et par l'éka-tantale, tous les autres, bien que possédant un caractère radioactif qui est complètement nouveau, possèdent un caractère chimique déjà connu. Quelques exemples typiques suffiront.

Plomb radioactif ou radium D. — Le plomb provenant de tous les minéraux d'uranium est radioactif et, bien que l'activité soit aisément séparée par purification, elle réapparaît, et alors on trouve qu'elle est due en grande partie au polonium. M. et M^{me} Curie ont trouvé que, après que le dépôt actif ordinaire de radium (dérivé de l'émanation et dû aux trois produits subséquents radium A, B, C) a complètement disparu, il reste une petite activité persistante que l'on a montré être due aux trois produits subséquents, radium D, E et F. Le dernier a été identifié avec le polonium. C'est le premier de ceux-ci qui est contenu dans le plomb provenant des minerais uranifères et que l'on n'en peut séparer par des moyens chimiques, alors que les produits subséquents, radium E et F, le premier donnant des rayons β et le second des rayons α , peuvent être aisément séparés. Si le radium D pouvait être séparé du plomb, ce serait, comme le radium, un constituant de valeur technique. Mais les réactions les plus diverses ont été essayées et ont échoué pour effectuer un changement de concentration si petit soit-il, dans un mélange de radium D et de plomb ordinaire.

Les isotopes radioactifs, toutefois, ont cette particularité. Bien que non séparables, ils peuvent souvent être obtenus seuls. Dans le cas présent, pour obtenir le radium D, exempt de plomb, il suffit de sceller dans un tube de verre de l'émanation du radium, et après un mois, alors que l'émanation est pratiquement entièrement transformée, de laver le tube à l'acide nitrique dilué. En employant suffisamment de radium, on a obtenu assez de radium D pour le comparer électrochimiquement avec le plomb. Comme ce dernier il peut, suivant les conditions, être déposé électroly-

tiquement, soit comme métal à la cathode, soit comme peroxyde à l'anode. Sous cette dernière forme, on l'a employé pour former une chaîne galvanique avec une électrode au calomel et son potentiel fut trouvé identique à celui d'une électrode de peroxyde similaire, préparée avec du plomb ordinaire. De plus, le potentiel des deux électrodes de peroxyde est affecté de la même manière par l'addition d'ions plomb à l'électrolyte. De sorte que, dans ce cas, l'évidence ordinaire d'identité chimique est complétée et confirmée par une évidence électrochimique très frappante (1).

Radiothorium et mésothorium. — Ceux-ci, historiquement, donnent des cas particulièrement instructifs. Le premier est non séparable du thorium et le second du radium, et c'est à l'intervention de ce dernier, entre le premier et le thorium, qu'est due la découverte du radiothorium comme individu séparé. De même qu'il est impossible de séparer le radium D du plomb, il est impossible de séparer le radiothorium du thorium. De même qu'il est possible d'obtenir du radium D sans plomb, en séparant de l'émanation du radium et la laissant produire du radium D, il est possible d'isoler le radiothorium, sans thorium, en séparant du mésothorium et le laissant produire du radiothorium. Mais, en aucun cas, il n'est possible d'isoler celui qui se trouve dans le minéral originel. Il faut du temps pour que le nouveau corps se forme. La relation entre le changement radioactif et le temps écoulé est ainsi un moyen d'analyse auquel il n'y a pas de pendant en dehors de la radioactivité.

Pour moi, la conception des isotopes, comme on les appelle actuellement, date de ma propre expérience et de la découverte faite en même temps, en 1910, par Marckwald, de l'identité complète de caractère chimique du mésothorium I et du radium. L'identification du mésothorium II avec l'actinium, par Fleck, parmi les nombreuses caractérisations effectuées dans mon laboratoire pendant les trois années suivantes, fut un autre jalon.

Le procédé technique par lequel le mésothorium et le radium sont extraits ensemble de la monazite et sont aisément et entiè-

(1) G. VON HEVESY et F. PANETH, *Physikal. Zeitsch.*, t. 15, 1914, p. 797 *Ber.*, t. 47, 1914, p. 2784. •

rement libérés de tout autre élément, même du baryum, par cristallisation fractionnée, sans aucune altération dans le rapport de leurs quantités, fournit une bonne illustration du degré de similitude chimique, équivalent à une identité. Mais, appuyer sur ce fait d'identité chimique absolue est maintenant moins nécessaire que ce ne l'était, puisque la moitié des éléments connus examinés se sont montrés de semblables mélanges.

Ionium. — Comme dernier exemple, considérons le cas de l'ionium. Découvert par Boltwood et identifié comme parent direct du radium, il fut quantitativement séparé des minerais d'uranium par un simple artifice, y ajouter un peu de thorium et l'extraire à nouveau. Le cas diffère des autres par la grande durée de la vie de l'ionium. On a trouvé qu'elle devait être de 100 000 ans, ou quelque 40 fois celle du radium, avec cette conséquence que le poids de l'ionium dans le minerai uranifère doit être quelque 40 fois aussi grand que celui du radium. Dans un traitement industriel des résidus d'ionium-actinium de 10 000^{kg} de pechblende de Yachimov, Auer von Welsbach sépara l'ionium sans aucune addition de thorium frais ⁽¹⁾.

La quantité de thorium, même dans la pechblende de Yachimov, bien que de 0,002 pour 100 seulement, est de beaucoup plus grande que celle d'ionium et il sera probablement toujours impossible d'obtenir de l'ionium exempt de thorium. La préparation de Welsbach a été ensuite soumise à une purification rigoureuse et son poids atomique comparé à celui du thorium ordinaire purifié de la même manière. Les deux corps ont été trouvés spectroscopiquement semblables et complètement exempts d'impuretés, mais le poids atomique de la préparation d'ionium était 231,51 contre 232,12 pour le thorium ordinaire. De ce fait, et de l'intensité de ses radiations α , on pouvait conclure que le spécimen contenait environ 30 pour 100 d'ionium pur et 70 pour 100 de thorium. Puisqu'il produit du radium par la perte d'une particule α , le poids atomique théorique de l'ionium pur est 230 ⁽²⁾.

⁽¹⁾ AUER VON WELSBACH, *Monatsh.*, t. 31, 1910, p. 1159.

⁽²⁾ O. HÖNIGSCHMID et S. HODOVITZ, *Monatsh.*, t. 37, 1916, p. 305 et 335.

Les radio-éléments et la Table périodique.

Passant maintenant de ces cas typiques et instructifs aux résultats plus étendus, nous mentionnerons, parmi les recherches vraiment saillantes, celles de Strömholm et Svedberg qui ont fait usage de l'isomorphisme pour déterminer le caractère chimique des produits radioactifs, en cherchant les espèces de sels qui cristallisent avec la matière active. Ils indiquent les trois termes de pré-émanation, radium, thorium X et actinium X, comme isomorphes du baryum, dans la famille des terres alcalines et quantitativement non distinguables et les trois corps précédant ceux-ci, ionium, radiothorium et radioactinium, comme isomorphes du thorium et tétravalents. C'est eux qui firent probablement le premier essai d'introduction des radio-éléments dans la Table périodique, mais il fut invalidé à cause d'une caractérisation fautive du mésothorium I ⁽¹⁾.

Les produits de désintégration donnant des rayons α ayant en général une vie plus longue que ceux donnant des rayons β , furent les premiers chimiquement caractérisés et, en 1911, on observa que l'expulsion d'une particule α est accompagnée d'un changement de la place occupée par le radio-élément de deux rangs dans la direction d'une diminution de valence. Cela était évidemment en relation avec la double charge positive de la particule α ⁽²⁾.

Dans les deux années suivantes, une recherche systématique fut faite par A. Fleck de tous les radio-éléments non encore caractérisés ayant une période moyenne de vie de plus d'une minute, pour préciser, en premier lieu, à quel élément chacun d'eux ressemblait le plus et ensuite, si, oui ou non, il en était chimiquement séparable ⁽³⁾. On trouva que tous étaient non séparables, soit d'un élément inactif, soit d'un élément actif. D'une importance spéciale fut la caractérisation du mésothorium II, déjà mentionné, et des produits de dépôt actif, qu'on avait supposé ressembler

⁽¹⁾ D. STRÖMHOLM et T. SVEDBERG, *Zeitsch. anorg. Chem.*, t. 61, 1909, p. 338; t. 63, p. 197.

⁽²⁾ F. SODDY, *Chemistry of the Radio-elements*, t. 29, 1911.

⁽³⁾ A. FLECK, *Trans. Chem. Soc.*, t. 103, 1913, p. 381 et 1052.

aux métaux nobles, alors que les membres B et le radium D sont non séparables du plomb et les membres C et le radium E du bismuth. L'actinium D et le thorium D sont non séparables du thallium. Ce résultat, contrairement aux autres, avait été prédit, par Fajans et par moi-même, comme conséquence de la généralisation théorique qui était devenue évidente.

L'expulsion de la particule β cause un changement de place d'un rang dans la Table périodique, dans la direction opposée au changement de deux rangs causé par l'expulsion d'une particule α . La loi complète fut publiée en février 1913 par A.-S. Russell, K. Fajans et moi-même, indépendamment l'un de l'autre. Par une application convenable de ces deux règles, on trouve que, quels que soient l'origine, le poids atomique ou le caractère radioactif des individus tous les groupes trouvés par expérience chimiquement identiques et non séparables occupent la même place dans la Table périodique. Désormais, ils seront appelés *isotopes*. Donc, si un radio-élément expulse une particule α et deux particules β dans n'importe quel ordre, le quatrième produit est l'isotope du premier. Le thorium, du groupe IV, expulse une particule α et le produit, le mésothorium I, est l'isotope du radium, du groupe II. Celui-ci expulse une particule β et devient le mésothorium II, isotope de l'actinium du groupe III. Celui-ci, expulsant une seconde particule β , produit le radiothorium, isotope du thorium. Le schéma complet des changements est indiqué dans le diagramme bien connu qui accompagne ce travail. Puisque à cette époque on ne connaissait pas de moyen de distinction des isotopes individuellement, si ce n'est durant le processus du changement radioactif, on concluait irrésistiblement que les éléments connus étaient probablement, en beaucoup de cas, des groupes d'isotopes de poids atomique différent et que ce dernier était d'une constance et d'un intérêt moindres qu'on ne l'avait jusqu'alors supposé.

Le poids atomique du plomb.

Parmi différentes autres conclusions, il fut clairement indiqué que le produit final de la série de désintégration était, dans tous les cas, un isotope du plomb. Mais, alors que celui provenant de l'uranium avait un poids atomique de 206, celui provenant du

thorium en avait un de 208. Un examen du plomb provenant de minerais soigneusement sélectionnés d'uranium et de thorium vérifia immédiatement cette conclusion et donna le premier exemple (dont le poids atomique de l'ionium déjà cité devait être le second) d'une variation du poids atomique dans les différents spécimens d'un même élément chimique. Le poids atomique du plomb extrait du plus pur minerai d'uranium fut trouvé de 206,05 et celui du plomb extrait du minerai de thorium le plus pur 207,9. Mais le volume atomique est indépendant du poids atomique, comme on doit s'y attendre, et il s'ensuit que le plomb du thorium est d'autant plus dense et le plomb de l'uranium d'autant plus léger, comparativement à la densité du plomb ordinaire, que son poids atomique est plus grand ou plus petit.

L'interprétation théorique de la nature des isotopes.

La lumière que ces généralisations jeta sur la loi périodique elle-même était très pénétrante. Les « places » successives étaient associées de la manière la plus directe et la plus claire avec la variation unitaire de la charge atomique. La particule α emporte de l'atome qui l'expulse deux charges positives et le rayon β une charge négative et, dans le premier cas, l'élément se déplace de deux rangs dans une direction et, dans la seconde, d'une place dans l'autre direction. Évidemment, la « place » est en relation avec la charge nette, puisque, après l'expulsion de deux charges positives et de deux charges négatives, la place originale est regagnée et le produit est isotopique au parent originel.

Plus tard, dans la même année, 1913, les recherches de Moseley jetèrent une nouvelle lumière sur cette question. Barkla avait découvert que lorsqu'un élément était soumis au bombardement de rayons X suffisamment pénétrants, il donnait une radiation X homogène secondaire [ou fluorescence] caractéristique de l'élément et non de la radiation première qui la produisait. Le pouvoir pénétrant de cette radiation augmente avec une grande régularité en passant des éléments les plus légers aux éléments les plus lourds. Deux séries étaient connues et, depuis, une troisième a été découverte. La série K commence avec l'élément aluminium par une radiation extrêmement « molle » ou non pénétrante qui augmente

en dureté au point que, à partir de l'étain, il devient difficile de produire une radiation X primaire suffisamment pénétrante pour l'exciter. Mais, avec l'argent, une nouvelle série, la série L, commence, d'un degré de pénétration à peu près le même pour l'argent que le rayon K l'est pour l'aluminium, et celle-ci à nouveau croît constamment en pouvoir pénétrant comme le poids atomique de l'élément. Cela a été étudié jusqu'au dernier élément, l'uranium. Avec l'or, une troisième série, la série M, fait son apparition. Moseley fait usage de la réflexion des rayons X sur les cristaux, découverte par Laue, Friedrich et Knipping, et développée par les professeurs Bragg (père et fils), pour déterminer les longueurs d'onde et les fréquences de ces rayons X caractéristiques. Il trouva que la fréquence peut être exprimée par une équation de la forme.

$$\nu = A(N - b)^2,$$

où ν est la fréquence, N le numéro de la place occupée par l'élément dans la Table périodique, actuellement appelé *nombre atomique* et pour les séries K et L respectivement, b est égal à 1 et 7,4 et A est égal à $\frac{1}{4} \nu_0$ et $\frac{5}{36} \nu_0$. ν_0 est le nombre de Rydberg, ou fréquence fondamentale du spectre de lumière ordinaire, $3,29 \times 10^{15}$, ou dans la théorie de Bohr $\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}$, expression dans laquelle e est la charge et m la masse de l'électron et h la constante de Planck.

L'importance de ces faits pour la chimie fut de rendre possible, pour la première fois, l'appel (« roll call ») des éléments et la détermination du nombre exact de places dans la Table périodique. Il y a 92 places entre l'hydrogène et l'uranium. Six sont encore vacantes. En plus des deux places inoccupées dans la série de désintégration des familles des alcalis et des halogènes, il reste à découvrir deux homologues inconnus du manganèse et deux éléments des terres rares, l'un entre le néodyme et le samarium, l'autre entre le lutécium et le tantale.

Mais le résultat le plus important est que, comme dans les séries radioactives, l'intervalle d'une place à la suivante correspond à une unité entière.

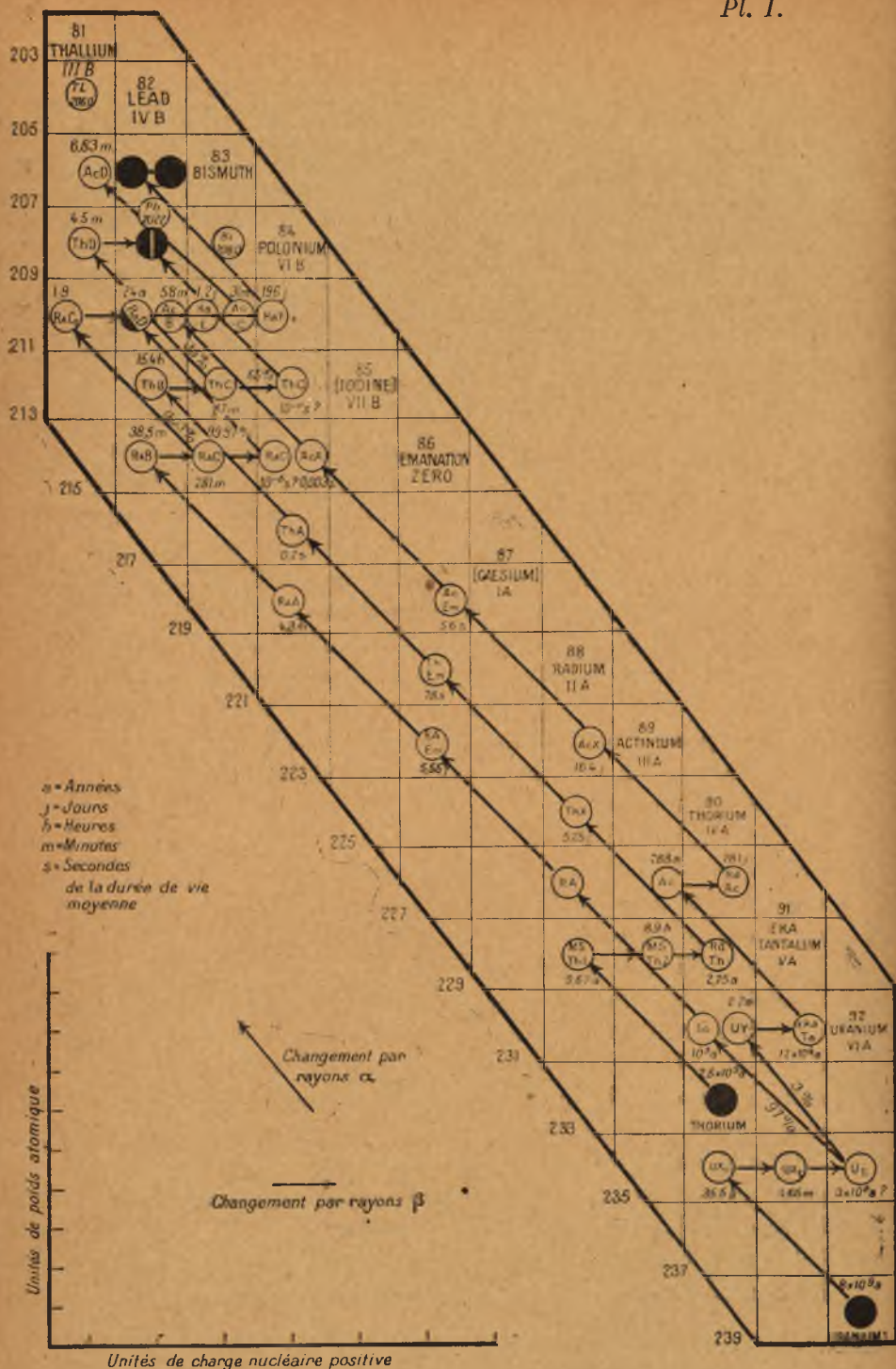
Suivant la théorie de structure atomique nucléaire de Sir Ernest Rutherford, résultat d'expériences sur la dispersion des parti-

cules α par les différents atomes, l'atome consiste en un noyau central chargé positivement, possédant pratiquement toute la masse de l'atome, mais de dimensions excessivement petites, entouré d'un système d'électrons négatifs séparés, dont le nombre est égal à la charge centrale positive du noyau. Ce nombre augmente de l'élément léger à l'élément lourd et l'on sut qu'il était du même ordre que la moitié du poids atomique.

L'atome nucléaire est le premier modèle qui donne une explication de la différence entre une transmutation du type du changement radioactif et une modification chimique ordinaire. Le modèle plus ancien de Sir Joseph Thomson rendait compte, probablement d'une manière correcte, d'une modification chimique ordinaire par la perte ou le gain d'électrons de la région la plus extérieure de l'atome. Dans l'atome de Rutherford, la particule α nécessairement, et la particule β indubitablement, sont expulsées du noyau lui-même, et c'est cette variation de la charge nucléaire nette, unité par unité, qui donne les places successives dans la Table périodique. La charge nucléaire nette est maintenant considérée comme la même que le nombre atomique, un pour l'hydrogène, deux pour l'hélium, trois pour le lithium, et ainsi de suite jusqu'à 92 pour l'uranium; cette suggestion fut faite en premier lieu par van der Brœck avant la détermination expérimentale de Moseley.

L'existence des isotopes montre que le caractère chimique ne dépend pas directement du noyau, mais seulement du système électronique extérieur. Ce dernier, à son tour, dépend seulement de la charge totale et non de la constitution interne du noyau. La constitution du noyau affecte, en premier lieu, la masse de l'atome et, en second lieu, sa stabilité ou radioactivité. Mais les caractères chimiques et spectroscopiques dérivent de l'enveloppe électronique extérieure. Celle-ci étant la même pour les isotopes, il était naturel de croire qu'ils possédaient le même volume atomique et cela est très exactement le cas pour les isotopes du plomb.

Ce bref résumé renferme, je crois, les points importants de la première période de la découverte et de l'interprétation des isotopes et je peux laisser à d'autres le soin d'élucider, plus habilement que je ne pouvais espérer le faire, le second et plus important chapitre qui suit. En dépit de l'importance fonda-



mentale indubitable de ces développements, je pense qu'il serait téméraire de conclure, en conséquence, que la Chimie doit être réécrite. Mélanges ou composés, quoi qu'ils puissent être, les vieux éléments chimiques survivront toujours comme une phase nécessaire de l'analyse de la matière et la Chimie, dans un sens étroit, usera encore des caractéristiques des 92 espèces, ou hétérotopes chimiques différents, longtemps après qu'elle aura, dans un sens plus large, cessé de les regarder comme des éléments.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. SODDY

Introduction.

Dans le rapport que j'ai le grand honneur de présenter à la Conférence, je me suis limité à la première étape du développement de notre connaissance de l'isotopie. Cette période est comprise presque entièrement entre 1910 et les trois années suivantes; elle nous a mené à la découverte des isotopes parmi les éléments radioactifs et à l'interprétation théorique de l'existence des isotopes comme éléments dont les atomes ont des noyaux centraux différents, mais des régions externes semblables.

Les transformations radioactives subies par certains éléments nous ont fourni la première méthode pour reconnaître des éléments qui sont complètement identiques dans leurs caractères chimiques et qu'on ne peut pas séparer par nos méthodes chimiques; pareils éléments ont reçu plus tard le nom d'*isotopes*. Pour la première fois, on a pu constater qu'en dehors des propriétés ordinaires associées à l'existence d'un élément, il faut reconnaître une autre série indépendante de propriétés, les propriétés radioactives, qui sont associées à la disparition de l'élément originel mais qui peuvent servir à son identification. Il en est donc résulté que des éléments dissemblables par rapport à cette seconde catégorie de propriétés, c'est-à-dire, par rapport à leurs méthodes de production et de transformation, se sont révélés comme identiques en leurs propriétés chimiques et sensiblement identiques à l'examen spectroscopique. Il est moins important aujourd'hui qu'autrefois d'insister sur ce caractère d'*identité* chimique complète, parce que la plupart des éléments qui ont subi un examen ont été reconnus comme des mélanges d'isotopes.

Bien que les isotopes radioactifs ne se laissent pas séparer de leurs mélanges par des moyens pratiques, on peut souvent obtenir ces éléments à l'état de pureté. On peut fréquemment produire une variété pure d'une plante nouvelle ou d'un animal nouveau sans que l'on puisse séparer ou même identifier une collection variée de plantes ou d'animaux déjà connus; en ceci se présente

une analogie avec la radioactivité. Le radium D, par exemple, est produit à l'état de pureté par l'émanation de radium au cours du temps par suite d'une transformation radioactive; pareillement, le radiothorium est engendré par le thorium. Mais la séparation du radium D et du plomb ou celle du radiothorium et du thorium à partir des mélanges minéraux représente une tâche que le chimiste, en dépit de ses pouvoirs magiques ne peut pas, et probablement ne saura jamais accomplir.

Les radio-éléments subissent perpétuellement des transformations de deux types qui se distinguent fondamentalement. La transformation à rayons α , dans laquelle la particule α , c'est-à-dire un atome d'hélium qui porte une charge de deux unités d'électricité positive est expulsée de l'atome du radio-élément, et la transformation à rayons β , dans laquelle une unité d'électricité négative, un électron, sort de l'atome. Dans le premier cas, le produit de transformation est un élément dont les propriétés chimiques correspondent à une position dans la Table périodique des éléments, éloignée de deux rangs de celle de l'élément originel dans le sens décroissant de la masse. Dans le second cas, l'élément nouveau prend une position éloignée d'un rang, mais en sens inverse de celle du premier cas. Lorsque l'on arrange les produits des diverses séries de désintégration dans la Table périodique d'après cette règle, tous les éléments qui viennent occuper une même position se montrent chimiquement identiques et inséparables, quelle que soit leur origine ou leur destinée; la dérivation du terme isotope est ainsi indiquée.

Le produit d'une série de changements radioactifs représenté par une expulsion α et deux expulsions β est toujours un isotope de l'élément originel avec une masse atomique moindre de quatre unités. Cette différence de masse a été constatée expérimentalement dans deux cas. La généralisation laisse prévoir que les produits finaux de l'uranium et du thorium doivent être le plomb, mais un plomb de masse atomique 206 pour le premier et 208 pour le second de ces produits. Le plomb séparé du plus pur des minéraux d'uranium montre un poids atomique de 206,05, tandis que celui extrait de la plus pure source de thorium présente un poids atomique de 207,9; en même temps, ces deux sortes de plomb et le plomb ordinaire de poids atomique 207,2 possèdent

le même volume atomique et leurs spectres sont à peu près identiques. Le mélange d'ionium et de thorium séparé de la pechblende de Yachimov se confond chimiquement et spectroscopiquement avec le thorium, mais la masse atomique est de 0,61 moindre.

Évidemment, les positions consécutives de la Table périodique correspondent à des éléments dont la charge atomique varie d'une unité quand on passe d'un élément à son voisin; cette conclusion trouva une brillante confirmation pour tous les éléments de l'un à l'autre bout de la Table périodique, dans les recherches de Moseley sur les longueurs d'onde des rayons X de Barkla, caractéristiques des éléments. Une explication théorique et simple de ces résultats est fournie par la théorie nucléaire de la structure atomique énoncée par Rutherford à la suite de ses expériences sur la dispersion des particules α pendant qu'elles traversent les atomes qui se trouvent sur leur chemin. Il en est résulté que la masse d'un atome doit se trouver concentrée en son centre dans un noyau excessivement petit qui porte une charge positive que neutralise un système extérieur d'électrons négatifs égaux en nombre à la valeur numérique de la charge positive du noyau.

L'interprétation théorique des résultats a démontré que la charge nucléaire qui détermine la place de l'élément dans la Table périodique, est la charge nette (nett charge), parce qu'après l'expulsion d'une particule α et de deux particules β , la charge nette conserve sa valeur originelle, bien que la masse et la constitution du noyau se trouvent modifiées d'une façon fondamentale. Puisque le caractère chimique se conserve également, il est démontré que ce dernier n'est déterminé que par la valeur nette de la charge nucléaire. Le système électronique du domaine extérieur, qui détermine les caractères chimiques et spectroscopiques, est complètement défini par le nombre entier qui représente la valeur nette de la charge nucléaire et n'a aucun rapport ni avec la masse ni avec la constitution du noyau atomique.

Les éléments isotopes comportent le même système électronique extérieur, mais se distinguent en ce que leurs noyaux atomiques n'ont plus la même constitution interne ou, en général, la même masse. Le système électronique d'un atome change facilement, par suite d'une réaction chimique et même du frotte-

ment, et ces changements sont réversibles sans amener un changement fondamental de l'élément.

La nature des transmutations atomiques qui accompagnent les changements radioactifs est ainsi reconnue quoique l'on ne puisse encore effectuer artificiellement ces transmutations; la transmutation résulte d'un changement de la charge nette du noyau et de tels changements sont profonds et irréversibles. Ils entraînent avec eux un réajustement instantané du système électronique extérieur, mais ils ne peuvent pas être la conséquence d'un changement dans le domaine extérieur de l'atome.

Le Président Sir W. Pope résume en français l'exposé de M. Soddy ⁽¹⁾.

M. MOUREU rend hommage aux travaux de MM. Soddy et Aston. Il ne paraît pas excessif, au point de vue philosophique, de faire un rapprochement entre l'isotopie et l'homologie en chimie organique. Dans une série homologue, la masse varie d'un terme à l'autre par CH^2 ou $n \text{CH}^2$ et les autres propriétés physiques ou chimiques varient très peu d'une substance à l'autre. Dans une série d'isotopes pour les six isotopes du krypton, par exemple, la masse varie (différence de n protons); les autres propriétés sont ou semblent identiques; l'isotopie serait une homologie très étroite. En résumé, l'isotopie peut être considérée, dans une certaine mesure, comme une homologie des corps simples, mais plus étroite que celle des séries organiques.

M. H.-E. ARMSTRONG s'associe à l'opinion exprimée par le professeur Moureu, quant à l'analogie entre l'isotopie et l'homologie des composés organiques. Il déclare que le terme propriétés chimiques a été indûment resserré par le professeur Soddy et, contrairement à ce dernier, regarde la masse comme une propriété chimique. Un travail récent de M. Chavanne, fait en Belgique, a conduit à la séparation de certains constituants du pétrole, dont les propriétés diffèrent si peu que leur séparation eût été considérée comme impossible cinquante ans plus tôt. Dans les

⁽¹⁾ Sir W. POPE, président, pendant toute la durée de la Conférence, a traduit en français les idées des participants anglais et traduit en anglais les résumés des communications faites en langue française.

séries homologues des paraffines des termes successifs ont été isolés, dont les propriétés ne diffèrent qu'un peu plus entre elles que celles des isotopes.

M. DEBIERNE présente quelques remarques sur l'isotopie. Le nombre des isotopes dans la série radioactive est relativement plus considérable que dans les séries des éléments ordinaires. Il n'est pas impossible que cette différence ne corresponde pas à la réalité. Elle peut provenir de ce que les méthodes de radioactivité peuvent déceler de très faibles proportions d'éléments. La méthode d'Aston est beaucoup moins sensible.

Les isotopes diffèrent par la masse du noyau de leurs atomes. Parmi toutes les possibilités de constitution d'éléments, on peut en imaginer qui ont la même masse et des propriétés différentes. Ainsi, l'argon et le calcium ont, d'après les dernières déterminations, des poids atomiques égaux. Il est curieux que l'on ne connaisse pas encore d'autre exemple semblable dans la série des éléments ordinaires, tandis qu'il en existe un assez grand nombre dans la série radioactive.

L'atome est caractérisé par la nature du noyau, tandis que ses propriétés chimiques sont différenciées par les électrons de la couche externe. On doit pouvoir imaginer un grand nombre de manières de répartir des électrons autour d'une même charge centrale; on doit donc admettre qu'il existe un système de répartition particulièrement favorisé, mais la possibilité d'autres répartitions n'est pas absolument éliminée. Il y a peut-être quelque chose d'analogue dans les terres rares. On a affaire à des éléments chimiques dont les propriétés sont très analogues pour des poids atomiques différents. Il doit y avoir le même nombre d'électrons dans l'anneau externe et ce qui le différencie vient des couches voisines. En fait, il doit peut-être exister plus d'éléments lourds que nous n'en connaissons; et nous sommes peut-être au début de la découverte d'éléments nouveaux.

M. CHAVANNE. — M. Armstrong s'est associé à M. Moureu pour faire un parallèle entre l'isotopie et l'homologie, et a parlé à ce propos de la séparation d'hydrocarbures homologues voisins.

Je pense qu'il y a une différence fondamentale entre la séparation des isotopes et celle des homologues. En effet, les organiciens

savent que la séparation de deux corps de constantes physiques voisines, par distillation, par exemple, est plus ou moins facile. Elle dépend, en effet, du voisinage non seulement des constantes physiques mais aussi des caractères chimiques.

Dans le cas d'isomères ou d'homologues, les caractères chimiques diffèrent de terme à terme. Dans le cas des isotopes, ces différences n'apparaissent pas du tout.

M. URBAIN. — Il y a, dans cette réunion, deux catégories d'hommes de science, des physiciens et des chimistes. Il faudrait orienter la question de telle façon qu'une étroite collaboration puisse se produire entre eux. Que peuvent faire les chimistes des nouvelles conceptions atomiques ? M. Moureu a soulevé des questions qui se rattachent à ce point de vue, et M. Debiegne a rappelé l'origine des terres rares.

Il m'a semblé que, dans l'isotopie, on admet que les éléments ont les propriétés physiques et chimiques rigoureusement semblables. Mais que veut dire le mot identité ? Que deviendrait alors le rôle du chimiste dans cette discussion ?

Les terres rares ont passé pour avoir les mêmes propriétés; il n'y avait qu'un élément, le cérium, puis les différences se sont affirmées. S'il y avait identité absolue entre isotopes, la séparation serait impossible. Il faut tenter de faire ressortir les différences. La séparation que pratique le physicien sur les isotopes ne convainc pas le chimiste. Dans les terres rares, où les différences sont appréciables, les séparations sont très lentes et demandent des mois; celles des isotopes seront beaucoup plus difficiles : il faudra l'effort associé des générations successives.

M. SODDY. — Je voudrais demander à M. Debiegne s'il croit que, par exemple, deux éléments pourraient exister ayant chacun la même masse et le même nombre atomique, mais qui ne seraient pas identiques par suite de l'arrangement des électrons dans la couche externe de l'atome ?

M. DEBIEGNE. — S'il y a possibilité d'existence de plusieurs éléments possédant même charge intérieure et extérieure, il n'est pas impossible d'espérer que nous parviendrons à les réaliser. Il paraît, *a priori*, plus facile de modifier l'arrangement extérieur

que celui du noyau; or, les expériences de Rutherford ont montré la possibilité de modifier ce dernier, mais cela ne prouve pas que nous y réussirons.

M. URBAIN. — Je reviens à ma question concernant les isotopes. Il a été constaté de petites différences spectroscopiques dans certains cas. A cette différence doivent en correspondre d'autres.

Je demande aux membres de la réunion de faire éventuellement des suggestions à cet égard.

Sir W. POPE et M. ARMSTRONG. — Un chimiste canadien, M. Mac Lennan, vient de faire savoir à la Société de Londres qu'il a constaté des spectres différents pour les isotopes du lithium. Le déplacement observé s'est montré bien plus grand que celui prévu par la théorie de Bohr.

M. JEAN PERRIN. — La question posée par M. Debiegne sur la possibilité qu'en certains cas il existe une différence notable entre isotopes, m'amène à vous soumettre la difficulté suivante, qui n'a pas été signalée.

Lord Rayleigh nous a appris que les raies spectrales les plus fines ont une largeur due à l'agitation moléculaire, largeur dont la mesure donne par application du principe de Döpler la vitesse moléculaire moyenne. La masse de la molécule ou de l'atome qui émet de la lumière s'en déduit par l'équation $M V^2 = 3 RT$.

Fabry et Buisson ont ainsi établi que, pour l'hydrogène, la source de lumière est l'atome. Observant alors la nébuleuse d'Orion, ils ont, par la largeur des raies de l'hydrogène, pu évaluer la température moyenne (environ 12 000°); ils ont enfin mesuré les largeurs des raies attribuées à un ou plusieurs éléments inconnus (nébulium) et trouvé, pour la masse de la source lumineuse d'après une raie, la masse 3, d'après une autre, la masse 2 avec une erreur admissible de peut-être 20 pour 100. Cette source ne peut guère être une molécule (qui ne pourrait être alors formée que par des atomes d'hydrogène H^2 ou H^3). Peut-elle être constituée par des atomes inconnus de masses 2 et 3?

Vous voyez, évidemment, que le noyau positif d'un atome de masse 3 contiendrait 3 protons avec, au plus, 2 électrons (le nébulium serait alors isotope à l'hydrogène II) ou avec 1 électron

(le nébulium serait isotope à l'hélium) ou peut-être avec aucun *électron* (nébulium isotope au lithium). Il n'y a pas d'autre hypothèse possible.

De même, un nébulium 2 serait isotope à H ou à He.

Or, les raies du nébulium ne s'observent pas dans les spectres de H, He ou Li. Il faudrait donc que deux isotopes puissent avoir des raies franchement différentes.

On remarque que, par exemple dans le cas d'un nébulium isotope de l'hélium, la différence avec les raies connues de l'hélium pourrait s'expliquer par la formation dans la nébuleuse d'un complexe négatif du type lithiumoïde.

A vrai dire, dans les mêmes conditions, l'hélium présent donnerait aussi un complexe lithiumoïde possédant probablement les mêmes raies que le nébulium lithiumoïde, mais peut-être moins abondant, en sorte que l'effet du nébulium prédominerait.

La question reste ouverte.

M. SODDY. — L'existence du nébulium me paraît très douteuse, je préférerais ne point introduire dans la discussion des hypothèses sur cet élément.

M. BERTHOUD. — Le poids atomique du nébulium a été déterminé, je crois, par une méthode d'étalement des raies qui ne donne pas toute sécurité dans le cas où la ligne n'est pas simple.

SUITE DE LA DISCUSSION.

Sir W. POPE, *Président*. — Il me semble utile de fixer maintenant définitivement la notion d'élément.

Pour le physicien, les isotopes se groupent en un élément spécifique. Ainsi, le chlore comporte deux isotopes et, pour le physicien, le chlore est un élément. Cette définition ne cadre pas avec celle du chimiste, aux yeux duquel chaque isotope représente un élément spécifique.

Je propose de grouper, sous le même élément, les atomes qui ont même masse, même nombre atomique, même construction nucléaire. De plus, deux éléments qui ont des poids atomiques

différents et le même nombre atomique, seront dits isotopes et nous appellerons isotopes isomères ceux qui, identiques en poids et en nombre atomiques, diffèrent par leur constitution nucléaire

M. ARMSTRONG. — Discutons cette question lorsque nous aurons entendu le rapport de M. Aston. (*Approbation.*)

LA

DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES

PAR LA MÉTHODE DES RAYONS POSITIFS ⁽¹⁾

PAR M. F.-W. ASTON, M. A., D. Sc., F. R. S.

Les rayons positifs ont été découverts par Goldstein en 1886, dans la décharge électrique à faible pression. Dans certaines expériences avec cathode perforée, il remarqua des courants de lumière derrière les perforations. Il admit que cette luminosité était due à certains rayons qui se dirigeaient dans la direction opposée à celle des rayons cathodiques et passaient ainsi à travers les ouvertures de la cathode; il les appela « rayons canaux » ou « rayons canalisés ». Plus tard, Wien montra qu'ils pouvaient être déviés par un champ magnétique. Ils ont été très complètement étudiés, en Angleterre, par Sir J.-J. Thomson, qui les a appelés rayons positifs pour la raison qu'ils transportent normalement une charge positive.

Les conditions nécessaires pour obtenir les rayons sont, en résumé : ionisation à faible pression et champ électrique intense. L'ionisation, qui peut-être due aux collisions ou aux radiations, signifie, dans le cas le plus simple, l'arrachement d'un électron à un atome neutre. Les deux fragments résultants portent des charges d'électricité de même valeur, mais de signe opposé. Le fragment chargé négativement est l'électron, unité atomique d'électricité négative, et est toujours identique quel que soit l'atome ionisé. Il est extrêmement léger et, pour cela, il acquiert rapidement, dans un champ électrique intense, une grande vitesse

(¹) La matière de ce rapport est extraite en grande partie du livre de l'auteur *Isotopes*, avec permission spéciale des éditeurs, MM. Edward Arnold, Londres. La traduction française a été éditée à Paris, chez Hermann, 1923, sous le titre : *Isotopes*, par F.-W. ASTON. Trad. VEIL. Cette traduction n'a donc pu être utilisée pour le Congrès.

et devient un rayon cathodique. Le fragment restant dépend nettement de la nature de l'atome ionisé. Il est immensément plus massif que l'électron : 1850 fois la masse de l'électron dans le cas de l'atome le plus léger, celui de l'hydrogène, et par suite acquiert une vitesse beaucoup plus faible sous l'action du champ électrique. Pourtant, si le champ est intense et la pression si faible qu'il n'entre pas trop souvent en collision avec d'autres atomes, il peut aussi acquérir une vitesse élevée dans la direction opposée à celle de l'électron détaché et devenir un « rayon positif ». La forme la plus simple du rayon positif est donc un atome de matière portant une charge positive et doué, sous l'action d'une chute de potentiel élevée, d'une énergie suffisante pour rendre sa présence décelable. Les rayons positifs peuvent être formés de molécules aussi bien que d'atomes, et l'on verra immédiatement que toute mesure de leur masse donne une information directe sur la masse des atomes des éléments et des molécules des composés, et que cette information va jusqu'aux atomes ou molécules individuellement et ne s'arrête pas, comme en Chimie, à la moyenne d'un nombreux agrégat. C'est pour ce motif que l'analyse exacte des rayons positifs est d'une majeure importance.

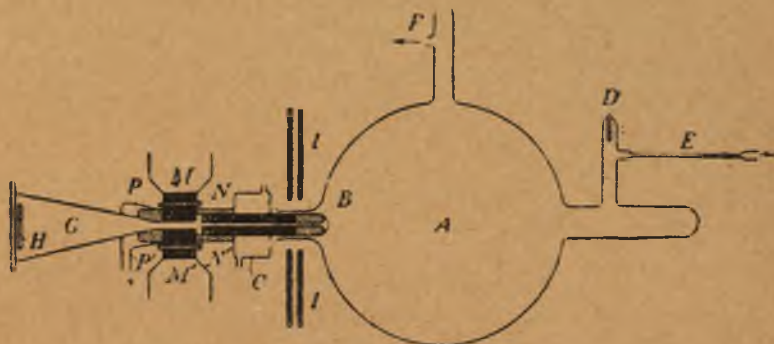
Pour les étudier et les analyser, il est nécessaire d'obtenir un faisceau intense de rayons. On peut le faire de différentes manières : on emploiera le plus généralement la méthode de la décharge dans les gaz à faible pression.

Visuellement, on décèle le plus facilement les rayons positifs au moyen d'un écran de willemite pulvérisée, qui brille d'un vert faible quand elle est bombardée par ceux-ci. Quand des effets permanents sont requis, cet écran est remplacé par une plaque photographique. La sensibilité de la plaque aux rayons positifs n'est pas en relation avec sa sensibilité à la lumière, à ce point que les meilleurs résultats ont été obtenus avec des plaques comparativement lentes, du type connu sous le nom de demiton « halftone ». Les intensités relatives réelles des rayons de masse différente ne peuvent être comparées par les écrans ou les plaques photographiques, sauf dans le cas possible d'isotopes du même élément; elles ne peuvent être déterminées avec confiance qu'en les recevant dans un cylindre de Faraday et en mesurant leur charge électrique totale.

La méthode par laquelle Sir J.-J. Thomson a fait l'étude complète des propriétés des rayons positifs et qui restera prééminente en raison de la variété des renseignements qu'elle donne, consiste essentiellement à laisser passer les rayons au travers d'un tube très étroit et à analyser ensuite le faisceau mince ainsi produit au moyen des champs électrique et magnétique.

La construction d'un des types d'appareils employés est indiquée dans la figure 1. La décharge par laquelle on produit les rayons

Fig. 1.



a lieu dans un grand récipient A, analogue à une ampoule ordinaire à rayons X, d'environ 1 litre et demi de capacité. La cathode, B, est placée dans le col de l'ampoule. Sa surface est en aluminium et façonnée de manière à présenter, dans l'ampoule, une surface hémisphérique pourvue, au centre, d'une dépression en forme d'entonnoir. Celle-ci, au travers de laquelle passent les rayons, se continue par un tube à lumière extrêmement étroite, généralement en laiton, d'environ 7^{cm} de long, monté dans un tube épais de fer formant le prolongement de la cathode, comme cela est indiqué. Plus la lumière de ce tube est étroite, plus les résultats obtenus sont précis; on a pu faire des tubes d'un dixième de millimètre, mais comme l'intensité du faisceau de rayons décroît avec la quatrième puissance du diamètre, on atteint bientôt la limite pratique. La cathode est maintenue froide pendant la décharge au moyen d'une enveloppe d'eau C.

L'anode est une tige d'aluminium, D, qu'on place généralement, pour la commodité dans un tube latéral. Pour assurer l'arrivée

du gaz à examiner, on en fait passer un courant constant au travers du tube capillaire, E, extrêmement fin; après son passage dans l'appareil, le gaz est extrait en F, au moyen d'une pompe à mercure de Gaede. En variant la vitesse de la pompe et la pression dans le gazomètre communiquant avec E, la pression dans le tube de décharge peut être changée à volonté et maintenue à toute valeur choisie pendant un temps convenable. La pression est généralement réglée de façon que le potentiel de décharge soit de 30 000 à 50 000 volts. Pendant la décharge, toutes les conditions nécessaires à la production des rayons positifs sont présentes en A. Sous l'influence des potentiels énormes, ils atteignent de grandes vitesses quand ils se dirigent vers la cathode et ceux qui tombent axialement passent directement au travers du tube fin, dont ils émergent sous la forme d'un faisceau étroit.

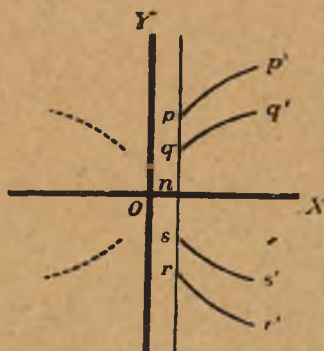
Ce faisceau peut être analysé par un passage entre deux pièces de fer doux P, P' qui sont placées entre les pôles M, M' d'un puissant électro-aimant. P, P' constituent les pièces polaires de l'électro-aimant, mais en sont électriquement isolées par de minces feuilles de mica, N, N', et l'on peut ainsi établir entre elles une différence de potentiel donnée au moyen des connexions indiquées sur la figure 1. Les rayons entrent ensuite dans la « chambre » G, où règne un vide très élevé et finalement frappent l'écran fluorescent ou la plaque photographique H. Dans le but d'éviter que le champ magnétique n'influence la décharge principale en A, des plaques de fer doux I, I' sont interposées entre l'aimant et l'ampoule.

S'il n'y a pas de champ entre les plaques P, P', le faisceau de rayons frappera l'écran en un point situé selon l'axe du tube et appelé « spot », non dévié ou central. Si un champ électrique d'intensité X est maintenant établi entre les plaques, une particule de masse m , de charge e , se mouvant avec une vitesse v , sera déviée dans le plan de la figure et ne frappera plus l'écran au « spot » non dévié, mais à une distance x , de celui-ci. La dynamique élémentaire montre que si l'angle de déviation est petit, $x = k \frac{Xe}{mv^2}$. De la même manière, si le champ électrique est remplacé par un champ magnétique d'intensité H appliqué entre P et P', la particule sera déviée à angle droit sur le plan du papier et frappera

l'écran à une distance y , du spot non dévié et l'on aura $y = k' \left(\frac{He}{mv} \right)$, k et k' sont des constantes dépendant seulement des dimensions et de la forme de l'appareil employé. Si, maintenant, en prenant le spot non dévié comme origine des axes coordonnés OX, OY , le long des lignes de déviation électrique et magnétique, les deux champs sont établis simultanément, la particule frappera l'écran au point (x, y) pour lequel $\frac{y}{x}$ sera une mesure de sa vitesse et $\frac{y^2}{x}$, une mesure du rapport $\frac{m}{e}$ de la masse à la charge de la particule.

Remarquons que, e ne peut être que la charge électronique, $4,77.10^{-10}$ C. G. S., ou un multiple simple de celle-ci. Donc, si nous avons un faisceau de rayons positifs de masse constante, mais se mouvant avec des vitesses variant dans de larges limites, $\frac{y^2}{x}$ sera constant et le lieu de leur impact sur l'écran sera une parabole pp' (fig. 2). Quand d'autres rayons ayant une masse m' ,

Fig. 2.



plus grande, mais la même charge, sont introduits dans le faisceau, ils apparaissent suivant une autre parabole qq' , ayant une déviation magnétique plus faible. Si l'on trace une droite p, q, n , parallèle à l'axe magnétique OY , coupant les deux paraboles et l'axe électrique OX , en p, q, n , on verra immédiatement que

$$\frac{m'}{m} = \frac{pn^2}{qn^2}.$$

C'est-à-dire : les masses de deux ou plusieurs particules peuvent être comparées directement en mesurant simplement des longueurs dont le rapport est entièrement indépendant de la forme de l'appareil et des conditions expérimentales.

Voilà réellement le principe sur lequel la méthode est basée. On obtient un document photographique sur lequel on peut identifier au moins une parabole provenant d'atomes ou molécules de masse connue; toutes les autres paraboles peuvent ensuite être mesurées et comparées avec celle-ci et les masses peuvent en être déduites. Avec des champs magnétique et électrique grossièrement connus, il n'y a pas de difficulté à faire pareille identification et, pour être tout à fait sûr, la valeur absolue de $\frac{m}{e}$, pour l'atome d'hydrogène, fut déterminée et trouvée d'accord avec les valeurs obtenues par d'autres méthodes. Dans la pratique, puisque OX est une ligne imaginaire et n'existe pas sur la photographie, pour que les mesures puissent se faire avec plus grande commodité et plus grande exactitude, le champ magnétique est renversé pendant la seconde moitié de l'exposition et, dans le cas que nous avons considéré, deux nouvelles paraboles, rr' , ss' , apparaissent, dues aux masses m , m' , respectivement; les masses peuvent maintenant être comparées par l'équation $\frac{m'}{m} = \frac{pr^2}{qs^2}$, p , q , r , s étant une droite quelconque coupant les courbes à peu près parallèlement à l'axe magnétique. La mesure de ces longueurs est indépendante de la détermination du zéro et, si les courbes sont nettes, elle peut être faite avec une grande précision.

Le fait que ces traces sont des paraboles définies et nettes, et non pas brouillées, a été la première preuve expérimentale que les atomes d'un même élément ont très approximativement la même masse.

Il a été montré que le déplacement électrique est en raison inverse de l'énergie de la particule. Puisque cette énergie dépend simplement du potentiel électrique au travers duquel la particule chargée tombe avant d'atteindre la cathode, et lui est proportionnelle, mais ne dépend pas de sa masse, la distribution de l'intensité le long des paraboles sera quelque peu semblable. Il y aura aussi un maximum d'énergie défini, correspondant à la chute totale de potentiel au travers du tube de décharge avec déplacement

minimum correspondant sur la plaque; de sorte que toutes les paraboles normales finiront nettement aux points $p, q, \dots$, équidistants de l'axe magnétique OY. Comme l'ionisation est maxima dans la lueur négative, les paraboles sont les plus brillantes en ces points ou près d'eux. L'extension des courbes dans l'autre direction indique la formation d'ions dans la décharge en des points plus voisins de la cathode qui peuvent ainsi être tombés au travers d'un potentiel plus faible.

Comme il y a une ionisation dans le tube fin, les particules chargées peuvent aisément, en y passant, entrer en collision avec des électrons et les capter. Une particule, portant une charge unique capturant un électron simple, peut, naturellement, agir comme un rayon neutre et, n'étant pas affecté par les champs, frapper l'écran au spot central. Si, cependant, il y a une seconde collision et une seconde capture, la particule deviendra un rayon chargé négativement. Des rayons de cette espèce subiront des déviations dans les deux champs opposées aux autres en direction et donneront naissance à des paraboles de nature semblable, mais situées dans les quadrants opposés, comme cela est indiqué par les lignes pointillées de la figure 2. De pareilles paraboles négatives (*fig. 2*) sont toujours moins intenses que les paraboles normales correspondantes et s'obtiennent généralement avec les atomes des éléments électronégatifs comme le carbone, l'oxygène, le chlore, etc.

Si, pendant l'ionisation, plus d'un électron est détaché, le rayon positif résultant aura une charge double ou multiple. Prenant le cas d'une charge double, la particule peut donner naissance à deux effets distincts. En premier lieu, si elle conserve sa double charge pendant qu'elle passe au travers des champs analyseurs, sa marche sera absolument indistinguishable de celle d'un rayon normal de masse moitié moindre. Ainsi, la masse effective d'un atome d'oxygène, doublement chargé, s'écrit O^{++} , et sera 8. En second lieu, la particule peut retenir sa double charge au travers de toute la chute de potentiel, mais capturer un électron dans le tube. Elle constituera alors un rayon de rapport normal de masse à charge, mais avec une énergie double de la normale, de manière que l'extrémité normale des paraboles s'étendra vers l'axe OY jusqu'à un point à mi-chemin entre l'axe et la ligne pq . La plupart des

éléments sont capables de perdre deux électrons, quelques-uns, comme le krypton, trois ou plus, tandis que le mercure peut n'en pas perdre moins de huit à la fois.

Quand, en 1912, Sir J.-J. Thomson, employant la méthode ci-dessus, analysa l'élément néon, deux paraboles, au lieu d'une, furent observées, indiquant les poids atomiques, approximatif, 20 et 22 respectivement, le poids atomique admis étant 20,2. Cela conduisit naturellement à la supposition que le néon devait être un mélange d'isotopes, mais le poids 22 pouvait être dû à d'autres causes et la méthode d'analyse ne donna pas suffisamment de précision pour distinguer entre 20 et 20,2, avec certitude. Des essais furent faits pour effectuer une séparation partielle, premièrement par fractionnement sur du charbon de bois refroidi dans l'air liquide, les résultats furent absolument négatifs, et ensuite par diffusion, laquelle donna, en 1913, des résultats positifs; un changement apparent de densité de 0,7 pour 100 entre les fractions les plus légères et les plus lourdes ayant été atteint après quelques milliers d'opérations. Quand la guerre interrompit ces recherches, on pouvait dire que plusieurs raisonnements indépendants poussaient à l'idée que le néon était un mélange d'isotopes, mais on ne pouvait dire qu'ils avaient la force de conviction nécessaire en un sujet de pareille importance.

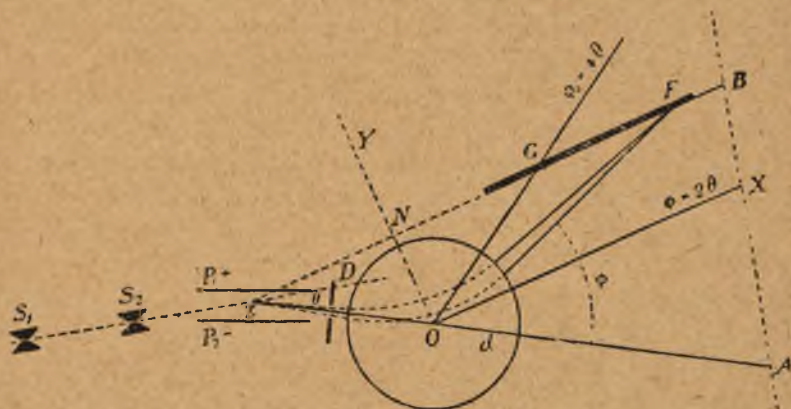
Le travail fut repris en 1919, l'existence des isotopes parmi les produits de la radioactivité avait été mise à l'abri de tout doute raisonnable par l'étude du poids atomique du plomb et était généralement acceptée. Ce fait augmentait automatiquement et la valeur de la nature complexe du néon et l'urgence de sa confirmation définitive. On se rendit compte que la séparation ne pouvait être que très partielle, même dans les meilleures conditions, et que la preuve la plus satisfaisante serait fournie par les mesures des poids atomiques par la méthode des rayons positifs. Elles auraient dû être assez précises pour prouver, sans discussion, que le poids atomique accepté se trouvait entre les poids atomiques réels des constituants, mais ne correspondait à aucun d'eux.

L'augmentation de précision fut obtenue au moyen d'un instrument appelé le « spectrographe de masse ». Sa disposition est indiquée schématiquement dans la figure 3.

L'analyse mathématique exacte en a été faite par R.-H. Fowler, mais nous donnerons ici la théorie approximative seulement, pour plus de simplicité.

Les rayons, après leur arrivée à la face cathodique, passent à travers deux fentes parallèles, très étroites de construction spéciale S_1, S_2 et le faisceau mince résultant est étendu dans un champ électrique au moyen des plaques parallèles P_1, P_2 . A leur émergence du champ électrique, les rayons peuvent être considérés comme émis par une source virtuelle Z , à mi-chemin dans le champ sur la droite S_1, S_2 . On sélectionne un groupe de ces rayons au moyen du diaphragme D et on le fait passer entre les pôles parallèles d'un aimant. Pour la simplicité, les pôles sont supposés circulaires, le champ uniforme dans l'entrefer est de signe tel qu'il dévie les rayons dans la direction opposée à celle donnée par le champ électrique.

Fig. 3.



Si θ et φ sont les angles (pris algébriquement) dont est dévié le faisceau de rayons choisis par son passage dans les champs d'intensité X et H ,

$$(1) \quad \theta v^2 = l X \frac{e}{m},$$

$$(2) \quad \varphi v = LH \frac{e}{m},$$

l et L sont les longueurs des chemins parcourus par les rayons dans les champs. L'équation (1) n'est vraie que pour des petits angles, mais suffisamment exacte dans la pratique. Il

s'ensuit que, dans la petite étendue θ admise par le diaphragme, θ^2 et $\frac{e}{m}$ sont constants pour tous les rayons de $\frac{e}{m}$ donné. Donc

$$\frac{\partial \theta}{\partial \varphi} + \frac{2 \partial v}{v} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial v} + \frac{\partial v}{v} = 0,$$

d'où

$$\frac{\partial \theta}{\partial \varphi} = \frac{2 \partial v}{v},$$

quand la vitesse varie dans un groupe de rayons de $\frac{e}{m}$ donné.

Dans le but de montrer de la manière la plus simple possible comment cette relation peut être employée pour obtenir la mise au point, nous supposons les angles (exagérés sur la figure) petits et le champ magnétique agissant comme s'il était concentré au centre O des pièces polaires. Si $ZO = b$, le groupé étalé s'étendra sur une largeur $b \partial \theta$ en O et, à une distance r , la largeur sera

$$(3) \quad b \partial \theta + r(\partial \theta + \partial \varphi) \quad \text{ou} \quad \partial \theta \left[b + r \left(1 + \frac{\varphi}{2\theta} \right) \right].$$

Comme les déviations électriques et magnétiques sont de sens opposé, θ est un angle négatif. Posons $\theta = -\theta'$. Alors, si $\varphi > 2\theta'$ la quantité (3) s'annule pour une valeur de r donnée par

$$r(\varphi - 2\theta') = b, 2\theta'.$$

Cette équation paraît correcte dans les limites pratiques pour de grandes pièces polaires circulaires. Par rapport aux axes OX, OY le foyer se trouve en

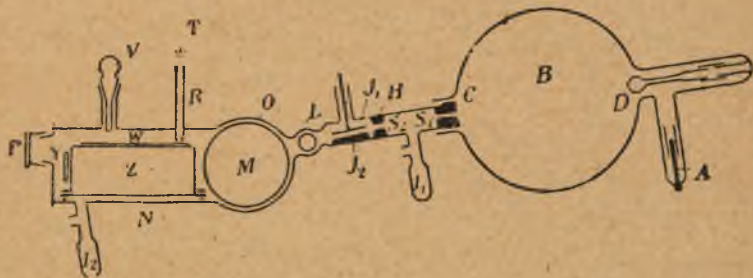
$$r \cos(\varphi - 2\theta'), \quad r \sin(\varphi - 2\theta') \quad \text{ou} \quad r, b, 2\theta';$$

de manière qu'en première approximation, quels que soient les champs aussi longtemps que la position du diaphragme est fixée, tous les foyers se trouveront sur une droite ZF, tracée parallèlement à OX. Pour des raisons de construction, l'image G de Z dans OY est un point de référence commode, φ étant égal à $4\theta'$. Il est clair qu'une plaque photographique, indiquée par le trait gras, se trouvera au foyer exact, pour des valeurs de $\frac{e}{m}$ variant sur une étendue suffisamment grande pour permettre la comparaison précise des masses.

On aidera à la compréhension du principe de l'appareil si l'on suppose que le faisceau soit un faisceau de lumière blanche et les champs électrique et magnétique, des prismes de verre, déviant la lumière dans des directions opposées. Le système de fentes agit comme un collimateur. Si le verre du premier prisme a un pouvoir dispersif double de celui du second, l'hétérogénéité des rayons de lumière causera un étalement du faisceau identique à celui causé par l'hétérogénéité des vitesses dans le cas des rayons positifs. Il est clair que si nous faisons l'angle de réfraction du second prisme plus que double de celui du premier, une image achromatique apparaîtra en F.

Parce que l'appareil est très analogue au spectrographe ordinaire et donne un « spectre » dépendant seulement de la masse, on l'a appelé « spectrographe de masse » et le spectre produit « spectre de masse ». Il possède cet avantage notable sur le spectrographe optique que, bien que nous ne puissions pas changer le rapport des dispersions, nous pouvons changer les réfractions comme nous voulons en modifiant X et H, et ainsi faire passer toute étendue du spectre désirée sur la plaque.

Fig. 4.



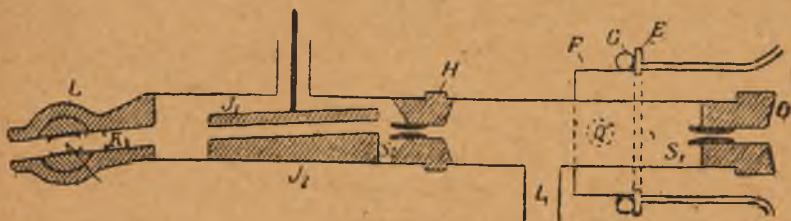
La figure 4 est un croquis rapide de l'arrangement du spectrographe de masse employé pour l'analyse des rayons positifs obtenus par la méthode ordinaire du tube de décharge. Celui-ci est une ampoule à rayons X ordinaire de 20^{cm} de diamètre. L'anode A est un fil d'aluminium de 3^{mm} d'épaisseur entouré d'un tube d'aluminium concentrique et isolé, de 7^{mm}, pour protéger les parois de verre comme dans la valve de Lodge.

La cathode d'aluminium C, de 2^{cm},5 de diamètre, est concave, le rayon de courbure étant d'environ 8^{cm}, et est placée exactement

dans le col de l'ampoule. Cette forme et cette position ont été adoptées après une courte recherche préliminaire. Dans le but de protéger la face opposée de l'ampoule qui serait immédiatement fondue par le faisceau très concentré de rayons cathodiques, une ampoule de silice D, d'environ 12^{mm} de diamètre, y est montée comme il est indiqué. L'emploi d'une anticathode de silice a le grand avantage de réduire au minimum la production de rayons X, indésirables. La cathode est mise à la terre.

La décharge est obtenue au moyen d'une grosse bobine d'induction actionnée par un interrupteur à mercure dans le gaz d'éclairage; 100 à 150 watts, environ, passent dans le primaire et l'ampoule est ainsi faite qu'elle prend de 0,5 à 1 milliampère sous des potentiels passant de 20000 à 50000 volts. Grâce à la forme particulière des électrodes et à leur position, et spécialement à celle de l'anode, l'ampoule joue elle-même le rôle de redresseur.

Fig. 5.



Le montage de la cathode se verra dans la figure 5, qui donne une partie de l'appareil avec plus de détails. Le col de l'ampoule est coupé court et mastiqué à la cire dans un collier plat de laiton E qui forme l'entrée d'un espace annulaire entre le tube large extérieur F et le tube intérieur portant la cathode. La position concentrique est assurée par trois petites oreilles de laiton, non indiquées. Le joint de cire est maintenu froid par une circulation d'eau dans le tube de cuivre, G, montré en section.

Le gaz qui doit être analysé est admis par la petite ouverture dans l'espace annulaire et, de là, à la décharge au moyen du tube latéral fixé à F et montré en Q. L'extraction est obtenue à l'aide d'une pompe à mercure de Gaede à travers un tube semblable du côté opposé. La raison de cet arrangement est que l'espace

derrière la cathode est la seule partie de l'ampoule où le gaz ne soit pas porté à un potentiel très élevé. Si l'entrée ou la sortie se trouve quelque part devant la cathode, faute de gardes spéciales la décharge frappe certainement la pompe ou le réservoir à gaz. De pareilles gardes ont été faites, dans les anciennes expériences, au moyen de cathodes accessoires dans les trous des tubes; mais, malgré le fait que le gaz peut seulement pénétrer dans l'ampoule par diffusion, le montage actuel est de loin le meilleur et possède l'avantage supplémentaire de permettre le démontage de l'ampoule par l'enlèvement d'un joint seulement.

Les fentes très fines employées dans cet appareil furent faites avec une facilité relative comme suit : un cylindre d'aluminium pur d'environ 10^{mm} de long sur 5 de large est perforé soigneusement d'un trou de 1^{mm} de diamètre. Le tube à parois épaisses résultant est ensuite nettoyé et aplati avec un marteau sur une enclume, jusqu'à ce que le trou circulaire devienne une fente d'environ 0^{mm},3 de large. En continuant ce traitement, on obtiendrait une fente aussi fine qu'on le désire, donnant le maximum de résistance au passage du gaz, mais sa grande épaisseur rendrait extrêmement difficile l'alignement d'une paire de fentes. Le tube écrasé est, pour cela, placé maintenant entre deux pièces d'acier en forme de V et écrasé à nouveau entre les pointes des V aux environs de son point milieu jusqu'à ce que la finesse désirée soit atteinte. La pratique montre que la manière la meilleure est d'écraser jusqu'à ce que les parois se touchent exactement et d'ouvrir ensuite la fente à la largeur désirée par une frappe convenable à angle droit sur la première. Avec un peu de soins, il est possible de faire des fentes aux côtés bien parallèles de tout degré de finesse, 0^{mm},01 étant aisément atteint. Dans cet état, la pièce d'aluminium irrégulière n'est pas convenable pour un assemblage étanche aux gaz; on la remplit de paraffine dure pour la protéger des petites parcelles de métal, etc, qui, si elles y entraient, n'en pourraient être enlevées, vu sa forme, et ensuite on tourne la pièce en cône pour l'adapter aux montures. Après tournage, la paraffine est aisément enlevée par la chaleur et les solvants.

Le centre de la cathode est percé d'un trou de 3^{mm} dont l'arrière est conique pour y fixer une des fentes types S₁. L'arrière de la

cathode est tourné de manière à former joint étanche avec un tube de laiton de 2^{cm} de diamètre qui la supporte; l'autre bout du tube porte le bouchon en laiton H qui, lui aussi, est tourné en cône et ajusté à la deuxième fente S₂. Les deux fentes, qui ont à peu près 0^{mm},05 de large et 2^{mm} de long, peuvent être ajustées parallèlement avec précision à l'aide de leurs images de diffraction. L'espace entre les fentes, de 10^{cm} environ, est privé de gaz aussi bien que possible au moyen du tube à charbon de bois I₁. Par cette disposition, on verra que, non seulement la perte de rayons par collision et neutralisation est réduite à un minimum, mais aussi que toute fuite sérieuse de gaz de l'ampoule vers la chambre est éliminée entièrement.

L'étalement du faisceau hétérogène de rayons, formé par les fentes dans un spectre électrique, a lieu entre deux surfaces plates de laiton parallèles J₁J₂, de 5^{cm} de long, maintenues éloignées de 2^{mm},8 par des pièces de verre, le système tout entier étant invariablement fixé dans le tube de laiton dans la position indiquée. La surface inférieure est découpée dans un cylindre solide s'adaptant au tube et connectée avec lui et avec la terre. La surface supérieure est une plaque épaisse de laiton qui peut être portée au potentiel voulu, 200 à 500 volts, au moyen d'une batterie de petits accumulateurs. Pour amener les plaques aussi près l'une de l'autre que possible, on leur donne une pente de $\frac{1}{20}$, c'est-à-dire de la moitié de l'angle de pente du rayon moyen de la partie du spectre qui doit être sélectionnée par le diaphragme.

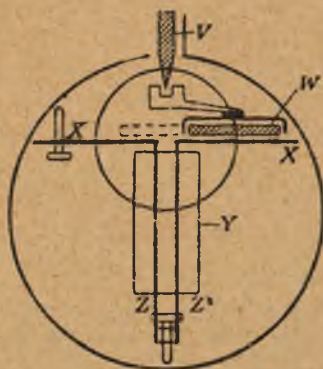
Il y a deux diaphragmes : l'un, K₁, d'ouverture oblongue faite dans une plaque polie de laiton, est fixé juste en face du second, variable K₂, monté dans l'œil d'un robinet soigneusement rodé L. La fonction du premier diaphragme est de prévenir toute possibilité pour les rayons chargés, de frapper la surface graisseuse du boisseau du robinet quand ce dernier est dans une position quelconque de travail.

Le diaphragme variable est, en effet, constitué de deux ouvertures carrées glissant l'une derrière l'autre quand on tourne le robinet, le fait qu'elles ne sont pas dans un même plan étant sans importance. Quand le robinet est grand ouvert, comme indiqué dans la figure 5, l'angle des rayons qui passent est un maximum et il peut être diminué à volonté par la rotation du boisseau,

et jusque zéro avant que la partie graissée ne soit exposée aux rayons. Incidemment, le robinet a un autre emploi très pratique qui est de couper la communication entre la chambre et le tube de décharge, de manière que celui-ci ne se remplît pas d'air chaque fois que la chambre est ouverte pour changer de plaque.

Après les diaphragmes, les rayons passent entre les pièces polaires M, d'un grand aimant Du Bois de 2500 tours. Les faces sont circulaires, de 8^{cm} de diamètre, et maintenues à 3^{mm} de distance par des cales de laiton. Les pièces polaires cylindriques sont elles-mêmes soudées dans un tube de laiton O qui fait partie de la chambre N. Quand la chambre est en place, les pièces polaires sont vissées au moyen de boulons dans les bras de l'aimant et forment ainsi une armature pesante et rigide, et procurent une fondation admirable pour l'appareil entier. Le courant pour l'aimant est fourni par une batterie spéciale de gros accumulateurs. Avec un potentiel de 300 volts aux plaques électriques, les lignes de l'hydrogène sont amenées sur l'échelle avec environ 0,2 ampère et une augmentation jusqu'à 5 ampères, qui donne pratiquement la saturation, amène seulement bien en vue les raies du mercure chargé une fois. La décharge est protégée contre le champ de l'aimant par les plaques habituelles de fer doux déjà indiquées.

Fig. 6.



Le corps principal de la chambre N est fait d'un solide tube de laiton de 6^{cm},4 de diamètre taillé pour s'attacher au tube transversal O qui contient les pièces polaires. La construction du porte-plaque est indiquée en profil dans la figure 6.

Les rayons, après avoir été magnétiquement déviés, passent entre deux plaques de laiton Z, mises à la terre, éloignées d'environ 3^{mm} l'une de l'autre, et finalement atteignent la plaque photographique à travers une étroite fente de 2^{mm} de large et de 11^{cm},8 de long, coupée dans la plaque de métal horizontale XX. Les trois plaques de laiton formant un assemblage en T sont ajustées et fixées en position par trois vis de niveau à chaque bout. Les plaques ZZ servent à protéger complètement les rayons de tout champ électrique vagabond, même celui engendré par la plaque photographique elle-même qui se charge jusqu'à quelques millimètres du point d'impact.

La plaque photographique W, qui est une bande de 2^{cm} découpée en long dans une plaque 5 × 4, est supportée à ses extrémités sur deux rails transversaux étroits qui la soulèvent à peine de la plaque XX. Normalement, elle se trouve à la droite de la fente, comme indiqué, et pour faire une exposition elle est transportée parallèlement à elle-même sur la fente au moyen d'une sorte de double pince portant des griffes en fil métallique qui supportent les bouts de la plaque. Ce mécanisme, qui n'est pas montré en détail est mis en mouvement au moyen d'une tige V fonctionnant au travers d'un joint de verre rodé. Y est un petit écran de willémité.

L'ajustement du porte-plaque de manière que la surface sensible soit au meilleur plan focal a été fait en prenant une série d'expositions des raies brillantes d'hydrogène avec des champs magnétiques différents sur une grande plaque placée dans la chambre vide avec une faible inclinaison sur la verticale. Au développement, la trace réelle des rayons pouvait être vue et le lieu des points de concentration maximum déterminé. Le réglage final a été fait par tâtonnement et a été excessivement pénible, car l'air devait être admis et une nouvelle plaque introduite après chaque tentative de petit changement aux vis de calage.

La plaque ayant été séchée dans un vide élevé, la veille, l'appareil entier est privé d'air aussi complètement que possible au moyen d'une pompe, le robinet L ouvert. I₁ et I₂ sont alors séparés de la pompe par des robinets et immergés dans de l'air liquide pour une heure ou plus. Le champ électrique qui peut passer

de 200 à 500 volts est alors établi et un faible courant est admis dans l'aimant, suffisant pour amener le spot de la molécule brillante d'hydrogène sur l'écran de willémitte Y où il peut être examiné par le fond en verre du capuchon P. Pendant ce temps, l'arrivée de gaz, la pompe et la bobine sont mis en marche pour mettre l'ampoule dans l'état désiré.

Quand l'état de l'ampoule devient constant, J_1 est mis à la terre pour éviter que les rayons n'atteignent la chambre quand on met la plaque sur la fente, ce que l'on surveille par P avec une lampe inactinique. Le courant de l'aimant ayant été réglé à la valeur voulue et le diaphragme ajusté, on interrompt momentanément le courant de la bobine, tandis qu'on élève J_1 au potentiel désiré. Après quoi, on fait l'exposition. Pendant celle-ci, de préférence au commencement et à la fin, la lumière d'une lampe T est admise quelques secondes par le tube R (*fig. 5*) dont les extrémités sont percées de deux petits trous circulaires. Le trou d'en bas se trouve très près de la plaque de manière qu'une trace circulaire est obtenue qui peut servir de repère pour les mesures des raies.

L'exposition peut durer de 20 secondes, dans le cas des raies d'hydrogène, à 30 minutes ou plus, 15 minutes étant généralement suffisantes. Aussitôt finie, la manipulation est répétée et la plaque placée dans une seconde position. De cette manière, six spectres peuvent être pris sur une plaque, après quoi, L est fermé, I_2 réchauffé et l'air admis dans la chambre. Le couvercle P qui est à joint rodé peut maintenant être enlevé et la plaque exposée retirée avec une pince spéciale. Une plaque vierge est immédiatement introduite, P remplacé et la chambre à nouveau purgée d'air. Dans cet état, elle est prête pour la prochaine opération.

A cause du genre de fente employé, la forme du spot obtenu quand des rayons non déviés venant d'un tel système de fentes frappent normalement la surface sensible est quelque chose comme ce qui est indiqué en *a* (*fig. 7*). Quand ils frappent la plaque obliquement, l'image s'étale dans une direction, comme en *b*. Ce serait la forme du spot dans l'appareil si les déviations des rayons moyens et extrêmes (par exemple les rayons formant le centre et les pointes) étaient identiques. Il en est ainsi pour le champ magnétique, puisque chacun des rayons coupe le même

nombre de lignes de force, mais ce n'est pas le cas pour la déviation électrique. A cause, d'une part, du fait que les plaques J_1, J_2 sont rectangulaires et, d'autre part, du champ perturbateur entre la plaque chargée J_1 , et le tube mis à la terre dans lequel elle est montée, les rayons extrêmes, passant diagonalement, seront plus déviés que les rayons moyens et le spot s'incurvera sous la forme montrée en *c*. Le côté convexe sera dans la direction magnétique puisqu'elle est opposée à la déviation causant la courbure. L'image sur la plaque sera donc la partie de cette figure tombant sur l'étroite fente en XX; et comme l'appareil n'est pas exactement symétrique, sa forme dans le spectre est la figure située entre les lignes XX dans la figure 7.

Fig. 7.



Dans le but d'étudier la position du foyer F (fig. 3), correspondant aux différentes valeurs de masse effective m , quand X et H sont constants, nous pouvons supposer une mise au point parfaite et considérer seulement un rayon simple médian. Si R est le rayon de courbure de la trajectoire du rayon de masse effective m dans le champ magnétique et d le rayon du champ, évidemment on a

$$\tan \frac{1}{2} \varphi = \frac{d}{R}.$$

Mais X et θ sont constants, donc $m v^2$ doit être constant et, de là, le rayon de courbure dans le champ varie comme $\sqrt{m}$. Nous pouvons donc écrire

$$(4) \quad \tan \frac{1}{2} \varphi = \sqrt{\left(\frac{m_0}{m} \right)},$$

où m_0 est une constante et peut être interprétée comme la masse qui, dans les conditions de l'expérience, est déviée à angle droit dans le champ magnétique.

De même, si ON est la longueur de la perpendiculaire abaissée du centre du champ magnétique sur ZF et si $ON = p$ (une

constante), alors

$$(5) \quad NF = p \cot(\varphi - 2\theta).$$

En combinant (4) et (5), nous obtenons une expression pour $\frac{NF}{p}$, en m_0 et m . Elle est compliquée, mais on peut démontrer que sa différentielle devient nulle pour $\tan \frac{1}{2} \varphi = \tan 2\theta$. Donc, l'échelle des masses est approximativement linéaire aux environs de $\varphi = 4\theta$.

Cette loi linéaire fut observée expérimentalement tout au début, et bien qu'à cette époque elle fut inexpliquée, elle a donné beaucoup de facilité et de précision pour les déterminations de m .

La quantité mesurée réellement est la distance entre un point fixe sur la plaque — spot repère — et l'image F. Nous appellerons cette distance D. D et NF diffèrent d'une constante K, environ $5^{cm},4$ pour l'appareil employé, la relation entre D et m est de la forme $D = f\left(\frac{m}{m_0}\right)$, où f est une fonction dans laquelle tous les coefficients p , K et $\tan 2\theta$ sont des constantes géométriques, les champs affectent seulement m_0 . Il s'ensuit directement qu'aussi longtemps que l'appareil est rigide, si D_1 et D_2 sont les distances du spot repère aux deux points sur la plaque et m_1 et m_2 les masses correspondantes pour des valeurs données de D_1 et D_2 , le rapport $\frac{m_1}{m_2}$ sera le même dans chaque photographie.

Le développement mathématique donné plus haut présente certain intérêt, car il explique les résultats obtenus; mais la détermination des masses par les spectres de masse est un procédé purement empirique et consiste à comparer les positions des raies produites par les masses en question avec les positions de raies de référence connues. La seule supposition faite fut celle donnée à la fin du paragraphe précédent et même elle était vérifiable expérimentalement par des méthodes comme celle décrite précédemment, ou même, plus exactement, dans le cas spécial du rapport $\frac{2}{1}$, par l'identité connue des rapports de masse $\frac{O^2}{O}$.

Les raies de référence employées au début du travail furent celles données par les particules des éléments et composés dont les masses relatives étaient connues avec une précision au moins égale à celle visée. Le procédé était à peu près le suivant :

une série de spectres furent pris avec un mélange de CO^2 et CH^4 dans le tube de décharge. Une expérience préliminaire avec la méthode de la parabole conduisait à l'idée que les raies 6-C^{++} , 8-O^{++} , 12-C , 16-O , 28-CO , 32-O^2 , 44-CO^2 seraient certainement présentes et qu'il y aurait aussi une série de raies d'hydrocarbures entre 12 et 16, CH , CH^2 , CH^3 , qu'on regarderait comme connues. Un spectre fut choisi, contenant autant que possible de ces raies et une courbe fut tracée avec leur masse, d'une part, et les distances au spot repère, d'autre part. Cela fut notre première courbe de tarage, nécessairement inexacte, à cause des intervalles entre les points.

Un second spectre fut alors pris dans lequel apparaissaient les mêmes raies à une place différente — par la modification du champ magnétique nous pouvons les placer où nous voulons — et le nouveau groupe de distances au spot repère fut mesuré. Ces distances furent alors transformées en masses (qui ne sont plus entières) m'_1 , m'_2 , m'_3 , au moyen de la courbe tracée précédemment. Supposant la courbe exacte et la loi applicable

$$\frac{m'_1}{m_1} = \frac{m'_2}{m_2} = \frac{m'_3}{m_3} = r,$$

expression dans laquelle r est clairement la mesure de la variation de m_0 dans la discussion mathématique ci-dessus. En pratique, ces rapports furent trouvés à très peu de chose près les mêmes, de sorte que la valeur moyenne de r pouvait être acceptée de confiance. Les masses connues, multipliées par cette moyenne, donnent maintenant un nouveau groupe de points sur la courbe initiale. En continuant ce procédé, toutes les lacunes notables de la courbe de tarage peuvent être remplies avec toute la précision désirée.

La courbe de calibrage ainsi formée rend l'identification d'une raie seule suffisante pour déduire la masse correspondante de toutes les autres sur la plaque et, comme en général beaucoup de raies sont connues dans chaque spectre, sa précision est continuellement soumise à une nouvelle épreuve. En pratique, on a reconnu qu'il en était parfaitement ainsi aussi longtemps qu'aucune des constantes géométriques de l'appareil n'avait changé.

Suivant la relation linéaire, aux environs de $\varphi = 4\theta$, la courbe

était sur une grande partie de sa longueur, très sensiblement une droite. Cela permettait l'alternative suivante : on pouvait admettre la relation linéaire et faire une table de correction au moyen des raies de référence : si ces corrections étaient soustraites des déplacements observés, ceux-ci donnaient une relation exactement linéaire avec les masses. On pouvait aussi tracer une courbe de correction (apparemment parabolique) dont on déduisait la correction appropriée pour tout déplacement et la masse correspondant à ce déplacement était obtenue par simple proportion.

Quant à l'usage des raies de référence, on peut penser qu'il est difficile de reconnaître quelle est celle qui correspond, sur une plaque, à une masse connue puisqu'elles ne sont étiquetées d'aucune manière. Une simple considération montrera que la même difficulté se présente dans le cas des raies types dans l'arc du fer ou dans les étoiles. Cependant, ni le spectroscopiste ni l'astronome n'ont la moindre difficulté dans la détermination nécessaire à leur but, car une faute d'identification les conduirait dans la plupart des cas à une erreur assez forte pour attirer immédiatement leur attention. Cette comparaison est peut-être un peu flatteuse pour les raies d'un spectre de masse, car leur intensité relative varie assez bien, mais dans des cas particuliers comme ceux des hydrocarbures et du mercure, l'identification est, avec un peu d'expérience, aussi facile que celle de l'étoile polaire ou des raies D du sodium.

La méthode d'évaluation des masses des particules au moyen de la position de leurs raies décrite dans le paragraphe précédent est simple et sans détour. Elle a aussi le grand avantage de ne pas nécessiter la connaissance exacte des valeurs numériques des champs électrique et magnétique. La seule chose requise est qu'elles restent constantes pendant l'exposition, et même si cette constance n'est pas absolument parfaite, le changement de position affectera toutes les raies connues et inconnues de la même manière et n'introduira pas d'erreur sérieuse dans les résultats obtenus. Il y a, toutefois, une autre méthode de comparaison des masses qui ne demande pas la connaissance, ni théorique ni empirique, de la relation entre la masse effective et le déplacement mesuré. Elle est indépendante de la courbe de calibrage et constitue donc une vérification utile des résultats obtenus à partir de cette courbe.

Elle découle des considérations suivantes : supposons que nous désirions comparer une masse inconnue m' avec une masse connue m . On prend un spectre de masse avec des champs X et H , de manière que la masse m donne une raie à un endroit défini de la plaque. Ces champs sont alors modifiés jusqu'à ce que la raie, due à la masse inconnue m' , vienne occuper une position identique. Les chemins des rayons dans les deux cas doivent être identiques, d'où, si X' et H' sont les nouvelles valeurs des champs, on déduit immédiatement des équations (1) et (2) que

$$\frac{m'}{m} = \frac{X}{X'} \times \left(\frac{H'}{H} \right)^2.$$

Il suffit de mesurer un des champs seulement si nous maintenons l'autre constant, et puisque H ne peut être mesuré ou reproduit exactement, on le maintient constant et l'on mesure X . Pour cela, il suffit de mesurer le potentiel aux plaques P_1 , P_2 , ce qui se fait avec la plus grande facilité et la plus grande précision.

Ainsi, pour prendre un exemple numérique, la position occupée par la raie du carbone (12) avec un potentiel aux plaques de 320 volts coïnciderait exactement avec celle occupée par la raie de l'oxygène (16) sous 240 volts, le champ magnétique restant constant. Toutes les coïncidences semblables ont été obtenues jusqu'ici, dans les limites des erreurs expérimentales, quelle que soit la position sur la plaque.

Les méthodes basées sur la variation de X avec H constant présentent quelques désavantages pratiques. Le premier et le plus sérieux est que tout petit changement, dans la valeur du champ magnétique entre les deux expositions, conduira à une erreur définie; cette erreur sera double du pourcentage de la variation du champ, celui-ci intervenant par son carré.

La seconde objection est une question d'intensité. Si la méthode d'analyse par la parabole est comparée à celle du spectrographe de masse, on observera facilement qu'en effet dans cette dernière, tous les rayons qui, dans l'autre, forment un court élément d'arc de parabole, se réunissent en un point. La longueur de cet élément d'arc est déterminée par l'angle du spectre électrique qu'on laisse passer, c'est-à-dire la largeur du diaphragme. Sa position

sur la parabole est à notre disposition, car (*fig. 2*) on verra que, plus grand nous faisons X , c'est-à-dire plus grande est l'énergie du faisceau de rayons que nous sélectionnons avec θ constant, et plus l'élément d'arc se rapproche de l'axe OY ; en fait, sa distance à l'axe est inversement proportionnelle à X . De plus, quelles que soient les paraboles que nous considérons et le mouvement que nous leur donnions en changeant H , aussi longtemps que X reste constant, les éléments d'arc utiles restent tous sur une ligne parallèle à OY . D'autre part, il a toujours été noté que l'intensité des paraboles normales est maximum près de l'origine p , où l'énergie correspond à la chute de potentiel entière au travers du tube de décharge et s'affaiblit rapidement, dans quelques cas très rapidement même, quand on s'éloigne de l'origine. Dans le but d'obtenir la plus grande intensité du spot mis au point, nous devons donc choisir X de manière que l'élément d'arc choisi soit près du sommet de la parabole. On le fait, en pratique, au moyen de l'écran de willémite par l'observation visuelle des raies très brillantes de la molécule d'hydrogène, tandis qu'on applique différents potentiels aux plaques. La meilleure valeur de X ainsi déterminée doit aussi être la meilleure valeur pour toute autre raie normale, de manière que, dans la méthode de la courbe calibrée, quand X est maintenu constant, il est possible d'employer les conditions dans lesquelles toutes les raies normales du spectre ont leur éclat maximum, quel que soit l'endroit de la plaque où nous les mettions en modifiant le champ magnétique.

Dans la méthode de coïncidence, cette circonstance très favorable n'a pas d'avantage, car, avec H constant, les éléments d'arc choisis se trouvent maintenant sur une parallèle à OX . Nous pouvons seulement arranger les choses pour que l'une des deux masses à comparer, la plus légère, soit à son optimum. Pour la plus lourde, l'arc choisi doit être à une plus grande distance de l'origine et, pour cela, est d'une intensité beaucoup plus faible. La différence dans l'éclat, dû à cet effet, sera d'autant plus grand que le rapport des masses sera plus grand; on peut corriger un peu ce défaut en amollissant le tube pendant qu'on photographie la masse la plus lourde.

En dépit de ces désavantages, le principe qui régit la méthode des coïncidences est le plus convenable pour les mesures de

haute précision. Le fait que les chemins des rayons sont les mêmes pour les deux masses élimine toute erreur due à la non-uniformité des champs et les résultats sont indépendants de toute supposition faite sur les rapports des raies de référence elles-mêmes. Elle est la seule méthode utilisable dans le cas d'éléments fort éloignés des lignes de référence sur l'échelle des masses, et une modification, appelée la méthode « d'encadrement », a été employée avec succès pour évaluer les masses de l'hélium et de l'hydrogène.

La détermination de la distance des raies au spot repère est un problème physique d'intérêt considérable.

L'image elle-même est due à une caustique dont le bord sera net du côté du déplacement magnétique maximum et l'on peut attendre que celui-ci (le côté gauche, dans le spectre de masse type) conservera sa netteté quand on emploiera un grand diaphragme alors que l'autre s'affaiblira graduellement. Les raies très brillantes s'élargiront donc vers la droite par cet effet (qui est analogue à l'astigmatisme sphérique dans les lentilles ordinaires), mais vers la gauche le seul élargissement sera dû au halo. L'importance relative de ces deux formes d'élargissement peut être estimée en prenant des photographies avec un petit diaphragme, car en éliminant la première on peut estimer la seconde en comparant les raies d'intensité différente. On trouve que, pour des ouvertures ordinaires du diaphragme, l'effet du halo est de beaucoup le plus faible, il peut aussi être diminué en employant des raies d'intensité à peu près égale et la mesure la plus convenable est obtenue à partir du bord gauche. Cela est bien montré dans les raies « encadrées » de l'hydrogène, *a* et *c* (*Pl. II*). Dans *a*, les mesures du côté gauche des trois lignes montrent que cet encadrement est réellement symétrique, bien qu'il n'apparaisse pas comme tel à l'œil à cause de l'étalement astigmatique de la raie du milieu causé par un diaphragme trop ouvert et la trop longue durée de l'exposition. En *c*, le diaphragme était presque fermé, et les expositions plus soigneusement déterminées de façon que toutes les raies eussent des bords nets et des largeurs pratiquement identiques.

Les mesures les plus précises furent faites au comparateur. Le spectre fut fixé aussi exactement que possible, parallèlement

à l'axe de l'instrument et les distances entre les bords gauches des raies et le spot repère lues sur une échelle étalon de Zeiss. Pour les raies faibles, il fut nécessaire d'employer un oculaire très peu puissant au microscope de lecture et, dans le cas des raies les plus faibles de toutes, le meilleur résultat s'obtenait en mettant une échelle millimétrée sur la plaque et en estimant, à l'œil nu, la distance du spot repère au centre optique des raies.

En prenant l'ouverture des fentes égale à $\frac{1}{13}$ de millimètre et en y introduisant les dimensions de l'appareil employé, la théorie montre que, dans la région $\varphi = 4\theta$, des raies différant d'un peu moins de 1 pour 100 peuvent à peine être séparées. Dans la pratique, on a obtenu un meilleur résultat, car l'instrument est capable de séparer les raies du xénon qui diffèrent de $\frac{1}{130}$; ceci est probablement dû à l'ouverture plus étroite de la fente exposée qui forme la partie utile des raies tombant sur la bande de plaque.

La relation numérique entre la masse et la position dans cette partie du spectre correspond à un déplacement de 1^{mm},39 pour un changement dans la masse de 1 pour 100, de manière que, même à l'œil nu, une précision de $\frac{1}{1000}$ peut être atteinte. Bien que, théoriquement, il suffise de connaître une raie seulement pour déterminer à l'aide de la courbe de calibrage, la masse de toutes les autres, en pratique on s'efforcera toujours d'intercaler toute raie inconnue entre des raies de référence et de n'admettre des mesures comparatives que lorsque les raies sont suffisamment rapprochées. Dans ces conditions, une précision de $\frac{1}{1000}$ est assurée, et il est peu douteux que, dans des cas favorables, elle ne soit dépassée.

Le problème de la nomenclature des isotopes devint sérieux quand la nature très complexe des éléments lourds apparut. On a décidé d'adopter actuellement comme symbole, grossier mais défini et élastique, le symbole chimique de l'élément complexe affecté d'un indice correspondant à sa masse, par exemple Ne_{22} , Rb_{87} . Ce système est justifié par ce fait que les constituants des éléments complexes ont tous, comme cela a été prouvé jusqu'ici, des masses exprimables en nombres entiers.

On a montré que les particules portant deux charges donnaient

une parabole correspondant à une masse « effective » moitié de la masse normale. De la même manière, une particule avec trois charges aura une masse « effective » d'un tiers, et ainsi de suite. Les masses apparentes feront nettement leur apparition sur le spectre de masse, comme des raies correspondant à de simples fractions des masses réelles qui les causent. Il est commode, dans ces cas, d'emprunter la nomenclature optique et d'indiquer les raies données par des particules chargées simplement, doublement, etc., comme raies de premier, second, etc. ordre. Ainsi, la molécule d'oxygène aura une raie de premier ordre à 32, et son atome, des raies de premier et de second ordre à 16 et 8.

La règle empirique que seules les molécules donnent des raies de premier ordre est très utile pour aider à différencier les atomes des molécules composées ayant même masse apparente. Des résultats, toutefois, montrent que, dans certains cas, elle est en défaut et que les déductions qu'on en tire ne peuvent pas être considérées comme absolument concluantes.

Sur un spectre de masse, toutes les mesures sont relatives et tout élément connu pourrait être pris comme type. L'oxygène est naturellement choisi. Sa molécule, ses atomes simplement et doublement chargés, donnent des raies de référence à 32, 16 et 8 respectivement. La relation très exacte entre les poids atomiques de l'oxygène et du carbone est elle-même une preuve que tous les deux sont des éléments « simples » et jusqu'ici on n'a pas eu de preuve qu'un doute pourrait surgir sur ce point. La comparaison directe de la raie du C (12) et celle du CO (28) avec les étalons ci-dessus montre que la relation des nombres entiers et la loi additive restent vraies, à la limite d'exactitude, c'est-à-dire à $\frac{1}{1000}$ près; et cela donne les lignes de référence 6-C, 12-C, 28-CO et 44-CO₂.

Beaucoup de ces raies se reconnaîtront sur les spectres ici reproduits. Les composés du carbone et de l'hydrogène donnent deux groupes utiles et facilement reconnaissables de raies de référence. Le premier, qui peut être appelé le groupe (C), contient cinq raies, 12-C, 13-CH, 14-CH², 15-CH³, 16-CH¹ (ou O). On le voit très bien dans le spectre V. Quand il y a de la vapeur d'eau, et particulièrement quand un nouveau tube de décharge est

employé pour la première fois, ce groupe est suivi par 17-OH et 18-OH² et quelquefois par 19-OH³ probablement, mais toujours très faible. Le second groupe d'hydrocarbures, ou groupe C², contient sept raies, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, qui comptent la raie de référence, 28-CO ou C² H¹, très forte et particulièrement utilisable. Ce groupe figure en I et II. Toutes les raies citées plus haut peuvent être vues sur les spectres obtenus par la méthode ordinaire de l'ampoule car on fait généralement une addition de CO ou CO² aux gaz ou vapeurs mis en expérience pour amollir la décharge. Les hydrocarbures proviennent de la cire ou de la graisse employées dans les joints de l'appareil.

Aussitôt que l'appareillage parut travailler d'une manière satisfaisante et que l'on eut obtenu suffisamment de spectres contenant des raies de référence, on introduisit du néon dans le tube de décharge. Les meilleurs résultats furent obtenus avec un mélange de néon et de CO, contenant environ 20 pour 100 de néon.

Les deux raies de premier ordre et les deux raies de second ordre dues au néon se placent bien toutes les quatre et sont utilisables pour les mesures sur le spectre obtenu. Les chiffres suivants sont extraits du travail original, et sont le résultat des mesures faites sur deux plaques différentes en employant six spectres.

PLAQUE I.

Premier ordre.		Second ordre.	
20,00	22,00	9,98	11,00
<u>19,95</u>	<u>22,01</u>	<u>10,02</u>	<u>10,99</u>
19,97	22,00 (5)	10,00	10,99 (5)

PLAQUE II.

Premier ordre.		Second ordre.	
20,00	21,90	10,01	11,06
10,98	22,10	9,98	10,98
20,00	22,03	9,98	11,01
<u>19,90</u>	<u>21,98</u>	—	—
19,97 (5)	22,00	<u>9,99</u>	<u>11,01</u>

La méthode de repérage de la position des raies alors en usage, combinée avec l'effet de halo tendait à diminuer les masses données par les raies très brillantes. Cela suffit pour permettre

la lecture de la raie intense 20 donnant une masse un peu trop faible. Les chiffres ci-dessus peuvent être adoptés comme preuve concluante que le néon est un mélange de deux isotopes de poids atomique 20,00 et 22,00 ($O = 16$) avec une précision d'environ 0,1 pour 100 près.

Les deux raies de premier ordre du néon sont montrées dans le spectre I, mais naturellement leur intensité relative ne doit pas être jugée d'une reproduction en photogravure. Sur les négatifs originaux, les intensités sont en bon accord avec le rapport $\frac{9}{1}$ qui doit exister nécessairement pour accepter le poids atomique 20,20.

Sur quelques-uns des spectres les plus nets obtenus avec le néon, il y a une indication distincte d'une raie correspondant à une masse 21. C'est une raie extrêmement faible et, au début, on pensait qu'elle indiquait un troisième isotope. On la considère actuellement comme due plus probablement à un hydrure anormal qui ne peut exister que pour du néon chargé électriquement.

Des spectres, indiquant que l'élément chlore était un mélange d'isotopes, furent obtenus la première fois en employant de l'acide chlorhydrique gazeux. Mais comme on pouvait objecter son action sur le mercure, on lui substitua le phosgène ($CO Cl^2$). Les spectres II, III et IV sont la reproduction d'une des plaques prises avec ce gaz. Le spectre I est reproduit pour la comparaison; il montre l'état du tube avant l'introduction des composés du chlore. On remarquera que le chlore est caractérisé par l'apparition de quatre raies très bien définies dans l'espace précédemment inoccupé à la droite de O^2 (32). La mesure montre que ces raies correspondent exactement aux masses 35, 36, 37 et 38. Sur le spectre II, pris avec un champ magnétique faible, on peut voir des raies faibles à 17,5 et 18,5. Elles apparaissent seulement quand on introduit du chlore et sont certainement des raies de second ordre correspondant à 35 et 37. Le chlore est donc un mélange d'isotopes et deux d'entre eux ont des masses 35 et 37. La preuve que Cl_{35} et Cl_{37} sont les principaux, sinon les seuls constituants, est donnée par les raies intenses 63 et 65 dues à $CO Cl_{35}$ et $CO Cl_{37}$. Les raies 36 et 38 ont été naturellement attribuées aux acides chlorhydriques correspondant à Cl_{35} et Cl_{37} . Il fut définitivement démontré que cette supposition était correcte un an plus tard quand on réussit à obtenir le spectre des rayons

de chlore chargés négativement. Sur le négatif produit de cette manière, on pouvait distinguer seulement les deux raies du chlore 35 et 37. La propriété de former des ions chargés négativement est une caractéristique purement chimique; que des isotopes du même élément diffèrent radicalement à ce point de vue n'est pas à supposer. Il est donc parfaitement certain que les raies 36 et 38 ne sont pas pour autant qu'on puisse s'en rendre compte dues aux isotopes du chlore.

Sur beaucoup de spectres obtenus avec les composés du chlore, une très faible raie se distingue en 39. Elle fut considérée comme due à un troisième isotope possible (qui serait alors un isobare du potassium). Aucune décision sur ce point n'a été obtenue avec les spectres négatifs, car ils sont restés trop faibles jusqu'à présent pour que la raie 39 soit visible, même si elle devait exister. Une comparaison soigneuse entre l'intensité de cette raie et celle des raies 35 et 37 sur un grand nombre de plaques révèle une certaine variabilité qui parlerait décidément contre l'idée qu'un troisième isotope soit présent. Une preuve plus décisive, toutefois, serait nécessaire pour éclaircir ce point.

Dans les résultats obtenus avec l'argon, le constituant principal de cet élément était évidemment celui correspondant à une raie très forte en 40 (spectre VI) reproduite dans les second et troisième ordres en 20 et 13,33 (spectre V). La raie de troisième ordre est fort bien placée pour la mesure et de celle-ci on déduit que la masse de l'atome simplement chargé est $40,00 \pm 02$. Au début on pensa que c'était le seul constituant, mais, plus tard, une raie voisine fut perçue en 36 que l'on trouva due à un isotope vrai. La présence d'environ 3 pour 100 de celui-ci est suffisante pour réduire le poids atomique moyen de 40 à 39,9.

Les expériences avec l'hydrogène et l'hélium donnent des résultats particulièrement intéressants. La détermination de masses qui, comme les leurs, sont si éloignées des raies de référence ordinaires offre des difficultés particulières. Mais, comme on peut prévoir que les raies se rapprochent des termes de la progression géométrique 1, 2, 4, 8, etc., dont les termes les plus élevés sont connus, on a pu adopter une méthode spéciale grâce à laquelle le rapport $\frac{2}{1}$ a pu être essayé avec assez d'exactitude.

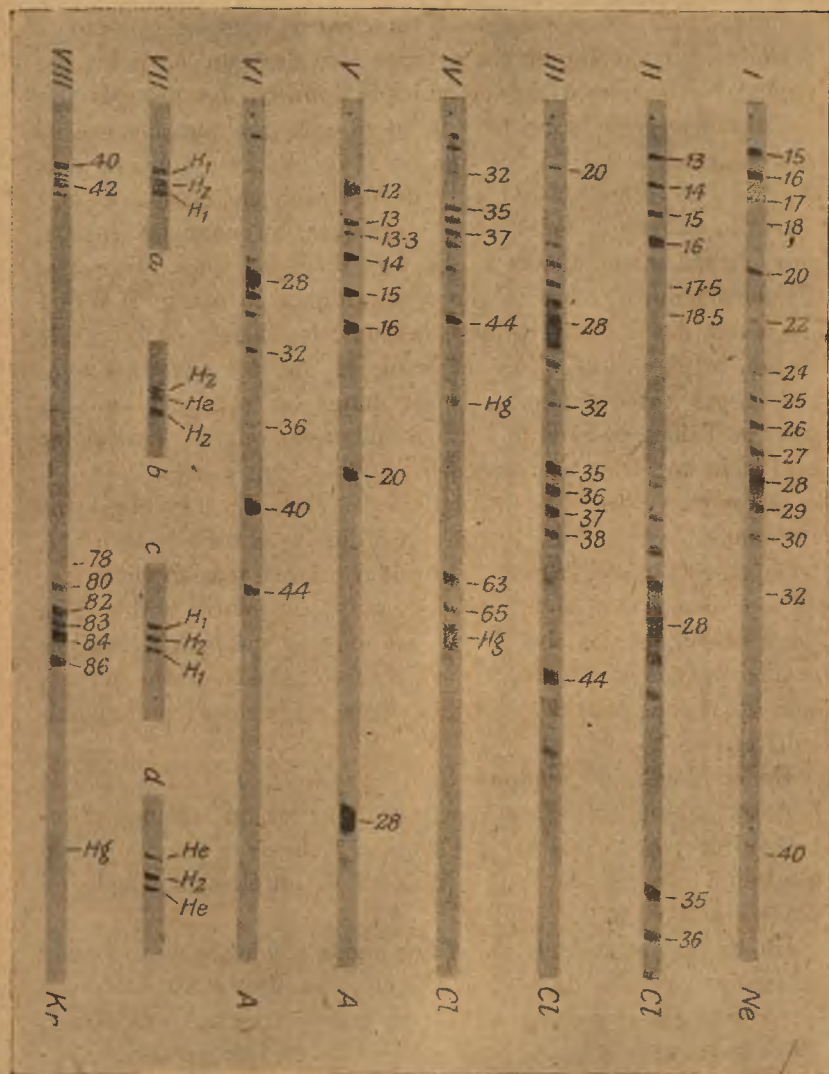
Deux batteries d'accumulateurs furent choisies de manière à

donner à très peu de chose près le même potentiel, environ 250 volts. Les potentiels furent ensuite ajustés exactement au moyen d'un accumulateur supplémentaire et d'un potentiomètre, l'égalité étant assurée au $\frac{1}{1000}$ à l'aide d'un instrument de zéro. Si les expositions sont faites avec de pareils potentiels électriques appliqués d'abord en parallèle puis en série, le champ magnétique restant constant, toutes les masses qui ont une relation $\frac{2}{1}$ exacte devront venir en coïncidence sur la plaque. De pareilles coïncidences ne peuvent être décelées sur le même spectre photographique; mais si d'abord on élève puis qu'on diminue un peu le potentiel, on obtiendra deux raies qui encadrent étroitement la troisième. Pour prendre un exemple, — en employant un gaz contenant de l'hydrogène et de l'hélium avec un courant constant de 0,2 ampère dans l'aimant trois expositions ont été faites avec des champs électriques de 250, 500 + 12, 500 — 12 volts respectivement. La raie de la molécule d'hydrogène fut symétriquement encadrée par une paire de raies atomiques (spectre VII, *a* et *c*) montrant, dans les limites des erreurs expérimentales, que la masse de la molécule est exactement le double de la masse de l'atome. Quand, après une augmentation convenable du champ magnétique, un procédé semblable fut employé avec la raie de l'hélium et celle de la molécule d'hydrogène, il n'y eut plus d'encadrement symétrique (spectre VII, *b*); il ne l'était pas non plus quand la molécule d'hydrogène fut encadrée entre deux raies d'hélium (*d*). Ces deux résultats montrent, d'une manière indubitable, que la masse de He est moindre que deux fois celle de H². De la même manière, He fut comparé à O⁺⁺ et à H³. Les valeurs obtenues par cette méthode peuvent être contrôlées de la manière ordinaire; en comparant He avec C⁺⁺ et H³ avec He, ces couples de raies étant suffisamment rapprochés pour cela. La Table suivante donne la série des valeurs obtenues sur les plaques les plus dignes de confiance.

Raies.	Méthode.	Masse	
		admise.	déduite.
He.....	{ Encadrement	O ⁺⁺ = 8	3,994-3,996
	{ Directe	C ⁺⁺ = 6	4,005-4,010
H ³	{ Encadrement	C ⁺⁺ = 6	3,025-3,027
	{ Directe	He = 4	3,021-3,030
H ²	Encadrement	He = 4	2,012-2,018

De ces chiffres on peut conclure sûrement que l'hydrogène est un élément simple et que son poids atomique déterminé avec

Pl. II.



tant de précision par les méthodes chimiques est la masse vraie de son atome, résultat conduisant à des considérations théoriques de la plus grande importance.

Le krypton est formé de six isotopes, ses raies de premier et second ordre sont bien visibles à droite et à gauche sur le spectre VIII. Le xénon a au moins cinq et peut-être sept constituants.

Le mercure est certainement un élément complexe, composé probablement de cinq ou six isotopes dont deux ont les poids 202 et 204; ses atomes à charge multiple donnent des groupes imparfaitement séparés qui sont indiqués dans quelques spectres ici reproduits. A cause du fait que ces trois éléments donnent tous des raies d'ordre élevé qui peuvent être aisément comparées aux raies de référence, leurs poids atomiques, en nombres entiers, sont certainement exacts à $\frac{1}{1000}$ près du poids total. Les autres éléments n'ont pas besoin d'être mentionnés en détail. Il suffira de savoir que l'azote, le bore, le fluor, le silicium, le brome, le soufre, le phosphore, l'iode et le nickel ont été examinés avec succès par cette méthode et ont donné les résultats indiqués dans la Table (p. 55 et 56). Le sélénium, le tellure, l'antimoine et l'étain ont été attaqués mais, jusqu'ici, sans succès.

Les rayons positifs de la plupart des éléments métalliques ne peuvent être obtenus par la méthode ordinaire au tube de décharge, puisque, en général, ils possèdent une très faible tension de vapeur et sont incapables de former des composés volatils stables. On peut, cependant, les obtenir par des moyens spéciaux : ainsi, les rayons anodiques, découverts par Gehrcke et Reichenheim en 1906, sont des rayons positifs de métaux engendrés par des anodes particulières.

En employant la méthode de la parabole, J.-J. Thomson et l'auteur ont pu démontrer que le lithium est un mélange d'isotopes 6 et 7 et le premier des deux chercheurs a prouvé que le glucinium est, suivant toute probabilité, un élément simple de poids atomique 9.

En employant comme source une anode composée d'une bande de platine couverte de sels métalliques, chauffée, et en analysant les rayons ainsi produits au moyen du spectrographe de masse, on a déterminé la composition des éléments, sodium, potassium, rubidium et cæsium, avec les résultats indiqués dans la Table (*fig. 8*).

Une très importante contribution à ce sujet a été faite au laboratoire Ryerson (Chicago), par A.-J. Dempster, qui développa,

en 1918, une méthode d'analyse originale et puissante, entièrement différente de la nôtre. Dans ses toutes récentes recherches, il emploie comme anode une disposition par laquelle le métal à examiner est, premièrement, vaporisé, et ensuite ionisé par le bombardement des électrons d'une cathode auxiliaire. Les ions produits s'accélèrent en tombant au travers d'un potentiel connu et les rayons positifs ainsi formés ont tous, ou sont supposés avoir, la même énergie. De pareils rayons peuvent être analysés au moyen d'un champ magnétique seul.

Cesont des rayons faibles d'un potentiel moindre que 2000 volts que l'on emploie. Ils sont déviés à 180° au moyen d'un grand aimant et mesurés électriquement. En comparant le courant d'ionisation tombant sur une fente fixée, pour différentes valeurs du potentiel accélérateur, tout en maintenant le champ magnétique constant, on obtient une série de maxima qui correspondent chacun à un poids atomique défini, présent dans le faisceau.

Par cette méthode, il a découvert en 1920, que le magnésium consiste en trois isotopes, 24, 25, 26 et, un peu plus tard, confirmé que la constitution du lithium est celle déjà mentionnée. Tout récemment, il a analysé le zinc et le calcium et conclu que le premier est formé de quatre isotopes, 64, 66, 68, 70, et le dernier de deux, 40 et 44. La présence de ce dernier ne s'accuse qu'en très petite proportion et a besoin d'une confirmation.

La Table suivante donne une liste complète des résultats obtenus jusqu'aujourd'hui. La précision des chiffres représentant les poids atomiques vrais varie énormément, mais, dans la majorité des cas, pour l'analyse au spectrographe de masse, le résultat est correct à 0,1 pour 100. Là où les rayons sont produits par d'autres méthodes, la précision n'est pas si élevée, par manque de raies de référence.

Éléments.	Nombres atomiques.	Poids atomiques.	Nombres minimum d'isotopes.	Masses des isotopes par ordre d'intensité.
H.....	1	1,008	1	1,008
He.....	2	4,00	1	4
Li.....	3	6,94	2	7,6
Be.....	4	9,1	1	9
B.....	5	10,9	2	11,10
C.....	6	12,00	1	12
N.....	7	14,01	1	14
O.....	8	16,00	1	16

Éléments.	Nombres atomiques.	Poids atomiques.	Nombres minimum d'isotopes.	Masses des isotopes par ordre d'intensité.
F.....	9	19,00	1	19
Ne.....	10	20,20	2	20, 22, (21)
Na.....	11	23,00	1	23
Mg.....	12	24,32	3	24, 25, 26
Si.....	14	28, 3	2	28, 29, (30)
P.....	15	31,04	1	31
S.....	16	32,06	1	32
Cl.....	17	35,46	2	35, 37, (39)
A.....	18	39,88	2	40, 36
K.....	19	39,10	2	39, 41
Ca.....	20	40,07	(2)	(40, 44)
Ni.....	28	58,68	2	58, 60
Zn.....	30	65,37	(4)	(64, 66, 68, 79)
As.....	33	74,96	1	75
Br.....	35	79,92	2	79, 81
Kr.....	36	82,92	6	84, 86, 82, 83, 80, 78
Rb.....	37	85,45	2	85, 87
I.....	53	126,92	1	127
X.....	54	130,2	5 (7)	{ 129, 132, 131, 134, 136, (188, 130?)
Cs.....	55	132,81	1	133
Hg.....	80	200,6	(6)	(197, 200), 202, 204

Le résultat de beaucoup le plus important de ces mesures est, qu'à l'exception de l'hydrogène, les poids des atomes de tous les éléments mesurés et, presque certainement de tous les éléments, sont des nombres entiers, dans les limites d'exactitude des expériences, quand ils sont exprimés dans l'échelle oxygène. Naturellement, l'erreur exprimée en fraction d'unité augmente avec le poids mesuré, mais pour les éléments les plus légers, la divergence avec la règle des nombres entiers est extrêmement petite.

Une discussion de cette remarquable généralisation excéderait le cadre de ce rapport. Il suffira de dire qu'il permet de rétablir l'hypothèse originale de Prout et prouve que les atomes de toute nature sont construits des mêmes briques standards : les atomes d'électricité positive et négative.

M. ASTON. — J'exprime tous mes remerciements au Conseil de l'Institut International de m'avoir invité à présenter ce Rapport.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. ASTON.

Je pense qu'il faut regarder le mot élément comme définitivement associé au nombre atomique de Moseley, c'est-à-dire à la charge nucléaire. Le mot aurait alors la même signification que celle qui lui a été appliquée pendant nombre d'années, et cette signification serait confirmée pour l'avenir. Les différents constituants du chlore seraient appelés isotopes du même élément si, comme l'a suggéré Sir W. Pope, les constituants isotopiques étaient eux-mêmes regardés comme des éléments différents. Il faudrait inventer un mot nouveau pour désigner les groupes d'isotopes et remplacer le mot élément employé jusqu'ici. On a admis une difficulté quant aux isotopes radioactifs parce que ceux-ci diffèrent dans leurs propriétés. Il y a évidemment une difficulté, quant aux isotopes radio-actifs qui diffèrent par des propriétés autres que la masse, mais on pourrait l'écarter par une nomenclature spéciale appliquée aux corps radioactifs, et à leur produits de désintégration. Cette nomenclature ne devrait pas contrarier celle qu'on applique ordinairement dans la chimie.

Les résultats de l'analyse par les rayons positifs prouvent, s'ils prouvent quelque chose, que les propriétés chimiques ne sont nullement associées directement à la masse, qu'elles sont, d'autre part, sous la dépendance de l'arrangement des électrons autour du noyau, c'est-à-dire de la charge de ces derniers, qui détermine le mouvement et le nombre de ces électrons. Ainsi, il a été montré que l'isotope dominant du calcium a aussi une masse 40, et cependant les propriétés chimiques de ces corps sont totalement différentes de celles de l'argon.

M. JAEGER. — Au point de vue pratique, je pense que la proposition de M. Aston de conserver le mot élément pour les mélanges des isotopes non radioactifs est parfaitement saine. Si l'on veut

maintenir la désignation classique des éléments en les regardant comme des substances qui se conduisent comme des substances homogènes et ne sont pas séparables par des moyens purement chimiques, il ne reste plus qu'à considérer tous les isotopes d'un élément réunis comme un seul élément, qui est en réalité un mélange de constituants à masse variable. Au point de vue plus général de la philosophie naturelle cependant cette notion d'élément ne peut pas être considérée comme parfaite et je ne vois pas d'autre moyen que de réserver le mot « élément » aux protons et aux électrons, et de considérer alors tous les autres comme des combinaisons.

M. URBAIN. — Nous nous trouvons devant trois définitions de l'élément :

1^o La définition ancienne d'après Lavoisier qui en fait le dernier terme de l'analyse. Elle repose sur les moyens analytiques dont on peut disposer; elle variera donc avec le temps.

2^o La définition des physiciens (et plus particulièrement de l'école principalement représentée ici). Elle identifie l'élément avec l'atome lui-même. La valeur de cette définition est liée à celle que nous accordons aux spéculations théoriques. Elle perdrait toute valeur si ces théories étaient abandonnées.

3^o On peut admettre une définition du genre de celle que propose Sir W. Pope. La notion d'élément serait liée à celle de la masse atomique. Mais une difficulté surgit, la substance à déterminer doit toujours être purifiée. Si la purification est imparfaite; la masse atomique s'en ressent.

Je pense qu'il faut chercher la définition la plus stable en la basant sur des propriétés ayant un caractère « élémentaire ».

On peut à cet égard avoir recours aux spectres, mais il y a une demi-douzaine de genres de spectres : d'étincelle, d'arc, de flamme, d'absorption, de phosphorescence, de renversement, spectres de Moseley et spectres d'Aston. S'il était démontré que les spectres sont rigoureusement atomiques, la chose serait simple, mais il n'en est pas ainsi. Par exemple, on observe dans l'arc au charbon le spectre moléculaire du cyanogène.

C'est toujours à la suite d'un phénomène de dissociation que le

spectre dit *élémentaire* apparaît, et seuls les composés endothermiques donnent, grâce à leur stabilité à la haute température des sources de lumière, des spectres moléculaires. On a admis que les spectres de Moseley sont strictement atomiques, mais le fait ne paraît pas absolument certain.

Les spectres d'Aston sont en même temps élémentaires et moléculaires. Le seul moyen de définir un spectre élémentaire est de faire une sélection dans les raies pour retenir seulement celles qui apparaissent, indépendamment de la nature des composés ou des mélanges introduits dans les sources. De telles raies élémentaires peuvent servir à définir l'élément car elles sont bien spécifiques.

Si l'on prend pour définir les éléments le nombre atomique, on définit, non des espèces, mais des groupes d'espèces.

M. Aston fait prédominer le nombre atomique mais il ne vise ainsi que les éléments non radioactifs; il faut une définition qui convienne à tous les éléments, radioactifs ou non.

Enfin il y a lieu d'autre part de vérifier, en particulier lors de mesures de masses atomiques par les méthodes ordinaires, si l'élément résiste à toute modification dans des essais de fractionnement.

M. PICCARD. — Pour se mettre d'accord il faut remonter à l'origine de la perturbation. A l'origine elle-même on appelle élément les corps qui ne peuvent pas être séparés par leurs propriétés physiques et qui ont même poids atomique et mêmes propriétés chimiques. Aujourd'hui ces propriétés se séparent et il faut choisir entre elles. Ce qui faisait auparavant l'élément, c'était l'indivisibilité chimique. Pour garder le mot élément il faut prendre pour base le nombre atomique. Si un même élément a des poids atomiques différents, nous avons pour les désigner le mot nouveau d'isotopes. La proposition de M. Aston est la meilleure; pourquoi ne considérerions-nous pas les isotopes du plomb comme formant une pléiade; c'est un mélange d'isotopes?

Pour définir les propriétés chimiques, comme le demande M. Urbain, nous avons le nombre atomique.

M. URBAIN. — Cela n'est pas suffisant.

M. J. PERRIN. — En ce qui regarde la nomenclature, je pense qu'on n'acceptera pas d'appeler « élément » un corps qu'on sait en définitive être un mélange. On dira par exemple (ce qui résume plusieurs des propositions qui viennent d'être faites) : Le groupe des chlores ou élément du nombre atomique 17 est formé au moins de deux éléments, le chlore 35 et le chlore 37, qui se trouvent associés en rapport, peut-être toujours le même (hypothèse de M. Aston) dans le chlore naturel.

En disant que le chlore 35 est un élément, on rappelle au point de vue expérimental (M. Urbain) l'impossibilité où nous sommes de le fractionner (même par la méthode des rayons positifs) et au point de vue atomique (Sir W. Pope) l'identité des atomes qui le constituent.

Quant au proton et à l'électron, dont M. Jaeger fait observer qu'ils sont rigoureusement parlant les seuls éléments indécomposables (aujourd'hui) on pourrait les appeler proto-éléments.

M. ARMSTRONG. — Je me rallie aux considérations émises par M. Urbain. Je pense que la définition de M. Aston choque la conception générale de l'élément et j'insiste pour qu'une terminologie nouvelle soit basée sur des propriétés bien définies et non pas sur des considérations hypothétiques. Pour être logique on devrait parler de lithiums, puisqu'il y a deux isotopes de lithium et de l'iode qui n'a pas d'isotopes, comme quand on parle des paraffines homologues. Il vaudrait peut-être mieux écarter tout à fait le terme élément, sauf pour le proton, puisque la table périodique, depuis sa découverte, nous a fait prévoir que les éléments sont essentiellement des composés. On pourrait remplacer le mot élément par un terme tel que « primary ». Qu'il me soit permis d'appeler l'attention sur le fait que certains physiciens font abus du terme atome, en l'appliquant à des cas où le terme exact pour le chimiste serait celui de molécule.

Sir W. POPE reconnaît que la question de la définition du terme élément est dogmatique, mais fait ressortir l'importance de la question pour l'enseignement de la chimie.

Il réproouve la tendance des physiciens à regarder la séparation des isotopes comme impossible et rappelle le cas du didyme qui

fut séparé après beaucoup d'efforts. Comme compromis, on pourrait admettre que les isotopes du chlore soient désignés comme un groupe de chlore α et β .

Sir W.-H. BRAGG rejette l'idée de toute définition nouvelle à un moment où l'évolution précipitée de la physique pourrait nécessiter sa modification après peu de temps.

M. ARRHÉNIUS. — Il y a deux modifications de l'hélium qu'on a prises d'abord pour des éléments différents; elles diffèrent par les orbites des électrons; dans l'orthohélium, les deux orbites sont dans le même plan; dans le parahélium les plans des orbites font entre eux un angle de 120° . D'après la définition de Dalton les deux modifications devraient être deux éléments différents. Elles ont aussi des spectres différents. Il y a pourtant évidence que les différentes orbites peuvent être calculées d'après la théorie de M. Bohr, en admettant un même nucléus et un même nombre d'électrons et à cause de cela nous regardons les deux héliums comme un seul élément. On pourrait peut-être trouver d'autres cas semblables.

Je m'associe à M. Aston comme physicien et comme chimiste, je trouve que sa proposition est pratique. Ne continuons-nous pas à nous servir du mètre dont la véritable mesure n'est pas égale à la fraction de la circonférence terrestre qui lui a servi de base ?

M SWARTS. — Cette discussion prend un caractère très spéculatif. M. Urbain nous demande de choisir des propriétés élémentaires. Il y a vingt ans nous n'aurions pas songé à prendre le nombre atomique pour base. Le vœu d'établir une définition qui soutienne l'épreuve du temps restera stérile. Prenons une propriété plus ou moins constante pour point de départ. Rallions-nous à la proposition de Sir W. Pope. La masse est une propriété mesurable. Appelons élément le corps qui a une masse constante. M. Piccard a oublié de définir les propriétés chimiques; le contrôle des propriétés chimiques n'existe pas en dehors des propriétés physiques. Le nombre atomique, c'est le nombre d'électrons externes que M. Aston nous propose de choisir.

M. Pope veut choisir le nombre de protons. Je me rallierais volontiers à cette proposition; mais avons-nous le droit de parler d'éléments quand il s'agit de corps radioactifs? Le radio-plomb quand nous l'observons n'existe déjà plus comme espèce définie.

MM. PICCARD et URBAIN. — La masse ne suffit pas à elle seule; il faut prendre au moins deux conditions : la masse et la charge.

M. SWARTS. — Il est bien entendu qu'il s'agit d'éléments de charge et de masse définies.

M. MOUREU :

M. Aston dans sa magnifique conférence a produit des faits positifs sur lesquels l'accord est certain. Il a aussi exprimé une opinion relative à la combinaison des protons, avec perte de masse pour former les atomes, qui peut prêter à discussion. Sur le phénomène fondamental de l'isotopie presque tout a été dit. Nous en sommes actuellement à chercher des définitions. Je me rallie à cet égard à l'opinion prudente de Sir Bragg. La physique est en pleine évolution et même en révolution. Il s'agit de ne pas avoir à défaire bientôt ce que nous aurions fait.

Je partage l'opinion déjà exprimée par M. Armstrong que le mot chlore pourrait servir à désigner la famille des chlores (comme nous avons celle des paraffines et des oléfines), éventuellement pour préciser les isotopes on dirait chlore 1, chlore 2.

Quant à la définition de l'élément, il serait sage de s'arrêter à une solution provisoire. On a proposé pour le définir, d'une part le nombre atomique, d'autre part la masse. D'après la discussion d'hier, il faut considérer chacune de ces conditions comme insuffisante, mais leur emploi simultané constituerait une définition suffisante de l'élément (à la fois isotope et isobare).

Je voudrais dire encore un mot sur l'atome. Sans remonter jusqu'aux prophéties des philosophes de l'antiquité, c'est à Dalton que nous devons cette notion que la chimie utilise depuis plus d'un siècle. C'est en la développant à la lumière de découvertes ultérieures que l'on a édifié cette magnifique théorie atomique qui a été peut-être l'instrument le plus fécond que la science ait produit. Dans l'élaboration de cette théorie les physi-

ciens ne nous ont pas beaucoup aidés ni encouragés; ils nous auraient plutôt découragés par leurs railleries si nous n'avions eu la foi. Aujourd'hui les physiciens nous montrent l'atome, ils nous le font voir, ils le comptent, ils le pèsent, en mesurent les dimensions et en suivent tous les mouvements.

Pourquoi faut-il que ce soit juste au moment où l'atome triomphe qu'il faut l'enterrer, car, étymologiquement parlant, il a perdu son sens, il renie son nom. C'est une contre-vérité. On peut se demander s'il faut conserver ce mot; les faits actuels paraissent suffisants pour qu'on puisse le supprimer.

Par quel mot remplacer le mot atome ? Étymologiquement, le mot molécule conviendrait bien, mais il a déjà une autre signification, qu'il importe de lui conserver. On pourrait aussi employer le terme corpuscule, ou supprimant l'a privatif le mot tome, ce dernier assez mal sonnant et ayant déjà une autre signification; mieux encore, pour employer la même désinence que électron et proton, le mot *tonon*.

Je m'aperçois que c'est une véritable oraison funèbre de l'atome que je viens de prononcer. Saluons l'atome, nous ne le reverrons plus que dans notre imagination, dans le souvenir d'un passé glorieux, dans l'évocation pieuse d'une erreur; d'une erreur soit, mais l'erreur la plus utile et la plus féconde qui fût jamais.

M. SODDY. — Je ne puis pas admettre qu'il y ait une analogie utile à tirer entre l'isotopie et la variation des propriétés physiques et chimiques dans une série homologue de paraffines. La séparation des termes d'une série homologue par une distillation fractionnée poussée à bout n'est pas analogue à la séparation des isotopes du mercure telle que l'ont pratiquée par exemple Bronsted et von Hevesy, comme M. Aston l'a fait ressortir. La difficulté de séparer et de distinguer, par des méthodes chimiques et physiques, les membres d'une série homologue ne peut être comparée à celle qui réside dans la séparation des isotopes, comme l'a bien dit M. Chavanne. La suggestion de M. Debiérne que des éléments de même charge nucléaire puissent se distinguer par une différence de leurs régions extérieures, c'est-à-dire que des éléments dissemblables puissent exister, caractérisés par la posses-

sion de noyaux atomiques identiques et de régions extérieures différentes qui se distinguent des isotopes à noyaux dissémbles et à régions extérieures identiques est très intéressante; mais jusqu'à présent elle n'a pas trouvé de preuve définie en sa faveur.

Les faits sont que pour chaque place dans la table périodique et pour chaque nombre atomique il n'existe qu'un seul type d'élément chimique, une sorte de Cl, une sorte de potassium, etc. tandis que si la structure supposée existait, il y aurait plus d'un type d'éléments occupant la même place dans la table périodique. L'existence d'éléments stellaires hypothétiques comme le *nébulium* et le *coronium* est, dans mon opinion, très douteuse. Il n'y a pas plus d'évidence en faveur du passage du système d'électrons d'un atome à une configuration nouvelle au cours du temps car des éléments nouvellement formés tels que l'uranium X et l'ionium ont des caractères chimiques que l'on ne peut distinguer de ceux du thorium, c'est-à-dire des éléments stables isotopes avec eux. Il y a peu d'analogie entre les difficultés de séparation, des terres rares et du fractionnement des isotopes; dans le cas des isotopes radioactifs on sait qu'ils ne sont pas homogènes et des méthodes délicates et assez puissantes pour déceler les moindres changements de composition après toutes les tentatives d'analyse chimique étaient utilisables. Cependant le mélange est demeuré inséparable. Pour les terres rares la difficulté n'est pas tant dans le fait de la séparation que dans celui de constater l'effet de chacun des efforts de séparation. La différence d'équivalent peut être utilisée, mais comme les poids atomiques sont toujours très semblables le procédé doit être répété un grand nombre de fois avant que l'effet puisse être assuré.

Répondant à une question du Professeur Urbain, M. Soddy dit que l'usage du spectre comme critérium peut conduire à de graves erreurs pour des mélanges de terres rares dont les composants présentent des spectres différents. C'est spécialement le cas pour les spectres de fluorescence quoique, sans aucun doute, le spectre donne un critérium plus sensible que l'équivalent chimique; il est incomparablement moins délicat que les méthodes radioactives; comme exemple, on peut considérer le cas du radium et du baryum. M^{me} Curie les a séparés avec facilité parce

que la radioactivité servait de critérium, mais en l'absence de celle-ci, la séparation aurait pu être aussi difficile que celle des terres rares, ou bien, dans le cas contraire, elle n'aurait réussi que grâce à la différence beaucoup plus grande de poids atomique plutôt qu'à toutes différences plus grandes des propriétés chimiques.

La question de la signification qu'il faut attacher pour l'avenir au mot élément est sans doute très difficile mais la difficulté est purement verbale; il n'y a point de différence d'opinion quant aux faits. Si l'on adoptait pour l'élément la définition proposée par le Président il serait encore nécessaire pour la tournure philosophique de regarder de tels éléments comme n'étant pas plus réellement homogènes qu'un rassemblement quelconque de pendules marquant la même heure mais ayant des mouvements différents.

Les possibilités de constitutions différentes dans le noyau de l'atome pourraient être presque infinies. Ce que Sir Pope a appelé chlore α et chlore β c'est ce que M. Aston dénomme chlore 35, chlore 37, ou vice versa. La seule différence d'opinion est de savoir s'il vaut la peine de changer la liste des choses appelées éléments aujourd'hui et d'en limiter l'usage à ceux de ces éléments qui n'ont encore été prouvés être des mélanges isotopes. Personnellement je préfère la définition de M. Aston qui est celle que j'ai employée jusqu'ici en parlant même des éléments radioactifs. Mais on peut accorder au Professeur Armstrong qu'un nom ne doit pas contenir une interprétation théorique douteuse. Il serait peut-être bon de substituer dans la définition d'Aston les propriétés physico-chimiques ou la place occupée dans la table périodique au nombre de Moseley. Personnellement, je n'accepte pourtant pas le proton comme constituant avec les électrons négatifs tous les noyaux d'atomes qui ont été construits. Nous connaissons le proton hypothétique très bien à la fois dans l'état gazeux et dans l'état liquide comme ion d' H^+ , mais l'invention d'un nom nouveau pour quelque chose qui nous est bien connu doit être rejetée.

M. URBAIN. — Quand on improvise et que l'on veut être bref on ne peut exprimer toute sa pensée; c'est je crois pour cette raison que j'ai été mis en cause par M. Soddy.

Je n'admets évidemment aucune différence entre la physique et la chimie au point de vue des méthodes, mais j'ai eu en vue la tournure d'esprit des physiciens et des chimistes, laquelle peut être différente par suite de leur fonction et de leur milieu.

Dans le fond nous sommes d'accord. La question n'est pas d'adopter un mot plutôt qu'un autre, mais bien qu'il n'y ait pas d'équivoque sur le sens de l'idée exprimée par le mot.

Ce qui inquiète le chimiste c'est que l'idée d'élément impliquait l'homogénéité; elle impliquerait avec la définition de Aston l'idée de groupe hétérogène. Je veux bien admettre la définition d'Aston mais alors l'élément n'est plus une espèce dans le cas des mélanges isotopiques. Le mot élément représente alors un groupe déterminé. Quand nous parlons chlore nous pensons au mélange naturel des 2 Cl de masses 35 et 37, si l'on obtenait artificiellement ou non des mélanges en proportion différente des deux espèces on risquerait en disant simplement chlore une certaine équivoque.

M. Aston a levé la difficulté en ce qui concerne chacun des deux isotopes du chlore en les désignant respectivement par leurs masses 35 et 37. Pour des mélanges quelconques, il faudra indiquer en outre la proportion où chacune des deux espèces coexistent.

M. BIILMANN. — Je me permettrai comme chimiste et spécialement comme organicien de dire quelques mots sur les problèmes qui nous occupent. Comme M. Soddy et d'autres, je ne partage pas l'opinion exprimée hier par M. Moureu. Il me paraît actuellement inutile et peu correct d'admettre une analogie entre l'isotopie et l'homologie. Nous avons bien des données sur la composition mais nous n'en avons pas sur la structure, c'est-à-dire sur la constitution corpusculaire du noyau atomique. L'homologie par contre est un phénomène bien défini au point de vue du changement de constitution qui accompagne le changement de masses. Quant à la chimie organique elle peut, à mon avis, contribuer au progrès de la chimie interne de l'atome par le fait qu'elle a démontré qu'il est possible à la pensée humaine de pénétrer la constitution de corpuscules invisibles.

M. MOUREU. — Entre le point de vue de M. Soddy et de M. Biil-

mann d'une part et celui de M. Armstrong et de moi-même de l'autre, il ne me paraît pas y avoir de véritable différence. C'est surtout une question de mots et je suis bien certain qu'une conversation de quelques minutes, comme vient de me le proposer M. Biilmann, suffira pour établir que nous sommes d'accord sur le fond, et c'est l'essentiel.

M. SWARTS. — Je serai bref et ferai une proposition conciliatrice. Nous avons en français les termes éléments et corps simples qui ont eu d'abord un sens distinct et sont devenus plus tard synonymes. Historiquement les éléments sont les matériaux avec lesquels sont faits les corps composés; on pourrait maintenir cette signification et réserver d'autre part le terme de corps simples pour désigner les isotopes individuels.

M. DEBIERNE. — A propos de ma suggestion d'hier et des remarques de M. Soddy, je me déclare d'accord avec lui.

Les suggestions que j'ai faites visent simplement des possibilités.

Je me joins à M. Soddy pour constater qu'il est curieux que dans les espèces fournies par la nature il n'y a qu'une espèce de configuration par numéro d'ordre. Il s'agit évidemment d'une propriété fondamentale qui s'applique aux éléments que nous connaissons actuellement. On peut aussi, dans le domaine créé par les travaux de ces dernières années, envisager d'autres possibilités; en particulier l'existence de noyaux isolés neutres, sans anneau extérieur. Ces éléments hypothétiques auraient un volume atomique extraordinairement petit et des propriétés très particulières. Cette possibilité a d'ailleurs été envisagée déjà de différents côtés.

M. ARMSTRONG fait ressortir la nécessité d'employer le mot « élément » dans son sens strictement originel.

M. ASTON. — La différence entre les poids vrais des atomes dans l'échelle de l'oxygène et les nombres entiers n'a pas été décelée dans tous les cas, sauf dans celui de l'atome d'hydrogène qui, quand il est chargé positivement, est identique à l'atome

d'électricité positive lui-même, le proton. Le poids de l'hydrogène peut être pris alors approximativement égal à 1,007. Dans la théorie électrique de la matière les atomes neutres d'hélium contiennent le même nombre de protons et d'électrons que 4 atomes neutres d'hydrogène; cependant le poids relatif de l'hélium n'est pas 4 fois 1,007 mais 4,000. Cette perte de poids est attribuée à l'accolement étroit de 2 électrons et de 4 protons formant le noyau de l'atome d'hélium.

Et si nous supposons l'effet moyen d'accolement approximativement le même pour tous les éléments de poids atomiques plus élevés, on voit que l'exception dans le cas de l'hydrogène s'explique par le fait que, de tous les éléments, c'est le seul qui ne contienne aucun électron dans son noyau.

La signification de ce poids fractionnel de l'hydrogène dans la physique cosmique est profonde, car si nous regardons l'élément comme transformé en d'autres éléments la perte de poids peut être accompagnée d'après la théorie d'Einstein d'une libération d'énergie. Pour des quantités notables d'hydrogène transformées, l'énergie est prodigieusement grande, et Eddington a établi que si $\frac{1}{10}$ de l'hydrogène du soleil était transformé en hélium l'énergie libérée serait suffisante pour maintenir la radiation solaire actuelle pendant 1 milliard d'années; M. Perrin a également indiqué cette hypothèse pour l'explication de l'énergie solaire.

M. PICCARD. — Mettons au point la discussion. Si nous avons des protons séparés et des électrons et que nous les réunissons, tout dépendra du mode de groupement et la variation d'énergie pourra être positive ou négative.

Pour le groupement $\begin{array}{cc} + & - \\ - & + \end{array}$ par exemple l'énergie $\begin{array}{c} + \\ + \end{array}$ diminue et le système est plus léger.

Pour le groupement $\begin{array}{cc} + & + \\ + & + \end{array}$ — le système devient plus lourd et l'énergie augmente.

M. JEAN PERRIN. — M. Piccard vient d'expliquer très claire-

ment comment même, en ne tenant compte que de l'énergie électrostatique et en admettant la loi de Coulomb, on peut imaginer un groupement de 4 protons et 2 électrons qui renferment moins d'énergie et par conséquent pèse moins que les mêmes protons et électrons infiniment éloignés les uns des autres. Bien entendu cela ne suffit pas à démontrer que le noyau d'hélium est réellement fait avec 4 protons et 2 électrons. M. Aston a bien voulu rappeler que j'ai pu expliquer dans cette hypothèse l'origine de la chaleur solaire, et comme on trouve ainsi pour la première fois l'ordre de grandeur nécessaire, il me semble qu'il y a une assez forte présomption dans ce sens.

Dans le même ordre d'idées, il serait peu vraisemblable qu'au delà de l'hélium il n'y eût plus du tout de perte de masse, dans l'agrégation de protons et électrons en noyaux de plus en plus lourds. De fait, le poids atomique de l'iode qui n'a pas d'isotope (Aston) a été déterminé avec un soin extrême et paraît être seulement 126,9 au lieu de 127.

Il sera bien intéressant d'avoir avec précision les poids atomiques des éléments lourds. Comme dans leur état naturel ce sont toujours des mélanges d'isotopes, nous ne pouvons compter pour cela que sur les déterminations du genre de celle de M. Aston.

AU SUJET
DE LA
SÉPARATION DES ISOTOPES

PAR MM. JEAN PERRIN ET GEORGES URBAIN.

M. le Professeur Ph.-A. Guye avait bien voulu se charger de faire un rapport sur cette question; son état de santé ne le lui a malheureusement pas permis. Nous n'avons malheureusement pas eu connaissance de ses idées sur la question.

I. — STRUCTURE DE L'ATOME. — ISOTOPES.

Pour discuter la possibilité de séparer des isotopes, on gardera présente à l'esprit la structure probable de l'atome : autour d'un lourd noyau positif quasi ponctuel où est rassemblée presque toute la masse de l'atome, et à des distances relativement immenses, gravite un essaim d'électrons négatifs, identiques pour tous les atomes, et en nombre égal au numéro d'ordre de l'atome, depuis 1 pour l'hydrogène jusqu'à 92 pour l'uranium. Le noyau de l'hydrogène, appelé *nucléon* ou *proton*, est l'électron positif, de charge égale à celle de l'électron négatif, mais presque 2000 fois plus lourd. Le noyau de tout autre atome est un groupement dense de nucléons et d'électrons négatifs (ceux-ci en plus petit nombre). Le poids atomique, sensiblement entier, vaut donc autant d'unités qu'il y a de nucléons dans le noyau, et la charge nucléaire, égale à l'excès des électrons positifs sur les électrons négatifs du noyau, est égale et de signe contraire à celle de l'essaim négatif qui gravite autour de ce noyau.

On admet que cette charge nucléaire détermine non seulement le nombre des électrons de l'essaim négatif, mais aussi le régime

de circulation et tous les caractères de cet essaim. Si donc deux noyaux, quant au reste différents, ont la même charge, ils s'entoureront d'essaims négatifs identiques; ce sont de tels atomes, auxquels il faut donner un même « numéro d'ordre », qui sont appelés *isotopes*. Par leur construction même, ils ont mêmes propriétés électromagnétiques.

En particulier, ils possèdent les mêmes états stationnaires non rayonnants. Leurs *spectres* (rayons X caractéristiques compris) seront donc identiques, puisque l'émission correspondant à chaque raie accompagne le passage d'un état stationnaire à un autre état stationnaire.

Propriétés chimiques.

La possibilité d'attractions, ou de liaisons, entre atomes, doit être surtout déterminée par les électrons périphériques de l'essaim, deux atomes chimiquement analogues devant avoir sensiblement même structure périphérique. Les électrons plus profonds interviendront sans doute en seconde approximation, d'où les différences entre composés correspondants d'éléments analogues. Mais si les essaims négatifs sont identiques jusque dans leurs couches les plus profondes, ce qui est le cas des isotopes, il semble que toutes les actions sur un autre atome, c'est-à-dire toutes les propriétés chimiques, doivent devenir identiques.

Quand plusieurs atomes se combinent, la molécule résultante est un système où gravitent plusieurs noyaux avec leurs électrons (dont certains peuvent être devenus mixtes), chaque atome constituant restant en gros reconnaissable. Deux molécules peuvent être appelées *isotopiques* lorsqu'elles diffèrent seulement en ce que certains atomes de l'une sont remplacés dans l'autre par des atomes isotopes. Par exemple, les molécules $\text{ClO}_3\overset{35}{\text{K}}$ ou $\overset{37}{\text{Cl}}\overset{39}{\text{O}}_3\overset{41}{\text{K}}$ sont des molécules isotopiques de la même espèce chimique ClO_3K . Ces molécules isotopiques, dont on calcule aisément le nombre pour chaque espèce chimique ⁽¹⁾, auront des propriétés bien voisines, sinon identiques.

Les propriétés qui se rattachent à la *cohésion*, telles que ten-

(1) MULLIKEN et HARKINS, *Amer. chem. Soc.*, t. 44, 1922, p. 56.

sions de vapeur ou solubilités, propriétés qui jouent un rôle capital dans la séparation des espèces chimiques, doivent être les mêmes si elles sont d'origine électromagnétique pour des atomes isotopes, ainsi que pour des molécules isotopiques. Pas plus que les propriétés chimiques, la cohésion ne permettra de séparer deux isotopes.

Plus généralement, il semble que tout moyen qui, à l'échelle moléculaire, se résout en actions électromagnétiques, doive être impuissant à séparer deux isotopes.

En fait, pourtant, il est probable que, même pour ce groupe de moyens, l'inefficacité n'est pas absolue, parce que l'identité électromagnétique d'atomes isotopes (et plus encore de molécules isotopiques) ne peut pas être absolue.

Entraînement du noyau.

D'abord, la masse totale des électrons de l'essaim négatif, bien inférieure au millième de la masse du noyau, n'est pourtant pas nulle, et ce noyau ne se confond pas avec le centre d'inertie de l'atome, autour duquel il doit donc graviter, comme fait le Soleil autour du centre d'inertie du système solaire. C'est ainsi que Bohr a calculé, comme on sait, avec une précision du millionième, les fréquences de certaines raies de l'hélium à partir de celles de l'hydrogène.

Or cet entraînement sera différent pour des noyaux isotopes, s'ils ont des masses différentes. Les états stationnaires ne peuvent donc être rigoureusement les mêmes pour deux atomes isotopes de masses différentes. Et c'est peut-être ce qui explique ⁽¹⁾ les différences, de l'ordre du centième d'angström, que Aronberg ⁽²⁾, puis Merton ⁽³⁾, ont trouvées entre les raies du plomb de la thorianite, et celles du plomb de la carnotite, c'est-à-dire entre les plombs isotopes à poids atomiques différents (206 à 208) issus de l'uranium et du thorium.

⁽¹⁾ La théorie précise n'est faite que pour l'hydrogène, et pour l'hélium privé d'un électron par ionisation.

⁽²⁾ *Astrophys. Journ.*, 1918.

⁽³⁾ *Proc. Roy. Soc.*, 1920.

Ce phénomène s'amplifie beaucoup pour deux molécules isotopiques, en ce qui regarde les fréquences de rotation de la molécule conçue comme tournant d'une pièce autour de son centre de gravité. C'est ce qu'on observe dans le spectre d'absorption infrarouge des molécules d'acide chlorhydrique. Ce spectre se calcule, par extension de la théorie de Bohr ⁽¹⁾ en considérant la rotation de H et de Cl autour de leur centre commun de gravité. Mais les fréquences diffèrent franchement pour HCl_{35} et HCl_{37} (la rotation intéressant ici deux masses comparables H et Cl, au lieu que l'électron est beaucoup plus léger par rapport au noyau). Le spectre d'absorption de l'acide chlorhydrique doit donc, si ce dernier est un mélange de ces deux molécules isotopiques, se composer de doublets de largeur calculable (quelques angströms) et c'est précisément ce qu'on observe.

Possibilité de spectres très différents.

D'autre part, une source possible de différences tient dans ce que les noyaux, qui ont une structure, ne peuvent être rigoureusement assimilés à des points géométriques, ni exercer des forces rigoureusement centrales. Et c'est peut-être ce qui explique la singularité suivante, qui ne paraît pas avoir été signalée :

Singularité qui consiste en ce que dans certaines circonstances il semble pouvoir exister pour deux isotopes, non pas seulement de faibles différences entre des spectres très analogues, mais des systèmes de raies profondément différents.

Nous ne voyons pas comment comprendre autrement l'existence, pour les « nébuliums » (Fabry et Buisson) de poids atomique 2 et 3, de raies intenses qui ne sont voisines d'aucune des raies de l'hydrogène, de l'hélium, ou du lithium. Car le noyau d'un nébulium de poids atomique 3, contenant donc 3 nucléons, ne peut qu'être isotope du lithium (s'il ne contient pas d'électron négatif) ou de l'hélium (s'il en contient un) ou de l'hydrogène (s'il en contient deux, ce qui est le maximum puisque le noyau doit être positif). De même un nébulium de poids atomique 2 ne pourrait qu'être isotope ou de l'hélium ou de l'hydrogène.

(1) Loomis, *Astrophys. Journ.*, 1920.

Il faudrait donc supposer qu'à charge nucléaire égale la recherche de la suite des états stationnaires de l'atome peut comporter deux solutions, ou plus probablement que tel ou tel groupe de passages entre les états stationnaires (c'est-à-dire tel ou tel groupe de raies) peut se trouver empêché quand la nature du noyau change.

Toutefois, comme à part cet exemple des nébuliums (encore mal connus), les isotopes ont toujours des spectres presque identiques, la possibilité de spectres franchement différents ne sera sans doute admise qu'avec réserve.

Isotopes isomères.

Revenant aux différences faibles mais certaines qui sont dues à l'entraînement du noyau, nous observerons que même ces faibles différences disparaîtraient si les isotopes, qui ont déjà même charge nucléaire, avaient aussi même masse, c'est-à-dire devenaient « isomères ». Tel est le cas pour les deux éléments radioactifs ionium et uranium Y qui ont même numéro d'ordre et même poids atomique. Leurs noyaux qui ont ainsi même charge et même masse sont cependant très différents puisque pour l'ionium la vie atomique moyenne est 150 000 ans et qu'elle est seulement deux jours pour l'uranium Y. En sorte que l'ionium subsiste bientôt seul dans le mélange, par séparation automatique.

Nous n'apercevons aucun moyen d'effectuer de telles séparations et pouvons seulement discuter la séparation d'isotopes non isomères.

C'est donc uniquement la différence d'inertie des noyaux isotopes qui permet, actuellement, d'espérer leur séparation.

II. — SÉPARATION PAR DÉVIATION ÉLECTROMAGNÉTIQUE.

Il est d'abord évident que les expériences mêmes de J.-J. Thomson et de Aston sur les rayons positifs réalisent une séparation complète. Si en effet la petite surface où viennent converger seulement des molécules d'acide chlorhydrique léger HCl_3 forme l'ouverture d'une sorte de « piège » (par exemple l'ouverture d'un tube refroidi par l'air liquide), il entrera dans ce piège

uniquement de l'acide léger; un autre piège pouvant capter l'acide « lourd ». Le calcul que fait Aston de ce qu'on peut espérer dans cette voie n'est pas très encourageant. Peut-être obtiendrait-on un milligramme par semaine, en utilisant sans interruption le passage de quelques milliampères dans le gaz raréfié que traverse la décharge. Ce n'est pas négligeable, et il n'est pas au reste hors de proportion avec les moyens que l'on accorde par exemple à un effort industriel que d'utiliser, disons pendant un mois, une centaine d'appareils séparateurs de ce genre, ce qui donnerait quelques grammes de chacun des deux chlores.

Nous voudrions observer que, sans avoir besoin d'attendre la séparation de masses permettant les dosages chimiques ordinaires, on pourrait contrôler de la manière suivante la séparation. Ayant fait fonctionner l'appareil séparateur pendant un temps de l'ordre d'une journée, on y ferait un vide parfait; puis, simplement en ouvrant ou fermant par des robinets certaines communications, on laisserait entrer, dans la région où se fait la décharge, seulement l'acide emmagasiné dans l'un des pièges, qui serait en quantité suffisante pour emplir à la faible pression nécessaire l'ampoule où se produisent les rayons positifs. Il serait alors facile et déjà très démonstratif de s'assurer que les nouveaux rayons positifs ne donnent plus que l'une des deux raies caractéristiques de l'acide ordinaire.

Centrifugation.

Quand un mélange gazeux est en équilibre sous l'action de la pesanteur, on sait que chaque composant se raréfie exponentiellement, en fonction de la hauteur et du poids, moléculaire du composant. Sous la seule influence de la pesanteur (Lindemann et Aston, *Phil. Mag.*, 1919) un mélange de gaz isotopes cessera donc d'avoir une composition uniforme. Par exemple, le poids moléculaire du néon qui est 20,2 au niveau de la mer serait seulement 20,16 à une altitude de 30^{km}, et à une altitude suffisante le néon léger 20 subsisterait pratiquement seul.

Difficilement applicable sous cette forme, ce genre de séparation deviendrait praticable si la force gravitationnelle devenait 10000 ou 100000 fois plus grande et c'est en somme ce que per-

met la centrifugation. Ici l'intensité d'inertie, qui remplace l'intensité de la pesanteur, croît avec la distance à l'axe, mais le calcul reste facile ⁽¹⁾ et donne, en désignant par ρ et v la densité et la vitesse à la périphérie, et par ρ_0 la densité sur l'axe de rotation:

$$\rho = \rho_0 e^{-Mv^2/4RT}$$

(en supposant qu'on tourne assez longtemps pour que la répartition d'équilibre se réalise!).

On trouve ainsi qu'une vitesse périphérique de 800 m/sec (réalisable) donnerait même séparation pour le néon qu'une élévation de 30^{km} dans l'atmosphère.

En solution, une théorie semblable peut s'appliquer. Joly et Poole⁽²⁾ ont essayé dans ce sens, à vrai dire sans succès, de séparer les isotopes du plomb par centrifugation de plomb liquide.

Nous croyons devoir observer que les auteurs de cette intéressante tentative paraissent ne pas avoir songé à la grandeur du temps qui se trouve nécessaire pour obtenir la répartition d'équilibre. Or, en raison de leur faible diamètre, les molécules que tire la force d'inertie se déplacent dans le liquide avec une grande lenteur, vérifiant sensiblement la loi de Stokes relative à la chute d'une bille dans un fluide ⁽³⁾. Un calcul approché montre aussitôt que, avec la machine centrifuge utilisée par MM. Joly et Poole, la durée de centrifugation nécessaire à l'établissement de la répartition d'équilibre serait de l'ordre de *cent jours*; or en fait la centrifugation ne durait qu'une heure : l'expérience est donc à refaire. Elle exigera une meilleure machine centrifuge; il nous semblerait inutile de tenter la séparation, même pour le mercure plus facile à traiter que le plomb, si l'on ne disposait pas d'une machine donnant une vitesse périphérique de l'ordre du kilomètre par seconde, auquel cas la durée nécessaire pourrait s'abaisser à moins d'un jour. Pour une telle vitesse, l'isotope le plus lourd du mercure serait à peu près 2 fois plus concentré à la périphérie que près de l'axe de rotation. Comme

⁽¹⁾ ASTON, *Isotopes*, p. 132.

⁽²⁾ *Phil. Mag.*, t. 39, p. 372, 1920; et POOLE, *Phil. Mag.*, t. 41, 1921, p. 818.

⁽³⁾ Sur la légitimité d'application de la loi de Stokes aux molécules. Voir par exemple, J. PERRIN, *Les Atomes*, n° 77.

on le voit aisément en observant que des atomes de masse 204, entourés d'atomes qui leur sont identiques en volume, mais qui ont seulement la masse 200, doivent se répartir comme des atomes de masse 4 dans le vide (c'est la forme que prend ici le principe d'Archimède).

Il ne paraît pas impossible de réaliser une pareille machine centrifuge.

Possibilité d'une séparation photochimique.

Nous avons rappelé qu'une différence entre les masses nucléaires de deux atomes entraîne de faibles différences entre leurs spectres d'émission (ou d'absorption). Merton et Hartley (*Nature*, 1920) se sont demandé si cette propriété ne permettrait pas une séparation photochimique. Par exemple, la lumière qui détermine la combinaison du chlore avec l'hydrogène, et qui doit appartenir au spectre d'absorption du chlore, ne serait pas tout à fait la même pour les trois sortes de molécules isotopiques (35,35), (35,37) et (37,37) dont est formé le chlore naturel. Comme ces trois chlores doivent se trouver mélangés dans ce chlore naturel proportionnellement à 6, 3, 1, on trouve aisément qu'un écran de chlore naturel qui abaisserait au millième l'intensité de la lumière absorbée par le chlore lourd (37,37) rendrait plus qu'un milliard de fois plus faible chacune des lumières absorbées par les deux autres chlores. Si donc de la lumière ainsi filtrée pénètre dans un mélange d'hydrogène et de chlore, elle ne pourra plus agir que sur le chlore lourd, et l'acide chlorhydrique formé sera uniquement de la variété lourde.

L'idée est très ingénieuse et trouvera peut-être une application, mais Merton et Hartley remarquent eux-mêmes qu'on ne sait pas encore du tout prévoir les différences entre spectres de molécules isotopiques, et qu'en tout cas la méthode échouera quand les déplacements de raies seront inférieurs aux largeurs que possèdent ces raies par suite de l'agitation moléculaire ou de l'influence de la pression. En fait, pour le chlore, aucune séparation n'a pu être obtenue (*Phil. Mag.*, mars 1922).

III. — DIFFÉRENCES D'AGITATION MOLÉCULAIRE.

Des molécules isotopiques, où sont engagés des atomes de masse différente, devant toujours posséder l'énergie moyenne d'agitation fixée par la température, auront donc des vitesses moyennes différentes et en raison inverse de la racine carrée de leurs masses. Par exemple l'acide chlorhydrique léger s'agitiera plus rapidement que le lourd, et les vitesses moyennes de leurs molécules seront dans le rapport de $\sqrt{38}$ à $\sqrt{36}$.

Toutes les méthodes ou possibilités de séparation dont il nous reste à parler sont fondées sur cette inégalité des vitesses d'agitation de molécules isotopiques inégalement lourdes.

Vitesses de réaction.

Par exemple, J.-J. Thomson a suggéré qu'on obtiendrait peut-être, grâce à cette inégalité, d'inégales vitesses de réaction permettant la séparation fractionnée (*Proc. Roy. Soc.*, mai 1921). Les molécules plus légères subiront en effet des chocs plus fréquents; en particulier elles heurteront plus fréquemment les molécules avec lesquelles elles peuvent réagir : il semble donc qu'elles disparaîtront plus vite, la vitesse de toute réaction étant donc plus grande pour la molécule isotopique plus légère. Cela de façon qui peut se calculer, le résultat du calcul étant qu'on peut espérer une séparation appréciable sans effort trop grand.

Toutefois une incertitude nous paraît subsister : une molécule plus rapide subit évidemment des chocs plus fréquents; mais la durée de chaque choc se trouve modifiée du même coup; le temps pendant lequel les deux molécules capables de réagir se trouvent en présence est donc modifié (et probablement diminué); la probabilité pour que la rencontre soit efficace est donc changée (et probablement diminuée). Bref, il se peut qu'il y ait compensation approchée. Même en ce cas, l'expérience aurait l'intérêt de fournir une donnée sur les propriétés du choc moléculaire. Et, si l'on réussit par ailleurs à séparer deux isotopes, il sera très intéressant, à ce point de vue, de comparer leurs constantes de vitesse vis-à-vis d'une même réaction.

Possibilité de séparation par diffusion.

Plusieurs savants ont proposé de séparer des corps isotopiques en utilisant l'inégalité probable de leurs vitesses de diffusion dans un gaz ou dans un solvant. Diffusion de proche en proche au travers d'un fluide, qu'il ne faut pas confondre avec l'effusion dans le vide, que nous discuterons ensuite.

En ce qui regarde cette diffusion au sein d'un fluide, nous devons rappeler que sa théorie est compliquée et encore incertaine. Et nous ne pouvons nous empêcher de penser à l'échec des prévisions qu'on avait formulées il y a quelques années sur le poids moléculaire de l'émanation du radium, en se fondant sur la diffusion de ce gaz. Tous les auteurs étaient d'accord pour prévoir, d'après cette diffusion, le poids moléculaire 100, alors que le chiffre réel est 222, comme on l'a su depuis. Réciproquement il nous paraît donc imprudent de compter beaucoup sur la connaissance du poids moléculaire pour prévoir quantitativement la vitesse de diffusion. Nous ne voulons pas dire que la séparation des isotopes ne peut pas être obtenue par diffusion, mais nous ne savons pas si elle peut l'être.

Effusion.

Il n'en va pas de même si l'on considère l'effusion d'un gaz dans le vide au travers d'une petite ouverture, assez petite pour être de l'ordre du libre parcours moléculaire moyen à la pression du gaz qui effuse. C'est alors un fait bien connu que chaque constituant du mélange gazeux effuse par l'ouverture comme s'il était seul, avec un débit proportionnel à la vitesse moyenne de ses molécules, c'est-à-dire inversement proportionnel à la racine carrée de leur poids. Cette proposition, immédiate en théorie cinétique, a d'ailleurs été vérifiée par des expériences rigoureuses indépendamment de toute hypothèse, et même avec des orifices déjà franchement plus larges que le libre parcours moléculaire. Par exemple, une vérification particulièrement démonstrative a été donnée par M. Debierne (*Ann. de Phys.*, 1914) qui alors s'est trouvé en droit d'utiliser ce phénomène pour déterminer le poids

moléculaire de l'émanation (trouvant ainsi le nombre très approché 216).

La théorie indique, et l'expérience vérifie, une loi de même sorte pour ce qu'on appelle (assez improprement) la « diffusion moléculaire », qui consiste dans le passage d'un gaz raréfié au travers de canaux capillaires assez étroits pour que les molécules qui s'y engagent, tout en heurtant fréquemment la paroi, se rencontrent rarement les unes les autres. Le débit est alors, comme pour un orifice étroit en mince paroi, inversement proportionnel à la racine carrée du poids moléculaire (Knudsen, *Ann. der Phys.*, 1908).

Par effusion ou par diffusion moléculaire, on pourra donc fractionner efficacement un mélange de molécules isotopiques. De l'acide chlorhydrique par exemple, mélange de deux sortes de molécules ayant les poids 36 et 38 se laissera fractionner par effusion au travers d'une petite ouverture; les vitesses d'effusion de ces deux constituants seront entre elles à chaque instant comme $x\sqrt{38}$ et $(1-x)\sqrt{36}$ en désignant par x la proportion de constituant léger dans une molécule-gramme du mélange.

On comprend ainsi que dans un fractionnement méthodique les têtes de fractionnement deviendront de plus en plus riches et les queues de fractionnement de plus en plus pauvres en constituant léger. Le calcul précis n'est pas difficile, et laisse espérer la séparation au prix d'un effort qui ne semble pas devoir être démesuré, et qu'on peut comparer à celui qui permet de séparer deux « terres rares ».

En ce qui regarde les essais déjà tentés dans cette voie, on doit citer d'abord le remarquable fractionnement du néon que Aston effectua dès 1913, par diffusion moléculaire à basse pression au travers de tubes de porcelaine poreuse. Ce fractionnement, très laborieux, permit d'obtenir des fractions ayant les poids moléculaires 20,15 et 20,28 à partir d'un néon très pur 20,19. (C'est postérieurement à cet essai que le spectrographe à rayons positifs a démontré la présence des isotopes 20 et 22.)

Un fractionnement par effusion proprement dite a, d'autre part, été réalisé récemment par Brönsted et Hevesy sur la vapeur de mercure (*Phil. Mag.*, janvier 1922). Dans un appareil préalablement vidé d'air, un courant de vapeur de mercure (obtenu par

évaporation de mercure liquide chauffé vers 100°) passait au contact d'une feuille de platine percée d'un millier de petits trous, au delà de laquelle le mercure effusé se condense dans un tube refroidi. Il suffit d'une seule opération de cette sorte pour que la densité du mercure ainsi effusé ne vaille plus que 0,999987 si la densité du mercure primitif est 1. Les opérateurs répondent de 2 millièmes dans leurs mesures de densité; néanmoins on trouvera sans doute encore bien faible la variation de 13 millièmes observée.

Séparation par évaporation.

Nous arrivons enfin à une méthode dans laquelle on peut voir, ainsi que nous allons l'expliquer, une variété particulièrement efficace de fractionnement par effusion, et qui jusqu'à ce jour est celle qui a donné le plus de résultats.

Considérons un liquide formé par un mélange de molécules isotopiques. Il est à présumer, comme nous l'avons dit, que les forces de cohésion ne les différencient pas appréciablement, en sorte que le travail nécessaire pour traverser la surface libre sera le même pour chacune de ces molécules. On montre alors, en utilisant le théorème fondamental de la mécanique statistique, que la proportion des divers isotopes est la même dans le liquide et dans la vapeur qui est en équilibre avec ce liquide. Ainsi, au point de vue de la composition de la vapeur (et probablement au point de vue des solubilités) un mélange de molécules isotopiques se comporte comme un corps pur, en ce qui regarde le partage entre deux phases en équilibre.

Mais nous savons que cet équilibre résulte de la compensation de deux phénomènes inverses, évaporation et condensation. Si nous considérons à part un de ces deux phénomènes, nous allons comprendre qu'il peut se produire avec des vitesses différentes pour les divers constituants isotopiques du liquide.

Comparons en effet deux de ces constituants : pour chacun d'eux il y a exactement même proportion de molécules qui ont une énergie suffisante pour abandonner le liquide si elles frappent la surface libre. Mais précisément l'afflux des molécules de cette sorte contre cette surface est plus grand pour le constituant

le plus léger, dont les molécules sont plus rapides ⁽¹⁾. Proportionnel à cette rapidité, cet afflux variera en raison inverse de la racine carrée du poids moléculaire du constituant, comme dans le cas de l'effusion : les choses vont se passer comme si la surface libre entière formait un orifice par lequel sortent, en quantités inversement proportionnelles aux racines carrées de leurs poids moléculaires, les divers constituants isotopiques du liquide.

Mais la condensation inverse, inégalement rapide, elle aussi, pour ces divers constituants, rétablit à chaque instant la composition du liquide. Il faut donc, pour obtenir le fractionnement possible, maintenir un vide quasi parfait à la surface du liquide, aspirant les molécules à mesure qu'elles l'abandonnent, en sorte qu'elles ne puissent subir les chocs qui les renverraient vers ce liquide. Il y aura ainsi évaporation sans condensation inverse et un fractionnement efficace se produira. Nous admettrons de plus qu'un mélange intime est maintenu dans le liquide, en agitant s'il est nécessaire, de façon que les couches superficielles restent en équilibre de composition avec les couches profondes.

C'est ce genre de fractionnement qui paraît bien avoir été tenté avec succès par Brönsted et Hevesy ⁽²⁾.

Ils ont cherché à séparer ainsi les deux chlores en évaporant une solution concentrée d'acide chlorhydrique maintenue à -50° avec condensation sur une surface refroidie par l'air liquide. La comparaison entre la tête et la queue du fractionnement fut effectuée de deux façons : ayant préparé du chlorure de sodium avec chacune de ces fractions, ils ont comparé les densités des solutions saturées de ce sel, et d'autre part ont comparé les poids atomiques de Cl par une titration électrométrique. La différence de ces poids atomiques était 0,024 par le premier procédé et 0,021 par le second. Ce sont des variations bien faibles, mais leur concordance inspire quelque confiance.

Les variations obtenues par évaporation fractionnée de mercure

⁽¹⁾ Le calcul précis est semblable à celui que fait Richardson pour l'évaporation électronique.

⁽²⁾ *Nature*, septembre 1920 et juillet 1921, puis *Phil. Mag.*, janvier 1922. MULLIKEN et HARKINS ont aussi appliqué la même méthode (*Amer. chem. Soc.*, janvier 1922).

liquide ont été beaucoup plus fortes. Le mercure était maintenu vers 50° et la condensation opérée dans l'air liquide. Le fractionnement méthodique d'environ 3 litres de mercure donna des fractions de tête et de queue qui, par rapport au mercure initial, avaient respectivement pour densités 0,99974 et 1,00023. Cela fait une différence de densités de $\frac{1}{2000}$ et une différence de poids atomiques de $\frac{1}{10}$. (Mulliken et Harkins ont également obtenu par ce procédé une variation de poids atomique, à vrai dire trois fois plus faible, pour le mercure.)

Autres méthodes.

D'autres méthodes de séparation, toujours fondées sur la mobilité différente des molécules isotopiques, ont été proposées, mais à notre connaissance n'ont pas été employées.

Par exemple, la « diffusion thermique » a été proposée par Enskog ⁽¹⁾, puis Chapman ⁽²⁾ : si un mélange de deux gaz emplit un récipient formé de deux parties maintenues à des températures différentes, on démontre que, une fois le régime permanent établi, la partie froide contient un léger excès du gaz le plus lourd; d'où un fractionnement possible, qui ne paraît pas du reste particulièrement avantageux.

On a d'autre part observé (LINDEMANN, *Proc. Roy. Soc.*, 1921) que de deux ions isotopiques, le plus léger doit être le plus mobile. Cette remarque, qui ne nous paraît pas applicable en ce qui regarde le transport des ions dans un liquide, permettrait peut-être un fractionnement en milieu gazeux (par exemple de néon traversé par la décharge électrique).

Pour conclure, la séparation, en masses notables, des isotopes paraît bien avoir reçu un début de réalisation, et la séparation complète, bien qu'à la limite de notre effort, nous paraît espérable et accessible.

⁽¹⁾ *Phys. Zeit.*, t. 12, 1911, p. 538.

⁽²⁾ *Phil. Mag.*, t. 34, 1917, p. 146.

M. PERRIN expose le rapport de MM. Perrin et Urbain sur la séparation des isotopes.

DISCUSSION DU RAPPORT DE MM. PERRIN ET URBAIN

M. URBAIN. — La plus grande part dans ce rapport revient à M. Perrin, ce qui me permet d'en parler avec moins de modestie que mon collaborateur ne l'a fait. Ce rapport est optimiste.

Ceux qui ne croient pas possible de séparer les isotopes pourraient nous mettre en demeure d'y parvenir, puisque nous considérons la chose comme possible. Il nous resterait la ressource d'invoquer la faiblesse des moyens matériels dont nous pourrions disposer. Nous pensons que pour séparer les isotopes il faudrait user de moyens énormes comparables à ceux dont dispose l'industrie et que l'entreprise coûterait très cher.

M. BERTHOUD. — Dans la séparation des isotopes du chlore par diffusion d'acide la vitesse devrait être proportionnelle à $\sqrt{\frac{36}{38}}$ et il semble qu'en vérité les essais tentés jusqu'ici ne donnent pas les résultats attendus.

M. PERRIN. — M. Berthoud a raison de poser la question. J'ai la même idée que lui, mais j'ai fait le calcul en le précisant. Il ne faut pas oublier qu'il y a trois molécules 35 pour une 37 et le calcul exact n'est pas encourageant. Les résultats obtenus ne s'écartent pas des prévisions.

M. DEBIERNE. — Je ferai remarquer, à propos du temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre au cours d'une centrifugation d'un mélange isotopique, que ce temps serait notablement réduit dans le cas d'un gaz.

M. le Professeur H. ARMSTRONG demande s'il ne serait pas possible de séparer le chlorure de méthyle par distillation fractionnée en ses chlorures isotopiques



M. le Dr ASTON. — Des expériences partielles de fractionnement du tétrachlorure de carbone ont été tentées sans résultat positif. Quant à la séparation par effusion à travers des parois poreuses et distillation dans un vide très élevé une formule approchée a été obtenue par lord Rayleigh qui peut être écrite sous la forme $R = \sqrt[N]{\frac{V}{v}}$, où V est le volume originel, v celui du résidu, R = l'enrichissement du résidu par rapport au plus lourd des constituants. L'indice N dépend des masses en question; dans le cas du néon, $N = 21$. Pour ce chlore $N = 36$ et pour le Hg, $N = 133$.

La difficulté d'obtenir de grandes différences de densité est par conséquent très grande.

M. URBAIN. — M. Perrin et moi avons admis que la courbe des tensions de vapeur des isotopes est la même et que leur distillation fractionnée n'est pas possible. Nous avons envisagé seulement une évaporation dans laquelle est exclu tout retour vers le liquide des molécules qui ont traversé sa surface.

M. SWARTS. — Je désire poser une question relative aux problèmes envisagés. Elle est inspirée des procédés de sédimentation qui ont servi à M. Perrin dans l'étude du mouvement brownien et qui ont révélé que l'obtention de l'équilibre qui s'y établit exige un temps considérable. Ce processus n'a-t-il pu s'accomplir dans les grandes profondeurs marines à température constante. Il serait intéressant de vérifier si la nature n'y a pas accompli une sélection des chlorures de sodium isotopique. On a aujourd'hui le moyen de prélever de l'eau de mer à de grandes profondeurs.

M. PICCARD. — Je puis donner quelques renseignements à ce sujet. On a fait des prélèvements d'eau de mer jusqu'à 9000^m de profondeur pour étudier la diffusion du sel marin. Après un temps suffisant celle-ci devrait donner lieu dans les couches successives à des variations de concentration représentées par une fonction exponentielle. Or on a constaté expérimentalement une diffusion tout à fait incomplète. On a calculé que le temps nécessaire pour seulement atteindre l'état observé est déjà de l'ordre de 100 000 ans.

Il ne paraît pas vraisemblable que les mers aient pu exister sans perturbation aussi longtemps. Une autre cause peut expliquer les différences de concentration en dehors de perturbations proprement dites, c'est la formation par évaporation de portions d'eau plus concentrées et la descente de la solution concentrée. Ces différents faits ne permettent guère d'espérer que par diffusion la sélection ait eu le temps de se produire.

M. URBAIN. — Puisque nous parlons de géologie, j'ajouterai qu'il serait intéressant de rechercher dans le monde minéral de semblables sélections.

Je fractionne depuis des années selon le mode employé pour les terres rares du fer de Suède (fer ordinaire et fer météorique) transformé en nitrates; il sera intéressant de vérifier si après 10000 à 12000 cristallisations il y aura une modification des termes extrêmes.

M. HALLER fait remarquer que dans leurs études, sur le poids atomique du chlore dans un minéral ancien, l'apatite d'Oedegaarden (chlorofluophosphate de calcium, M^{lle} Gleditsch et M. B. Samdahl, de Christiania, ont montré que ce poids atomique était identique à celui du chlore provenant du chlorure de sodium ordinaire.

M. PERRIN. — Je viens de faire un calcul rapide au sujet de la question soulevée par MM. Swarts et Piccard. Ce calcul qui montre que la diffusion du sel, à une hauteur de 6^{km}, exigerait environ 10 millions d'années rend peu vraisemblable la sélection envisagée par M. Swarts.

M. MAUGUIN — Dans le même ordre d'idées il serait intéressant d'étudier les météorites.

M. ASTON. — Le professeur Baxter n'a trouvé aucune différence dans le poids atomique du nickel extrait des météorites et du nickel d'origine terrestre.

M. JAEGER. — Depuis un certain temps on fait dans mon labo-

ratoire des recherches du même genre pour déceler une différence de poids atomique entre le silicium des minéraux terrestres et celui des météorites d'origines diverses. Ces recherches ne sont pas terminées et je ne puis encore en tirer des conclusions.

Les isotopes du même poids.

M. A. PICCARD (Zurich, Bruxelles). — Dans ce congrès comme ailleurs, on a admis l'existence d'isotopes ayant le même poids atomique et des théories spéciales ont été émises pour les expliquer.

J'aimerais ici simplement démontrer que nous n'avons aucune preuve de l'existence de ces corps et que tout porte au contraire à les nier.

Citons d'abord les faits, allégués en leur faveur; les corps de la famille radioactive de l'actinium se trouvant en proportion fixe dans tous les minerais d'urane, leur radioactivité est $\frac{1}{10}$ à peu près de celle des corps de la famille du radium. On en conclut qu'ils sont dus à une branche latérale de la famille urane-radium. Cette bifurcation ne pourrait avoir lieu qu'à une place : [il faudrait que le UII produise par rayonnement α aussi bien des atomes Io que UY]. De ces deux corps isotopes du thorium, le premier engendre le radium, le second, le protactinium. Selon cette hypothèse, les derniers corps des deux familles RG et Ac D, isotopes du Pb, arrivent au même poids atomique, savoir 206,00, ce qui est parfaitement compatible avec Hönigschmied qui a trouvé 206,05 pour le plomb provenant de l'urane. On arrive ainsi aux isotopes radioactifs suivants de même poids : 230 : Io et UY; 214 : Ra C'' Ac A; 210 : Ra D et Ac B; Ra E Ac C; Po et Ac C''.

Une ramification à partir du UI conduirait à un plomb final d'un poids atomique de $206 + \frac{4}{20} = 206,2$ à peu près, ce qui paraît inadmissible.

Cette théorie de bifurcation paraissait confirmée par une interprétation (fausse à mon avis) de la relation de Geiger et Nuttall entre $\log \lambda$ et $\log R$ (où λ est le coefficient de décomposition

et R le parcours libre de rayon x). Si l'on porte $\log \lambda$ en fonction de $\log R$ pour tous les corps à rayonnement α on obtient une ligne droite pour chaque famille radioactive. La ligne correspondant à la famille de l'actinium, très mal déterminée autrefois, coupait la droite de la famille du radium près du corps U II. En interprétant ces droites comme des arbres de généalogie, ou en conclut à la bifurcation au U II. A mon avis on aurait tout au plus pu en conclure que comme le UI n'appartenait pas à la droite de Ac, les deux familles devaient être indépendantes. Mais il y a mieux.

Des déterminations récentes faites avec grande précision ont montré que les trois familles Ra, Th et Ac donnent trois droites bien déterminées qui sont parallèles. La droite du Th se trouve entre les deux droites du Ra et du Ac. Aussi rien ne parle plus en faveur de la bifurcation.

Il est facile aujourd'hui d'expliquer la famille de l'actinium sans passer par les isotopes de même poids. Il suffit d'admettre que le U Y est produit par un corps actinuranium (Ac U) isotope du U I et du U II de longue durée de vie dont le poids atomique pourrait être 235. Ce Ac U est aussi indépendant du U I que le Cl^{35} du Cl^{37} . Ac U et UI se trouvent mélangés dans toute la nature en une proportion aussi fixe que tous les isotopes d'Aston.

Cette hypothèse conduit à un Ac D de 207 et à un plomb final des minerais d'urane de $206 + \frac{1}{20} = 206,05$ en parfaite concordance aussi avec l'observation de Hönigschmied.

Cette hypothèse évite les isotopes de même poids entre ces familles et ne paraît en contradiction avec aucun fait connu.

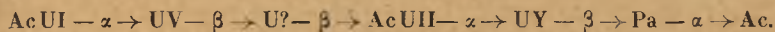
Il reste à expliquer le poids atomique observé 238,17 de l'urane. Si le radium a 226,00, le U I doit avoir tout au plus 238,05. Le mélange de ce corps avec le Ac U de 235 conduit nécessairement à un poids atomique de moins de 238.

Il est facile d'expliquer le nombre 238,17: Il suffit d'admettre un quatrième corps isotope de l'uranium dont le poids atomique serait assez élevé. Ce corps peut être non radioactif, il peut aussi engendrer la famille encore problématique de U Z de Hahn. Enfin, il peut, en ayant le poids atomique 239,01 engendrer notre Ac U en passant par deux isotopes du Th et du Bv.

Selon cette dernière hypothèse il faudrait avoir deux Ac U à

savoir Ac UI et Ac U II (analogues aux UI et U II ainsi qu'aux Th et Rd Th).

La série de l'actinium commencerait alors par les corps



Ici le corps indiqué par U? pourrait être identique au UZ de Hahn. UV ne peut être séparé du UX₁, mais des expériences récentes de mon collaborateur Stahel montrent que son existence est tout au moins probable. Sa demi-période serait de 35 jours.

Note ajoutée à l'impression par M. Piccard.

De récentes expériences de Hahn montrent que le UZ ne dérive pas du UV mais probablement de UX₁. UZ serait alors isotope et de même poids que UX₂.

M. le Professeur SODDY. — La suggestion du professeur Piccard de l'origine indépendante des séries de l'actinium a toujours été très attrayante et, comme il l'a fait remarquer, elle a reçu plus d'un secours des travaux d'Aston sur l'importance générale des isotopes et des données les plus exactes sur la relation de Geiger-Nudtall. Il faut se rappeler que Joly, en étudiant les halos pléochroïques produits dans le mica par les particules α de l'uranium et du thorium, a observé que si les détails de structure du halo de thorium correspondent parfaitement avec l'ordre connu des particules α de la série du thorium, le halo de l'uranium au contraire est en défaut pour les rayons de rangs inférieurs. De plus si l'âge de la Terre calculé à partir du rapport thorium : plomb des minerais concorde avec celui que donnent d'autres méthodes, calculé à partir du rapport uranium : plomb il est beaucoup plus grand. Joly en concluait que l'uranium s'est désintégré plus rapidement dans les temps géologiques que de nos jours (voir J. JOLY, *Nature*, 15 avril, 1922 p. 480). Cette suggestion n'est pas aussi arbitraire qu'elle a paru d'abord, car il suffit d'adopter l'hypothèse du professeur Piccard de l'existence séparée de l'actino-uranium et de lui assigner une période beaucoup plus courte que celle de l'uranium I; toutefois les difficultés ne sont pas entiè-

rement écartées par cette hypothèse et il vaut mieux suspendre son jugement en attendant l'identification de nouveaux termes possibles des séries d'uranium.

Mais, même en admettant l'hypothèse de l'actino-uranium, il y a deux autres cas bien établis de bifurcation des séries de désintégration à savoir ceux du thorium C et du radium C. Dans chacun d'eux, un changement α dans une branche est suivi d'un changement β tandis que dans l'autre branche l'ordre est renversé, le changement β étant suivi par le changement α . Ces cas ne peuvent pas être examinés expérimentalement mais théoriquement, les produits doivent être des isotopes de même masse atomique. L'isotope produit dans une branche ne peut pas être complètement identique à celui produit dans l'autre parce que la variation d'énergie est différente dans les deux branches.

ANALYSE AU MOYEN DES RAYONS X

ET

STRUCTURE MOLÉCULAIRE

PAR SIR WILLIAM H. BRAGG.

Un cristal est constitué par la répétition dans l'espace, d'un élément type, qui, en général, contient un très petit nombre d'atomes. L'aspect et les propriétés physiques de l'ensemble sont déterminés par ceux de l'élément. Celui-ci est trop petit pour être examiné par les méthodes connues; mais le cristal, considéré comme un tout, peut être examiné de différentes manières. Si nous pouvons apprendre à déduire de l'étude du cristal l'arrangement des atomes dans l'unité, nous pouvons espérer dégager les propriétés de l'atome élémentaire et trouver la nature et la grandeur des forces qu'exercent les atomes entre eux ainsi que la manière dont ces forces s'exercent. L'étude des forces comprend ce que l'on dénomme généralement détermination du ou des diamètres atomiques. Si nous pouvons aller aussi loin que cela, il sera possible de prévoir la structure dans laquelle un groupe donné d'atomes pourraient s'assembler et de prédire la forme et les propriétés du cristal correspondant. De plus nous pourrions regarder les substances appelées amorphes comme des agrégations de cristaux et pourrions étudier, de ce point de vue, leurs propriétés, considérant que, ce faisant, nous passerions du simple au complexe. Nous pourrions ainsi nous trouver en possession de faits qui nous aideraient à comprendre plus clairement les propriétés des liquides et des gaz et de toutes les formes de la matière. Comme moyen d'accès dans ce vaste champ nous nous servons du cristal.

La cristallographie s'est surtout occupée de la forme extérieure; il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de faire beaucoup plus. Les méthodes de l'analyse par les rayons X nous donnent le moyen de faire un très grand pas en avant. L'étude de la forme extérieure détermine exactement les dimensions angulaires du type cristallin mais, jusqu'ici très peu était connu de ses dimensions linéaires. Les nouvelles méthodes nous donnent le moyen de faire les mesures des dimensions linéaires avec une très haute précision, de l'ordre du $\frac{1}{1000}$. Combinées aux conséquences des autres branches de la physique et fortifiées par la théorie des quanta, ces méthodes nous ont donné à la fois les mesures absolues des dimensions de la cellule unitaire cristalline et des longueurs d'onde des rayons X.

Cela ne nous donne pas immédiatement l'arrangement des atomes dans l'unité type. Quand le nombre d'atomes est petit, il est possible de déduire les positions réelles avec précision: quand leur nombre augmente, la difficulté augmente aussi. Avec l'expérience, toutefois, l'interprétation des résultats obtenus aux rayons X devient de beaucoup plus efficace. Nos données sont composées, en partie de la connaissance des espaces entre les différents plans du cristal et en partie de la connaissance de la distribution de la matière par rapport à ces plans, celle-ci étant obtenue par l'étude des intensités relatives des différents ordres de réflexion. Nous ne sommes dans aucun cas cependant arrivés à une interprétation complète de ces intensités, bien que, à beaucoup de points de vue, elles nous aient donné une aide importante. Nous avons aussi pu employer avec avantage le principe de symétrie établi par les cristallographes. De plus, l'expérience montre l'existence de certains principes généraux qui gouvernent l'arrangement des atomes dans le type cristallin et nous nous en étant rendu compte, nous pouvons souvent arriver, relativement vite, à une détermination de la structure. Ces principes sont, en fait, l'exposé des propriétés des atomes et dans tout examen de ce qui s'exécute, la méthode la plus simple est de les établir et de les employer comme guides dans l'étude de la question entière. Je me propose pour cela, dans ce qui suit, de commencer par l'établissement de ces principes généraux avec la réserve, naturellement, d'en abandonner plus tard la classification à la suite

d'une connaissance plus parfaite. Pour le moment, ils paraissent être assez près de la vérité.

Il semble qu'il y a trois classes de liaisons unissant atome à atome ou molécule à molécule. La première d'entre elles est illustrée par l'articulation des atomes de C du diamant; la seconde par les attaches d'un composé polaire comme le sel gemme et la troisième par les forces qui unissent les molécules dans un cristal organique.

Le second principe concerne la longueur du lien qui attache un atome à l'autre. Ce principe fut établi la première fois et employé dans l'analyse de la structure cristalline par W.-L. Bragg (*Phil. Mag. Ang.*, 1920). Il établit que la distance entre le centre d'un atome et celui d'un autre auquel il est attaché est égale, avec une approximation très élevée, à la somme de deux constantes caractéristiques des atomes et invariables aussi longtemps que la nature du lien est la même.

Dans l'examen d'un nouveau cristal, nous sommes à même de prédire, avec quelque précision, la distance entre les centres des atomes dont il est composé et de cette manière guidés dans le choix des configurations possibles.

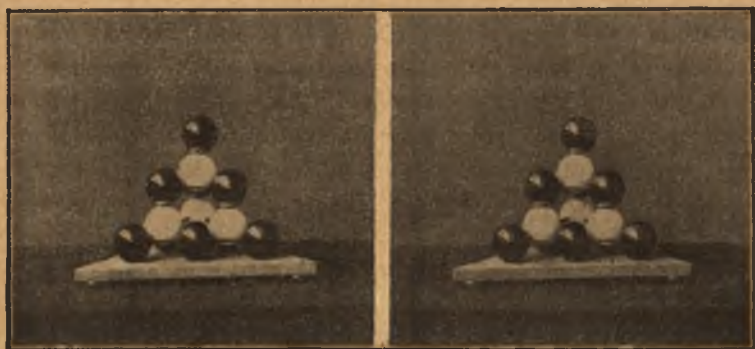


Fig. 1.

Considérons maintenant l'application de ces principes aux structures cristallines qui ont été déterminées plus ou moins complètement. Nous prendrons en premier lieu le cas du diamant. Chaque atome de C est au centre de quatre autres symétriquement disposés autour de lui (*fig. 1*). L'assemblage est extrêmement

fort; le diamant est le corps le plus dur connu. Il est pour le moins commode d'interpréter cette liaison comme due au partage des électrons entre deux atomes, lesquels se trouvent du côté négatif dans un arrangement électronique semblable à celui d'un gaz rare : dans ce cas le néon. Comme il est bien connu, Lewis et Langmuir ont vu, dans une telle combinaison, l'effort des deux atomes pour amener le nombre d'électrons dans la couche extérieure au nombre complet de huit. Quel que soit le point de vue qui se trouve finalement correct, cette façon d'envisager les choses est commode pour notre but. Dans le cas du diamant, chaque atome de C a deux électrons en commun avec chacun de ses quatre voisins. Nous supposons que cette forme de liaison est extrêmement forte et que le diamant est l'exemple de son application dans sa forme la plus simple et la plus frappante et que sa dureté en est la conséquence directe. Il faut observer que les diverses liaisons dans le diamant ne sont pas simplement des forces d'attraction entre centre et centre exercées entièrement indépendamment l'une de l'autre. L'orientation des liaisons l'une par rapport à l'autre s'oppose à tout changement. Il serait difficile d'expliquer la rigidité de la structure du diamant s'il en était autrement. Il est aussi digne de remarque que lorsque les atomes de C se sont liés ensemble de cette manière, leurs attractions mutuelles ont été compensées et qu'ils n'ont pas d'attraction pour d'autres atomes de C; le diamant reste la mieux compensée de toutes les structures simples possibles entre atomes uniques. Si les atomes sont supposés sphériques, ce qui serait une manière exacte de représenter un atome ayant les mêmes propriétés dans toutes les directions, le nombre d'atomes qui peut être inséré dans sa structure sans altérer sa forme est égal au nombre d'atomes existants. La distance entre les centres de deux atomes de C voisins est de 1,54 unités Angström (*fig. 2*).

Il y a d'autres cristaux, comme ceux de silicium ou de carborundum, dans lesquels les liaisons ont partout le même caractère que celles du diamant.

Des liaisons de la deuxième classe se rencontrent dans tous les composés polaires. Dans le langage de la théorie à laquelle nous avons déjà fait référence, un atome électropositif abandonne ceux des électrons qui sont les premiers membres d'une nouvelle enve-

loppe et sont, en conséquence, fixés quelque peu légèrement. L'atome électronégatif, qui, lui, a besoin d'un ou plusieurs électrons pour compléter son enveloppe, les prend aux atomes électropositifs. Ces actions doivent être considérées comme prenant naissance sous l'influence de forces qui dominent les forces

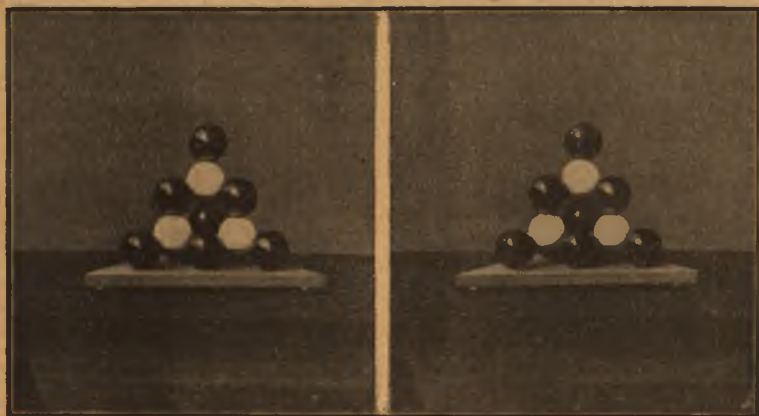


Fig. 2.

ioniques et dont la nature n'est pas encore complètement connue. On forme ainsi des ions qui, suivant cela, sont attirés l'un vers l'autre par les forces électrostatiques dues à leurs charges ioniques. Dans le cristal, la molécule s'est dissociée. Chaque ion positif est entouré par des ions négatifs et vice versa. Voilà l'explication de la structure du cristal polaire. Dans le sel gemme, par exemple, chaque atome de Na est entouré de 6 atomes de Cl; chaque atome de Cl de 6 atomes de Na. Les atomes sont sphériques dans ce sens que leurs propriétés sont les mêmes dans toutes les directions de l'espace et la forme cubique du cristal en est une conséquence immédiate. Il y a du reste beaucoup d'autres cristaux qui doivent leur forme cubique aux mêmes causes.

Quand les nombres respectifs d'ions positifs ou négatifs ne sont pas égaux, mais dans un certain rapport comme $\frac{2}{1}$ dans le spath fluor, ou $\frac{3}{2}$ dans le rubis, la structure est nécessairement modifiée, mais les principes directeurs sont toujours les mêmes

(fig. 3). Dans le fluorure de calcium, chaque atome de Ca est entouré par 8 atomes de Fl et chaque atome de Fl par 4 atomes de Ca. La distance entre le centre d'un atome de Fl et le centre d'un de Ca voisin est la même dans tout le cristal. Sa valeur est 2,35 angströms. Nous pouvons regarder la structure du spath fluor comme

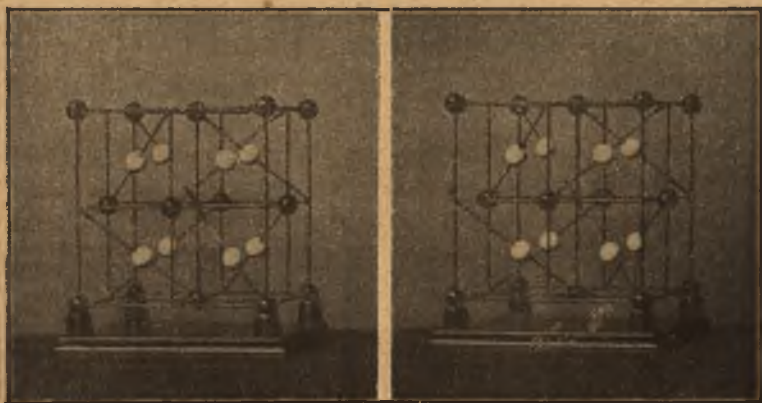


Fig. 3.

une solution au problème mathématique de l'arrangement dans l'espace d'un point A entouré de points B et d'un point B entouré de points A dans la proportion de 2 à 1, la distance entre deux points voisins, A et B, restant constante. Chaque atome de Ca possède une charge positive double et chaque atome de Fl une charge négative simple.

La solution n'est pas unique. Une solution différente du modèle $\frac{2}{1}$ est réalisée dans le cas de la glace (fig. 4) où l'atome d'O a comme voisins 4 atomes d'H et chaque atome d'H 2 d'O. La structure est très simplement dérivée d'une des deux structures possibles dans lesquelles chaque atome est le centre de gravité de 4 autres. De ces deux formes, l'une est adoptée pour le diamant et conduit à une structure cubique. l'autre est hexagonale. La glace (W. H. BRAGG, *Proc. Phys. Soc.*, Londres, avril 1922) possède cette dernière forme; chaque oxygène est au centre de gravité de 4 oxygènes voisins dont il est séparé par un atome d'H, ce dernier se trouvant sur la droite qui joint les deux atomes d'oxygène. La distance entre le centre de chaque atome d'O et celui

d'un H voisin est 1,38 angströms. Cette structure devait être et fut en effet déduite, sans l'analyse directe aux rayons X, des principes posés plus haut, la solution choisie devant réaliser cette condition additionnelle que, de toutes les solutions possibles pour lesquelles le rapport des nombres respectifs d'atomes voisins est $\frac{2}{1}$, celle-ci devait donner la structure la plus légère. Il est évident

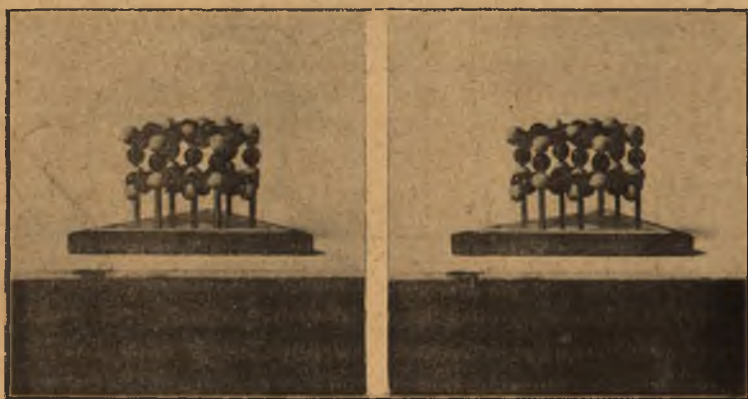


Fig. 4.

que cette dernière est une condition nécessaire si nous nous rendons compte que le poids d'un atome de O, 26,6 unités angström ⁽¹⁾, divisé par son volume, qui est environ 1,15 U.A., donne une valeur égale à 23 approximativement, que nous pourrions, pour employer ce mot, appeler sa densité. L'atome d'H sera, dans le même sens, de densité moindre que l'atome d'O, mais son poids spécifique est toujours plus grand que l'unité. Avec ces deux atomes « denses » nous avons à construire une substance dont le poids spécifique est moindre que 1. Pour cette raison la structure du diamant est à choisir de préférence à celle du fluorure calcique. Si nous formons de cette manière la structure hexagonale déjà décrite, en donnant les dimensions nécessaires pour obtenir le poids spécifique vrai, nous trouvons que la hauteur de l'hexagone est de 7,34 ang.

⁽¹⁾ Il est commode de prendre comme unité de masse, dans ces considérations, 10^{-24} gramme qui peut être appelée l'unité angström de masse. L'unité angström de volume est 10^{-24} cm³ et celle de surface 10^{-16} cm².

et la longueur du côté 4,52 ang. Ces résultats sont en accord avec l'analyse aux rayons X, faite par Dennison qui décrit la structure comme celle d'un réseau de prismes triangulaires droits, de 4,52 ang. de côté et 7,32 de hauteur, dont l'assemblage par quatre donne la structure complète à quatre réseaux semblables se pénétrant

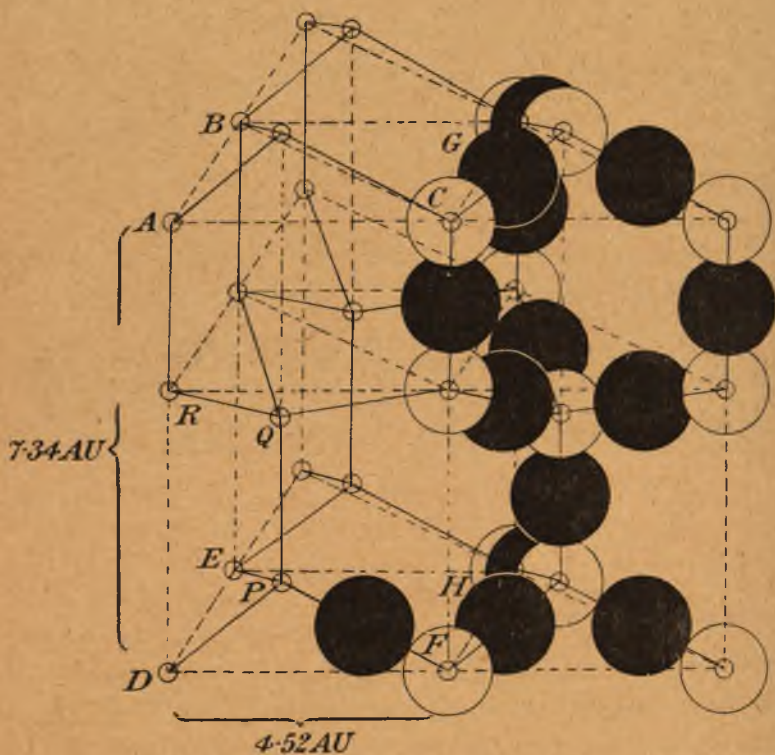


Fig. 4 A. — Les cercles noirs représentent les atomes H; les cercles blancs, les atomes O.

(*Science*, 24 septembre 1920; *Physical Review*, janvier 1921). Il est intéressant de comparer les intensités des lignes obtenues par Dennison au moyen de la méthode photographique de Debye-Hull, avec les intensités calculées de la connaissance de la structure. Celles-ci sont données dans le tableau suivant :

Plan.	Facteur de phase F.	Nombre de plans coopérant N.	Espacement observé.	Facteur proportionnel à $\frac{F \cdot N}{\sin^2 \theta}$	Intensités observées (Dennison).
0001.....	0	1	—	0	0
0002.....	8	1	3,67	100	100
0003.....	0	1	—	0	0
0004.....	0	1	—	0	0
1010.....	4	3	3,92	177	10
2020.....	4	3	(1,96)	44	?
3030.....	16	3	1,30	78	2,5
1011.....	1,76	6	3,44	136	20
1012.....	2,00	6	2,68	83	15
1013.....	10,24	6	2,065	243	50
1014.....	0	6	—	0	0
1015.....	10,24	6	1,368	110	20
1120.....	16,0	3	2,26	236	
1121.....	0	6	—	0	0
1122.....	8,0	6	1,92	170	10
1123.....	0	6	—	0	0
1124.....	0	6	—	0	0
2023.....	10,24	6	1,53	143	15
2025.....	10,24	6	1,167	80	5

En comparant les valeurs observées et calculées on peut noter

1° Que les intensités relatives varient très nettement pour de faibles changements dans la structure et qu'une concordance générale s'étendant à un grand nombre de plans différents, comme indiqué dans le tableau, montre, à l'évidence, que la structure est correcte.

2° Que le calcul des intensités n'est pas encore appuyé sur une base parfaitement saine et que, vraisemblablement, les divergences se produisent de préférence entre les différents groupes de plans qu'entre les plans d'un même groupe. C'est ce qu'on peut déduire des indications du tableau ci-dessus.

3° La discordance la plus forte se trouve dans l'importance de la réflexion sur 0002 comparée à celle sur les autres plans. Les calculs ne donnent pas une telle importance à ce plan, mais celui-ci est le plan de clivage et différentes explications peuvent

être suggérées sans peine, comme, par exemple, que le plan de clivage peut avoir été spécialement favorisé dans la disposition de l'expérience.

4^o La réflexion sur $20\bar{2}0$ peut bien être obscurcie par celle sur $11\bar{2}2$ ou confondue avec elle.

Il y a beaucoup de cristaux dans lesquels nous pouvons voir

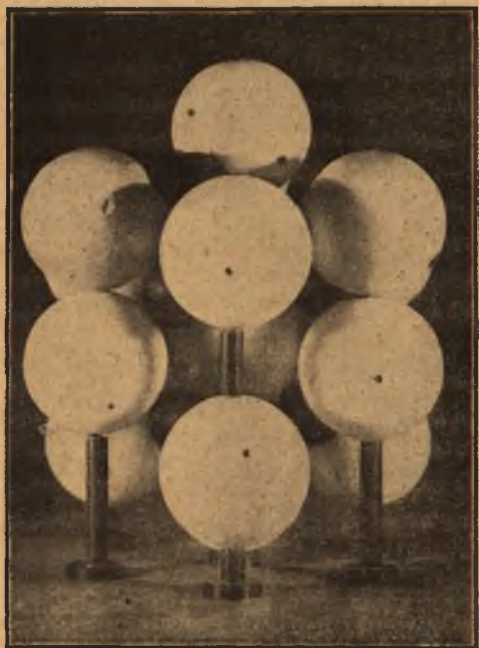


Fig. 5.

la solution du problème de l'arrangement d'atomes voisins dans le rapport $\frac{3}{2}$. Prenons par exemple le corindon (Al^2O^3) (*X-rays and Cristal Structure*, W.-H. et W.-L. BRAGG, p. 171). L'analyse aux rayons X montre immédiatement que la base de la structure du corindon est un rhomboèdre dont chaque côté a une longueur de 3,50 et le plus petit angle de la face rhombe $85^\circ 42'$ à peu près. La structure du corindon fut l'un des cas étudiés par W.-L. Bragg dans l'article déjà cité, et employé par lui pour illustrer le prin-

cipe des distances interatomiques communes. Le rhomboèdre contient une seule molécule, c'est-à-dire deux atomes Al et trois O. Plaçant un atome d'Al à chaque coin du rhomboèdre nous expliquons la présence de l'un des deux atomes Al de la molécule parce que la somme des segments des atomes des huit sommets qui se trouvent à l'intérieur du rhomboèdre fait un atome complet. Nous pouvons imaginer de chercher les arrangements possibles pour les atomes restants, d'accord avec le principe de l'arrangement déjà établi. Le second atome d'Al doit aller à l'intérieur du rhomboèdre et, pour des raisons de symétrie, doit être sur l'axe. Cela ne lui donne pas beaucoup de jeu, car nous savons que le diamètre de l'atome d'Al est plus près de 3 angströms que de 2 et la distance sur laquelle il peut s'étendre n'est guère plus grande que cela. Les 3 atomes d'O doivent être placés de manière que chacun touche 4 atomes d'Al, tandis que chacun de ceux-ci doit toucher 6 atomes d'O; l'arrangement 6 : 4 est celui à considérer. L'inspection d'un modèle montre immédiatement les poches dans lesquelles les atomes d'O doivent se trouver pour satisfaire à ces conditions. Les poches sont là, sûrement où nous plaçons le centre de l'atome d'Al, mais leur dimension dépend de la position de ce dernier. Si nous ne pouvons avoir une connaissance exacte de la distance du centre d'un atome d'Al à celui d'un d'O, nous ne pouvons pas finalement fixer toutes les positions. Il y a toujours un degré de liberté. Ici nous pouvons demander à l'analyse aux rayons X un complément d'information. Les intensités relatives des réflexions de premier et de second ordre sur le plan (111) sont entre elles comme 1 est à 3 approximativement. C'est un rapport anormal; la valeur ordinaire pour des espacements semblables étant environ $\frac{4}{1}$. Les calculs montrent que le rapport est très fortement affecté par la position du second atome d'Al et que la valeur observée donne une détermination précise de la position. La distance entre le centre de l'atome d'Al au bout de l'axe ternaire du rhomboèdre et le centre de l'atome d'Al intérieur est 2,7 angströms. Cela implique que les deux atomes sont pratiquement en contact. La structure est maintenant fixée et l'on trouve que chaque atome d'Al touche 6 atomes d'O et chaque atome d'O 4 d'Al. Le contact des atomes d'Al entre eux est pour ainsi dire



un accident : ils sont assemblés par les forces électrostatiques du système ionique.

Des exemples intéressants d'arrangement (3 à 2) sont trouvés également dans les différentes formes d' As^2O^3 et Sb^2O^3 . Chacun des composés cristallise en deux formes dont l'une est cubique. Dans la forme cubique, de As^2O^3 (arsénolithe) et Sb^2O^3 (sénarmontite), les atomes d'As et de Sb sont arrangés respectivement sur des réseaux « à faces centrées ». Les atomes d'O se trouvent au centre de 6 des 8 petits cubes en lesquels le grand cube peut être divisé. De cette manière les atomes d'arsenic ou d'antimoine touchent 6 atomes d'oxygène tandis que l'oxygène touche 4 atomes des autres. L'arrangement est semblable à celui du spath fluor, excepté que deux petits cubes se trouvant sur la diagonale du grand sont vides. C'est une structure ouverte et son poids spécifique est en conséquence comparativement faible.

La variété monoclinique de As^2O^3 (claudétite) et la variété orthorhombique de Sb^2O^3 (valentinite) montrent toutes deux une augmentation de densité due à un assemblage plus serré. Les structures de ces deux cristaux ne sont pas encore complètement élucidées, mais il semble probable que les atomes d'arsenic et d'antimoine y sont combinés par paires avec un certain partage d'électrons et la distance entre leurs centres est réduite en conséquence. La possibilité de ce fait est plus évidente quand nous considérons la structure rhomboédrique de l'antimoine et du bismuth, telle qu'elle a été déterminée par James et Tunstall et par Ogg (*fig. 6*). Dans chaque cas, la base de la structure est un réseau « à faces centrées » renfermant la moitié des atomes, l'autre moitié se trouvant sur un réseau semblable déplacé par rapport au premier sur l'axe ternaire, de manière qu'un point de l'un quelconque des réseaux se trouve presque, mais non pas exactement, au centre de l'autre. Il semble qu'il y a deux espacements dans le cristal. Chaque atome est plus proche de ses trois voisins d'un côté du cristal que des trois voisins de l'autre côté. Il y a des couches doubles perpendiculaires à l'axe du cristal comme cela existe dans le graphite et les atomes dans la double couche sont plus étroitement assemblés que ne le sont ceux d'une couche double avec ceux d'une couche voisine. Conséquemment le cristal se clive suivant le plan de plus faible jonction,

c'est-à-dire, perpendiculairement à l'axe. Les dimensions linéaires du cristal d'arsenic sont beaucoup moindres que celles de l'antimoine. Pour le premier :

Pour le second :

$$a = 7,55, \quad c = 10,59;$$

$$a = 8,55, \quad c = 11,32.$$

Dans le cas de cristaux cubiques, arsénolithe et sénarmontite,



Fig. 6.

les dimensions linéaires sont presque exactement les mêmes, la longueur du côté du cube étant 5,60 dans le premier et 5,68 dans le second. Il semblerait que lorsqu'un atome d'antimoine ou d'arsenic a comme voisin, soit un atome de même matière, avec lequel il ne partage pas d'électrons, soit un atome d'oxygène, les rayons effectifs de l'arsenic et de l'antimoine sont pratiquement égaux; mais, d'un autre côté, quand deux atomes d'arsenic sont combinés de la manière la plus serrée, la distance entre leurs centres est moindre que dans le cas de l'antimoine.

Dans le groupe des spinelles, nous avons une combinaison de deux arrangements ioniques (*fig. 7*). Chaque atome métallique bivalent est entouré par 4 oxygènes, chaque trivalent par 6.

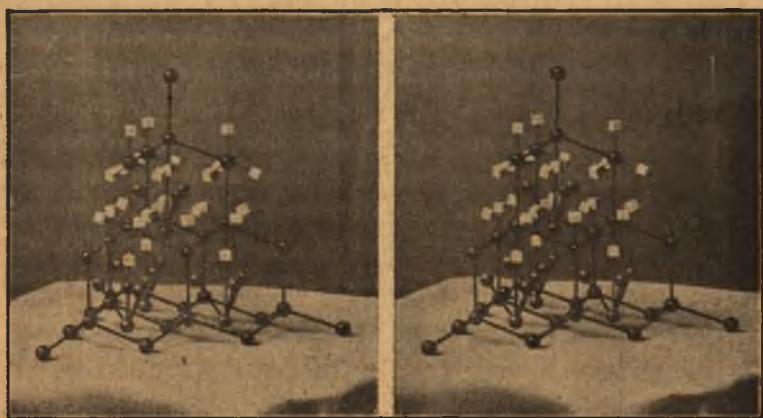


Fig. 7.

L'atome d'oxygène est entouré par 4 atomes métalliques, la distance entre les centres étant de 2,00 angströms.

Dans un cristal comme la calcite, le groupe CO_3 est étroitement serré, le carbone et les trois oxygènes ayant complété leur enveloppe extérieure, en partie par le partage des électrons l'un avec l'autre en partie par emprunt aux atomes de calcium. Cela fait, l'arrangement ultérieur du cristal est simplement dû à l'environnement de chaque atome positif par six voisins négatifs et vice versa. Si le groupe CO_3 avait été sphérique, le cristal eût été cubique (*fig. 8*).

Jusqu'à présent nous avons examiné des exemples des deux formes d'assemblage les plus robustes ; mais, comme nous l'avons déjà dit, il y a une troisième forme qui doit certainement se trouver dans les cristaux organiques. Leur point de fusion bas et leur fragilité générale implique quelque chose de ce genre. Les molécules sont probablement distinctes et sont attachées les unes aux autres par des forces qui ne peuvent être considérées ni comme dues au partage d'électrons, ni à la séparation en ions. Cependant certaines forces doivent exister, sinon il n'y aurait pas de cristallisation.

Les résultats d'une recherche sur la structure de cristaux orga-

niques ont fait l'objet d'une récente communication à la Physical Society de Londres (*Proc. Phys. Soc.*, 15 décembre 1921).

La molécule du cristal organique contient généralement beaucoup plus d'atomes que celle d'un cristal inorganique et si la détermination de la structure avait été conduite exactement de la

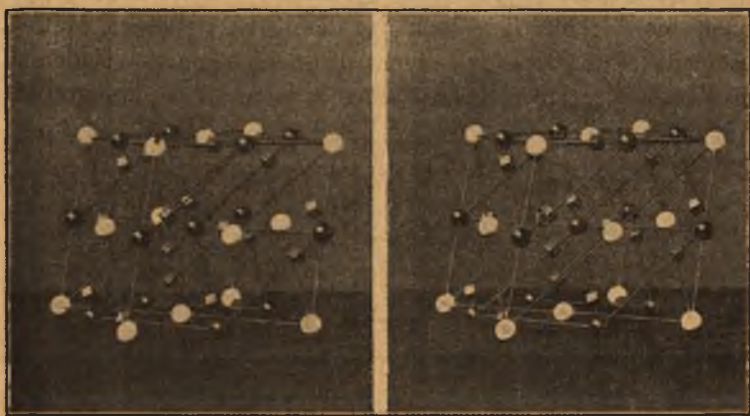


Fig. 8.

même manière il eût été impossible d'espérer le succès; mais les principes que nous avons considérés suggèrent l'application d'une idée qui simplifie immédiatement le problème. Nous avons vu que les atomes de carbone dans le diamant sont assemblés par le genre de lien le plus serré. Si nous comparons la structure du diamant à celle du graphite, nous trouvons que beaucoup de ces liens persistent, alors que d'autres sont affaiblis. Une simple application des méthodes par rayons X montre que dans le graphite il y a des plans dans lesquels les atomes sont assemblés aussi étroitement que dans le diamant, tandis qu'en même temps la connexion entre les atomes d'un plan et ceux d'un plan voisin est d'un genre nouveau et de beaucoup plus faible. C'est pour cette raison que le graphite se clive si facilement parallèlement au plan en question. Quand toutes les liaisons avaient le même caractère, nous avions le diamant, la substance la plus dure connue. Quand, à certaines de ces liaisons, d'autres d'un caractère beaucoup plus lâche ont été substituées, nous avons le graphite que l'on emploie comme lubrifiant. Les paillettes sont maintenues

étroitement ensemble à cause de la force des liaisons entre elles mais glissent aisément sur les autres paillettes avec lesquelles leur connexion est faible. Des déterminations plus complètes de la structure du graphite par les rayons X ont été faites par Debye et Sherrer et par Hull. Elles confirment la première et aussi la plus simple déduction et donnent beaucoup d'informations qui permettent d'établir finalement les détails de structure. Malheureusement les deux travaux divergent quelque peu, non seulement dans l'interprétation mais aussi dans la mesure des photographies



Fig. 9. — Les lignes pleines montrent la structure du graphite. En amenant la couche supérieure sur les lignes pointillées, on obtient la structure du diamant.

qui ont été obtenues. Une comparaison attentive des photographies et des structures que les auteurs en déduisent me font penser que la structure proposée par Hull est la plus correcte, bien qu'il y ait encore quelques petits points à éclaircir.

La différence fondamentale est que Debye et Sherrer aplattissent les couches d'atomes, tandis que Hull conserve la forme plissée comme cela se produit dans le diamant et comme l'indique la figure. La question n'a aucune importance pour l'argumentation principale qui suit, dans laquelle je m'efforcerai de montrer comment la détermination de la structure des cristaux organiques peut être essayée; mais elle affecte l'aspect des modèles à l'aide desquels nous illustrons le travail, et si la recherche entière

est menée à bien, le point, bien qu'actuellement accessoire, pourra, en fin de compte, prendre une certaine importance.

Le point principal est que les distances entre les atomes d'une couche quelconque sont pratiquement inchangées quand nous passons du diamant au graphite malgré le changement profond qui a eu lieu dans les liaisons entre les couches.

Dans chaque couche les atomes sont arrangés suivant un réseau

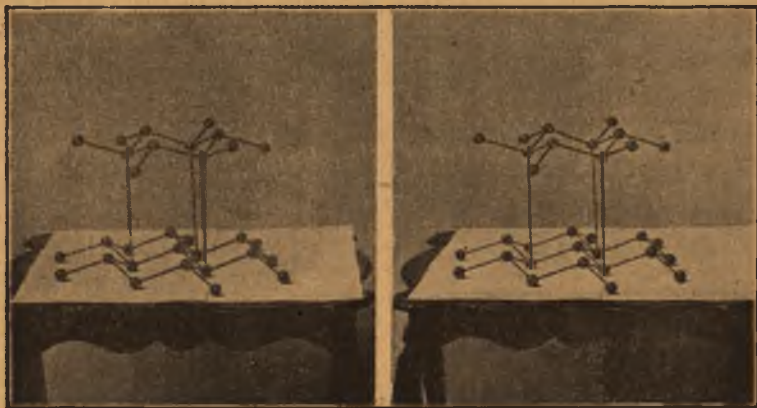
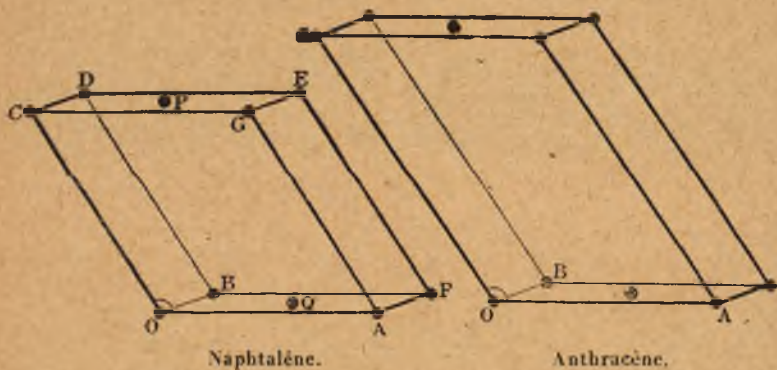


Fig. 10.

hexagonal. Le chimiste a été conduit à imaginer les molécules des composés aromatiques comme construites par combinaison d'un ou plusieurs anneaux hexagonaux; et c'est de cette façon qu'il les représente dans ses diagrammes. Il semble très raisonnable de supposer qu'il a correctement représenté les relations réelles de ces atomes dans l'espace. Les anneaux qu'il conçoit sont les mêmes en dimension et en forme que ceux qui ont montré leur pouvoir de tenir ensemble, comme des unités définies, dans le changement du diamant en graphite. Si nous acceptons cette hypothèse, nous n'avons plus à résoudre un problème comme celui de l'arrangement des 18 atomes de la molécule de naphthalène avec l'aide seule des spectres de rayons X. Nous supposons que la molécule de naphthalène est constituée en premier lieu de deux anneaux adjacents comme ceux du diamant ou du graphite bordés du nombre convenable d'atomes d'hydrogène; et notre problème consiste à placer la combinaison tout entière dans la cellule

unitaire dont nous trouvons les dimensions par l'analyse aux rayons X, étant déjà en possession d'une connaissance assez précise de la dimension de l'anneau double. Une molécule plus complexe comme un quelconque des naphtols ne doit pas être regardée comme une addition d'un atome d'oxygène à ces 18 atomes, idée sur laquelle on ne peut rien construire, mais comme un double anneau naphthalénique de mêmes dimensions et forme que plus haut, avec cette différence qu'un atome particulier d'hydrogène a été remplacé par un groupe hydroxyle. Il est ensuite possible de supposer que des changements dans la disposition des molécules peuvent être causés par de pareilles substitutions et de comparer les solutions concevables avec l'observation des dimensions du nouveau cristal. Une pareille méthode de procéder est en bon accord évidemment avec les idées de la chimie organique.



Les données cristallines déterminées au goniomètre par von Groth sont :

$$a : b : c = 1,3777 : 1 : 1,4364, \quad \beta = 122^{\circ} 49'.$$

L'examen aux rayons X donne les espacements entre les plans, et, par conséquent, les dimensions linéaires et angulaires de la cellule unitaire. Le poids spécifique étant connu ainsi que le poids réel de la molécule, il est possible de trouver le nombre de molécules dans la cellule : ce nombre est 2. Les dimensions linéaires sont :

$$a = 8,34, \quad b = 6,05, \quad c = 8,69.$$

Pour montrer que ces données sont en accord avec les résultats de l'analyse aux rayons X et, pour illustrer l'application de cette méthode à l'examen d'un cristal simple, nous procéderons comme suit :

En partant des dimensions linéaires et angulaires données plus haut, nous calculons, en premier lieu, les espaces entre les différents plans du cristal. Nous plaçons un point représentatif à chaque sommet du rhomboèdre de la figure et une molécule est déterminée de cette manière. Il y a une seconde molécule dont nous ne connaissons pas encore la position. Nous laissons cela de côté pour le moment et déterminons les espacements des plans comme s'il n'y avait pas d'autres points représentatifs aux sommets. Nous obtenons alors les chiffres de la seconde colonne du tableau I. Les troisième et quatrième colonnes montrent respectivement les espacements observés réellement et leurs intensités approximatives.

TABLEAU I.

Plan.	Espacements		Nature de la réflexion.
	calculés.	observés.	
100.....	7,00	3,46	Indication de 1.
010.....	6,05	2,95	Forte : espacement 6,92.
001 (clivage).	7,30	7,30	Très faible.
110 (naturel).	4,59	4,55	Très forte : également d'ordres supérieurs.
111̄ (naturel).	4,70	4,63	Forte.
201̄ (naturel).	4,17	4,12	Modérée.
021.....	2,79	2,76	Forte.
101̄.....	7,51	3,71	Très faible.
210.....	3,04	2,99	Forte.
211̄.....	3,44	3,39	Forte.

Aucune réflexion n'est obtenue sur les plans : 011, 012, 102̄, 101, 111, 221̄, 112, 112̄, 221, 212, 211, 212.

En comparant les valeurs observées avec celles calculées, on verra que les espacements du plan (001) ont été correctement calculés, tandis que ceux des plans (100) et (010) sont seulement la moitié de l'espacement supposé. Cela veut dire que le point représentant la deuxième molécule se trouvera très approxima-

tivement à l'intersection de deux plans qui sont respectivement à mi-chemin entre les faces (100) et (010) du diagramme. Si l'on veut « interfolier » les plans de cette manière on devra réduire de moitié les espacements. Le point représentatif ne doit pas « interfolier » les plans (001) de cette manière, et puisque les intensités des différents ordres de réflexions sur (001) sont de valeur normale, il est clair que le point se trouve à peu près dans le plan (001), c'est-à-dire que les points représentatifs sont très près de P et Q, comme il est indiqué dans la figure.

Nous avons maintenant à établir la manière dont les deux molécules sont arrangées dans chaque cellule, l'une par rapport à l'autre et par rapport à la cellule, et c'est ce que nous allons tenter de faire maintenant.

Entre temps faisons observer que les angles entre chaque paire de plans qui donnent les réflexions des rayons X peuvent commodément être trouvés et qu'il n'est pas nécessaire pour cela que les faces correspondantes soient visibles dans le cristal. Quelques-unes de ces déterminations sont données dans le tableau II, une grande précision n'a pas été cherchée.

TABLEAU II.

Angles entre :	Calculé.	Trouvé.
100 : 001.....	57.11'	57.16'
110 : 11 $\bar{1}$	36.32	36.34
20 $\bar{1}$: 001.....	85.45	85.48
021 : 001.....	67.47	67.35
20 $\bar{1}$: 10 $\bar{1}$	30.21	50.23
210 : 21 $\bar{1}$	24.12	24.24

L'anthracène est un cristal plus difficile à examiner aux rayons X avec le spectromètre car on ne trouve pas de cristaux de dimensions suffisantes. Il est généralement nécessaire, dans l'emploi de cette méthode, que le cristal ait un poids de quelques milligrammes. L'anthracène peut toutefois être examiné par la méthode de la poudre et d'ailleurs ses données cristallographiques ont été déterminées par des auteurs qui ont eu des cristaux exceptionnels à leur disposition.

De la comparaison de ces données j'ai trouvé que les dimen-

sions de la cellule d'anthracène sont :

$$a = 8,7, \quad b = 6,1, \quad c = 11,6,$$

les angles étant les mêmes que ceux de la naphthaline.

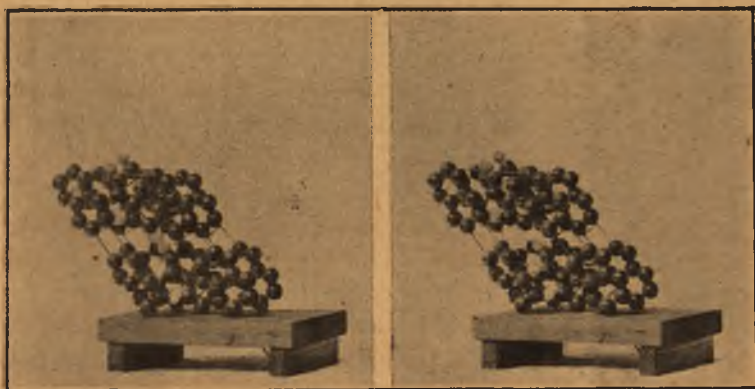


Fig. 12.

Quand nous comparons les cellules de naphthaline et d'anthracène, nous présumons que la molécule, dans les deux cas, se trouve

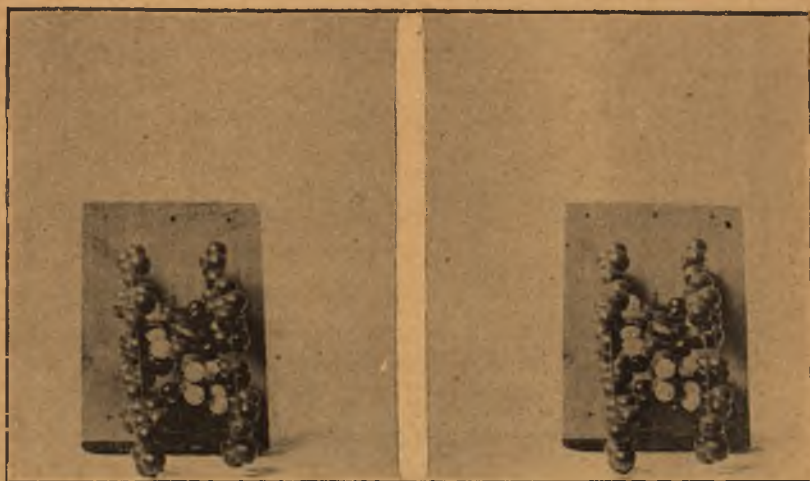


Fig. 13.

sur l'axe c . Car c'est celui-ci qui a grandi de la naphthaline à l'anthracène d'une quantité très voisine de l'épaisseur d'un anneau

benzénique, tandis que les autres axes n'ont subi qu'une petite altération. Il est aussi assez probable que le plan général de la molécule est perpendiculaire à l'axe principal.



Fig. 14. — Relations de trois molécules de naphthaline et de portions d'autres molécules.

L'ensemble de la construction, telle qu'elle vient d'être déduite, est illustrée par les figures 12, 13, 14, 15.

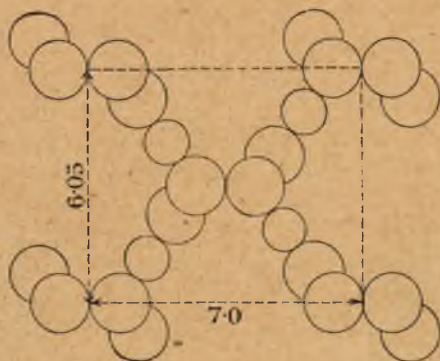


Fig. 15. — Section d'une particule de naphthaline perpendiculaire à l'axe C. avec connexions latérales par l'hydrogène α .

Les longueurs totales des deux molécules, sans tenir compte des atomes d'hydrogène à leurs extrémités, c'est-à-dire dans les positions β , sont 6,41 et 8,86 respectivement. Il y a toutefois une place libre entre les bouts de deux molécules, d'un peu plus

de 2 angströms, dans laquelle deux atomes d'hydrogène doivent être fixés. Cela concorde très bien avec ce que l'on peut attendre; seulement on doit se souvenir que nous n'avons pas jusqu'à présent d'indications définies provenant des études de la structure cristalline au point de vue de la distance réelle entre les centres d'un carbone et d'un hydrogène quand ils sont réunis par une « liaison de valence », ni entre deux atomes d'hydrogène unis d'une autre manière.

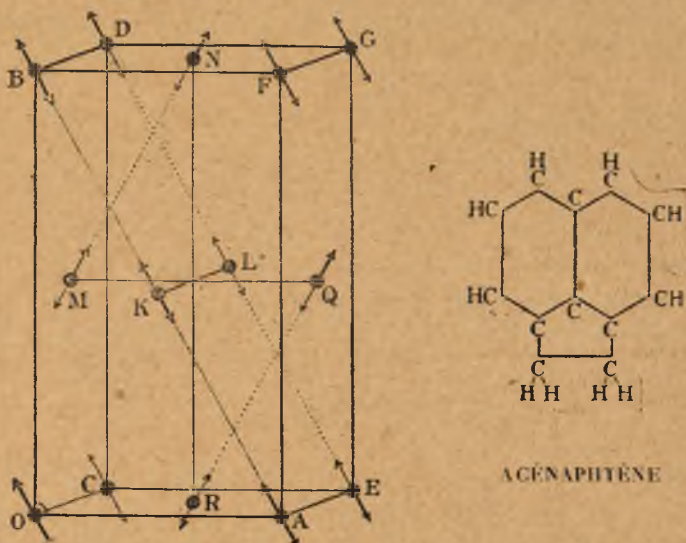


Fig. 16. — Groupement d'acenaphthène, contenant quatre molécules
 $OA = 8,32$ $OB = 14,15$ $OC = 7,26$.

Si le modèle est monté de la manière indiquée on trouve que tous les hydrogènes α , ceux qui sont attachés aux côtés de la molécule, se trouvent contre les atomes de carbone de la molécule voisine et qu'il y a un espace approprié réservé à chacun, d'une grandeur d'un angström environ, la valeur réelle dépendant de l'orientation de la molécule. Les forces exercées à ces jonctions, quoique de beaucoup plus faibles que les forces des valences, sont plus fortes que celles qui s'exercent entre les hydrogènes β ; et, quand le cristal se brise, ce sont celles-ci qui cèdent les premières. Les forces exercées par les hydrogènes α agissent de cette façon à travers les plans 110 et $\bar{1}\bar{1}0$ et il n'est pas surprenant

nant de trouver que ces derniers forment des faces naturelles du cristal et donnent une forte réflexion. La structure trouvée est une structure très vide : c'est comme une dentelle dans l'espace. On peut s'y attendre puisque le poids spécifique est faible.

Le cristal d'acénaphthène est orthorhombique, fait qui semble curieux puisque la molécule est plus asymétrique et irrégulière que celle du naphthalène. Il apparaît toutefois qu'il y a 4 molécules dans la cellule unitaire et que la disposition oblique de la naphthaline est compensée par le fait qu'il y a deux groupes de molécules s'inclinant de manière opposée. La longueur de la molécule est la même que précédemment et le plan de clivage une fois de plus passe par les positions β (fig. 16).

Dans l' α -naphtol, la cellule se présente comme dans la figure 17. Elle peut être divisée en 4 cellules plus petites à chacune desquelles on peut assigner une molécule. Le nombre 4 est déterminé par le fait que le groupe hydroxyle peut être attaché à la molécule à l'un quelconque des 4 points et que 4 molécules sont requises pour pouvoir représenter tous les modes d'attache. La structure n'est pas réellement isomorphe à celle du naphthalène (fig. 17).

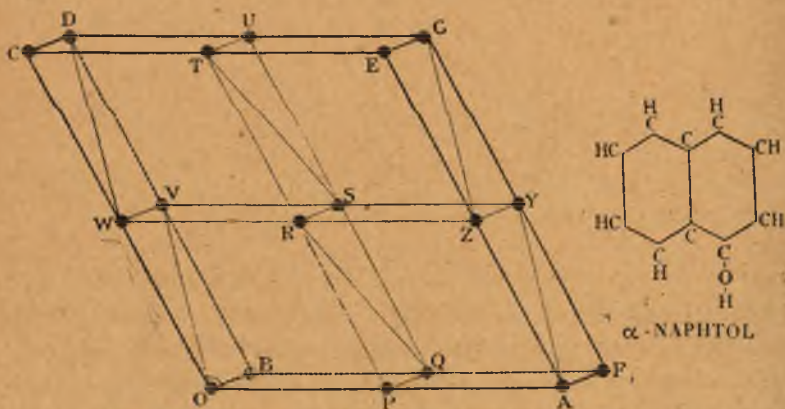


Fig. 17. — Groupement de quatre particules d' α -naphtol.

Dans le cas du β -naphtol, les dimensions de la cellule déterminée aux rayons X, en accord avec les données cristallographiques, sont :

$$a = 5,85, \quad b = 4,28, \quad c = 8,7.$$

Toutefois, probablement, dans une description plus correcte, on doublerait la longueur des axes a et c , et la cellule complète contiendrait 4 molécules comme dans l'autre naphthol. Les axes a et b se sont contractés un peu tandis que c s'est allongé à la suite de la translation du groupe OH d'un côté de la molécule à son extrémité.

Des déterminations ont été faites avec d'autres molécules organiques comme le diphenyle, le benzyle et quelques dérivés du benzène et le benzène lui-même, mais leur interprétation n'est pas encore complète. Rien n'a été trouvé cependant qui fût en contradiction avec les principes établis.

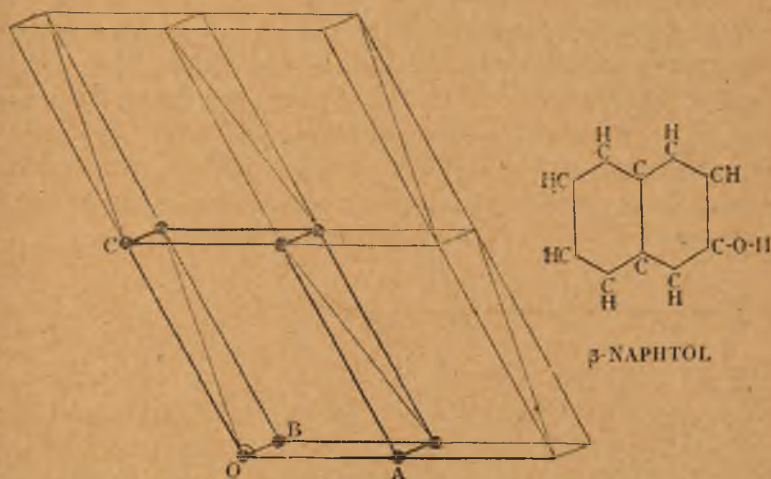


Fig. 18. — Groupement du β -naphthol.

Le résultat général est de nous donner, en tout cas, un dessin d'une molécule organique de la série aromatique, correspondant à une structure solide ayant ses propres proportions définies. Dans le cristal elle est reconnaissable comme une molécule contrastant avec celle du diamant ou du sel gemme. Tandis que les forces qui relient les atomes dans la molécule sont nettement du genre le plus fort, celles qui relient molécule à molécule sont seulement faibles. Elles s'exercent en des points définis de la surface de la molécule de manière qu'une molécule s'attache à une autre en une position parfaitement définie et avec une orientation parfaitement définie. Dans un liquide il se peut que les attaches se

fassent en un point seulement et soient souvent rompues et refaites, mais si deux molécules s'attachent définitivement en plus d'un point de manière convenable, la cristallisation commence. C'est à la forme très complexe mais définie de la molécule et aux modes exacts des points d'attache des molécules avec leurs voisines qu'est due cette immense variété de cristaux organiques ayant une grande précision de formes et de caractère. En réalité on peut dire que c'est sur ces faits que reposent les fondations de la chimie organique.

EXPOSÉ DE SIR BRAGG.

Il n'est pas nécessaire que je répète ce que j'ai dit dans mon rapport, mais je voudrais faire quelques observations générales et ensuite examiner l'un après l'autre les modèles placés sur la table.

Il importe d'observer que le but immédiat de l'analyse par les rayons X est la détermination des dimensions linéaires et angulaires d'une structure cristalline. Les résultats obtenus sont ensuite à la disposition du physicien et du chimiste.

Quand les méthodes d'analyse par les rayons X auront été perfectionnées, elles seront elles-mêmes susceptibles de déterminer les positions relatives exactes des atomes, ainsi que leurs mouvements relatifs. Plus tard, elles permettront de la même manière de déterminer les positions et les mouvements des électrons à l'intérieur de l'atome.

Mais les méthodes, encore très jeunes, sont loin jusqu'ici d'être parfaites. Les mesures des angles et des côtés du réseau peuvent être faites avec une précision de 1 pour 1000 s'il est nécessaire. Mais les positions relatives des atomes dans la maille fondamentale ne sont pas souvent déterminées avec une précision de 1 pour 100; généralement c'est beaucoup moins que cela; et dans de nombreux cas leurs positions ne peuvent être que conjecturées. En fait, nous sommes incapables jusqu'ici d'interpréter toutes les indications que nous obtenons.

En conséquence, la position ne serait pas aussi bonne qu'elle l'est, si nous n'étions pas capables de faire un grand usage de faits déjà connus. Les lois connues de la Cristallographie, de la Physique

ou de la Chimie nous aident à progresser et en retour ces sciences s'enrichissent des informations dérivées de l'application de leurs hypothèses aux nouveaux faits. Au cours des premiers développements de la méthode des rayons X, l'aide la plus grande fut fournie par les règles énoncées par les cristallographes. La solution du problème était facilitée par l'application des lois de symétrie. La valeur de cette aide est toujours très grande. Dans ces dernières années, il a été possible de faire appel à des principes plus particulièrement chimiques et physiques. Il n'a pas été possible jusqu'ici de les poser avec précision; mais cela viendra avec le temps et avec l'usage. C'est sur ces développements que je voudrais spécialement attirer votre attention aujourd'hui.

En premier lieu, je voudrais énoncer un principe considéré par mon fils dans une Note publiée dans le « *Philosophical Magazine* », août 1920. Ce principe est le suivant :

La distance entre les centres de deux atomes qui sont voisins dans l'édifice cristallin peut être obtenue par l'addition de deux quantités que l'on peut appeler les rayons des atomes respectifs. Ces rayons ont la même valeur dans un grand nombre de structures.

La valeur de ce principe ne peut être mise en doute; on peut trouver de nombreuses illustrations dans tous les modèles décrits antérieurement.

Quelques auteurs se sont légèrement trompés sur la signification de cet énoncé original. Ce malentendu provient probablement du fait qu'un atome peut avoir plus d'un rayon de l'espèce définie ci-dessus. Il est en fait incorrect de parler *du rayon* d'un atome. L'ambiguïté est supprimée si nous parlons du *rayon de combinaison* car alors se pose naturellement la question de savoir de quel genre de combinaison il s'agit; et la réponse varie selon que la combinaison comporte ou non des échanges d'électrons, ou pour d'autres considérations possibles.

Nous avons un exemple simple de l'existence possible de plus d'un rayon dans le cas du bismuth ou de l'antimoine.

L'analyse par les rayons X peut être facilitée par la distinction de trois classes au moins de liaisons d'atome à atome; elle a déjà été plus ou moins développée dans les théories de Kossel, Lewis, Langmuir et autres. Il est très possible cependant que la méthode

des rayons X puisse non seulement faire un bon usage d'une telle distinction mais aussi jette quelque lumière sur sa signification. Une classe de liaisons est offerte dans le diamant, une seconde classe dans le sel gemme et la troisième dans les connexions faibles entre les molécules d'un cristal organique. Les trois classes contribuent dans différentes mesures aux propriétés du cristal : sa rigidité, sa conductivité électrique, sa conductivité calorifique, sa dilatation thermique, etc. Il est probable que les observations des constantes physiques d'un cristal aideront à la détermination de sa structure.

Considérons maintenant les modèles, surtout du point de vue qui vient d'être présenté. Un mot d'avertissement mérite d'être dit : il est presque impossible de suivre les résultats de l'analyse par les rayons X sans un modèle ou au moins une photographie stéréoscopique; de sorte que la construction des modèles est amplement justifiée. Il n'est pas possible cependant de construire un modèle qui montre *seulement* ce qui est certain; pour l'achever il sera souvent nécessaire d'admettre certains faits qui sont encore incertains. Il est donc dangereux de tirer une conclusion d'un modèle sans avoir vérifié, en se rapportant aux publications originales, qu'il est légitime de le faire.

La modèle du *diamant* montre :

a. La *tétravalence*.

b. Les *vides* de la *structure* : le nombre des atomes peut être exactement doublé en emplissant les espaces vides. Donc l'atome de carbone qui s'est attaché quatre autres atomes n'en fixe pas un de plus, quoiqu'il ait de l'espace pour cela.

c. La rigidité due à une résistance à tout changement dans l'orientation relative des liaisons.

La *fluorine* montre un arrangement selon le mode 8 : 4. Chaque Ca est entouré par 8 F; chaque F par 4 Ca.

La structure de Ca F_2 aurait pu être presque complètement prévue par une application du principe des rayons de combinaison. La distance du centre d'un F au centre d'un Ca doit être toujours la même. La densité du cristal est connue, ainsi que sa forme cubique. Ces conditions ne peuvent être satisfaites que par un nombre très limité de solutions.

(Échelle $1/10^8$.)

La *glace* montre une autre solution du problème quand le nombre des atomes d'une espèce est le double de l'autre. C'est un arrangement dans le rapport $4:2$, et non $8:4$ comme CaF_2 .

(Échelle approximativement $1/10^8$.)

Le *corindon* ou rubis est un arrangement selon le rapport $3:2$. Chaque Al touche 6 O et chaque O touche 4 Al. Il semble très probable que chaque Al en touche un autre aussi; mais ceci est, dans un certain sens, accidentel. Ils sont amenés en contact malgré leur propre répulsion mutuelle par les forces provenant des répulsions mutuelles des O.

(Échelle $1/10^8$.)

La *sénarmontite* est un autre arrangement du type $3:2$; les atomes d'antimoine sont complètement séparés les uns des autres et forment un réseau à faces centrées.

(Échelle $1/10^8$.)

Le *bismuth* (ou l'antimoine, ou l'arsenic) montre l'existence de deux rayons de combinaison appartenant à un même atome dans le cristal. D'un côté, chaque atome partage des électrons avec trois autres atomes; la distance entre les centres est 2,9. De l'autre côté il y a contact sans échange d'électrons et la distance est 3,4. Les plus grands rayons de combinaison de l'antimoine et de l'arsenic sont presque égaux, mais le plus petit rayon de l'arsenic est inférieur au plus petit rayon de l'antimoine.

La *sénarmontite* et l'*arsénolithe* ont très approximativement les mêmes dimensions linéaires; mais celles de l'arsenic sont moindres que celles de l'antimoine.

Celles de la *claudérite* (As_2O_3 monoclinique) sont aussi moindres que celles de la *valentinite* (Sb_2O_3 orthorhombique). Dans ces cristaux il y a probablement partage d'électrons entre paires d'atomes As ou Sb respectivement.

Il faut noter que le bismuth se clive perpendiculairement à l'axe ternaire et se dilate sous l'action de la chaleur davantage dans la direction de cet axe.

Le *graphite* montre l'extraordinaire séparation de couche à couche: la distance entre des centres voisins dans une couche est 1,54 U.A. La plus petite distance entre les atomes de deux

couches différentes est 3,25 U.A. L'atome de carbone a deux rayons de combinaison peut-être.

La *naphthaline* (échelle $1/10^8$).

Pour trouver une solution pour les cristaux organiques, on admet provisoirement que l'anneau simple ou double qui a survécu au changement du diamant en graphite peut survivre à une rupture ultérieure de la couche du graphite. On trouve alors que les molécules coïncident d'une façon très raisonnable avec la maille élémentaire, que les plans de clivage sont interprétés naturellement et que, dans les cas examinés, les substitutions dans la molécule ou les additions à la molécule de naphthaline produisent les changements de forme de la maille qui peuvent être prévus.

DISCUSSION DU RAPPORT DE SIR WILLIAM H. BRAGG.

Sir POPE. — Il y a 20 ans on n'avait pu constater presque aucune relation entre la constitution chimique et la structure cristalline d'un corps quelconque, bien qu'une quantité énorme de faits expérimentaux avaient été amassés sur les constantes cristallographiques des substances chimiques. A part la soi-disant loi de l'isomorphisme, qui n'était, et qui n'est encore, que très imparfaitement comprise, il n'existait aucune science de cristallographie chimique ressemblant à une collection d'observations expérimentales coordonnées ou cimentées par une théorie effective.

Je voudrais vous faire remarquer que, nonobstant le grand développement des méthodes expérimentales qui est résulté du travail des Bragg père et fils, notre situation, en ce qui concerne une théorie compréhensible, n'a pas été améliorée. Bien que nous ayons acquis une connaissance intime de l'arrangement des atomes et des molécules dans les édifices cristallins, nous n'avons jusqu'à présent aucune conception des conditions qui règlent l'arrangement cristallin des composants d'une substance chimique quelconque.

La première grande étape dans la cristallographie chimique reste encore à faire, c'est-à-dire établir une relation entre les fonctions chimiques d'une substance et la structure cristalline qu'elle présente, trouver dans les résultats obtenus par l'application de la méthode Bragg une liaison entre la configuration moléculaire du chimiste et l'arrangement cristallographique des atomes. Naturellement la méthode Bragg est un outil pratique d'énorme puissance et ne se présente pas comme une méthode théorique; cependant ses résultats nous indiquent, à un certain point, quelles sont les questions qui doivent s'élever aussitôt qu'on fait des essais théoriques dans la cristallographie chimique.

Depuis à peu près 20 ans, mon collègue, Mr W. Barlow et moi, essayons de construire une méthode théorique pour envisager les problèmes cristallographiques. Nous faisons la supposition qu'on peut regarder les atomes comme ayant une forme sphérique et

que l'arrangement des atomes dans l'édifice cristallin est simplement un arrangement d'équilibre; une fois cette condition postulée, l'arrangement d'équilibre de l'assemblage de sphères se transforme en l'empilement le plus serré des sphères atomiques. Le développement de nos conceptions nous indiqua que les volumes occupés par les différents atomes composant un corps cristallin sont approximativement proportionnels à leur valence. Les résultats que nous avons obtenus sont en quelques cas semblables à ceux que nous donne la méthode Bragg, mais, dans d'autres cas, il y a un désaccord complet.

Aujourd'hui il est plus important qu'autrefois qu'on nous donne une théorie suffisante qui puisse servir de base solide à la chimie cristallographique, ou compléter nos connaissances pratiques élargies par la méthode Bragg. Cependant, nous avons affronté d'énormes difficultés et nous ne pouvons pas voir clairement comment il faut traiter les problèmes. Prenons un cas particulier.

Sir W. Bragg nous a exposé ses modèles de l'arrangement atomique du diamant et du graphite. Il tire la conclusion, comme Barlow et moi, que dans les deux cas les atomes de carbone se trouvent disposés en couches identiques. Si l'arrangement que Barlow et moi présentions pour le diamant est divisé symétriquement en groupes tétraédrique, de 4 sphères, et si l'on remplace chacun de ces groupements de 4 par une grande sphère, il en résulte l'arrangement de Bragg. Il est donc indiqué que nous devons modifier notre conception et que pour la construction de nos arrangements d'équilibre nous devons remplacer les sphères par des groupements de sphères, et que chaque groupement représente un atome.

Depuis quelque temps Barlow s'est occupé du développement de cette manière de voir le problème; chaque atome dans ces empilements est représenté par un groupement de sphères de la même grandeur, le nombre de sphères dans le groupement étant identique à la valence de l'atome représenté. Les résultats qu'a obtenus Barlow sont en bien des cas identiques à ceux donnés par la méthode Bragg. Dans les modèles que Sir Bragg nous a présentés, chaque atome est représenté par une sphère de volume proportionnelle au volume atomique de l'élément; Barlow et moi, nous avons trouvé plus pratique de découper nos modèles en

cellules à faces planes, par des plans tangents aux points de contact des sphères. Les édifices sont ainsi divisés en cellules à faces planes dont chacune contient un atome; nous appelons ces cellules les domaines d'influence des atomes. Le domaine atomique du carbone dans ce modèle du diamant se révèle comme un cubo-octaèdre; le groupement de 4 sphères, qui se trouvent dans l'arrangement modifié pour le mettre en accord avec l'arrangement Bragg, se présente comme un domaine atomique constitué par un groupement de 4 cubo-octaèdres.

Mais pour le passage du diamant Bragg au graphite de Bragg, une difficulté se présente. Les couches atomiques dans le graphite sont identiques à celles du diamant, mais la distance entre elles est beaucoup plus grande que dans le diamant. Le domaine atomique apparaît comme atténué dans la direction perpendiculaire au plan de la couche.

Avant de nous trouver en possession d'une méthode théorique pour traiter la chimie cristallographique, c'est-à-dire avant de pouvoir prévoir l'arrangement cristallin des fonctions chimiques, il faut nous expliquer la raison de l'existence de ces grands vides dans les édifices cristallins.

La suggestion a été présentée que le fait, que les lignes qui attachent chaque atome à ses quatre voisins dans le diamant de Bragg sont arrangées dans l'espace comme les directions des valences dans la molécule de méthane, nous indique que les résultats obtenus par Bragg sont une confirmation de nos conclusions de la chimie organique en ce qui concerne la configuration moléculaire. Il me paraît cependant qu'une telle suggestion ne peut pas être acceptée sur la considération d'un seul cas. La relation indiquée disparaît quand on passe du diamant au graphite, et je suis porté à croire que l'analogie présentée est probablement fausse.

La méthode de Bragg nous a déjà fourni des résultats d'une importance telle qu'on peut ne pas exagérer. Mais en même temps, il ne faut pas oublier qu'elle ne nous donne pas un procédé de traitement théorique des problèmes de la chimie cristallographique. L'énoncé d'une théorie satisfaisante, qui puisse servir de guide dans ce champ très accidenté de la science, se fait toujours attendre.

On peut remarquer, bien qu'un certain nombre de corps cris-

tallins aient subi déjà un examen par la méthode des rayons X, que les cas étudiés ne sont pas bien reliés entre eux. On pourrait sans doute se figurer des séries de substances chimiques alliées, de l'étude desquelles on pourrait retirer des conclusions fondamentales sur la constitution moléculaire. Il n'y a aucun doute que les chimistes se mettront avec enthousiasme au service de Sir W. Bragg pour choisir des séries de corps convenables et pour l'aider dans leur préparation.

M. URBAIN. — Sir Bragg a donc entrepris d'établir à l'aide de ses représentations spéciales des relations entre les structures organiques et les propriétés cristallographiques.

Pour ce qui est des corps inorganiques, il m'a paru que dans le corindon, l'atome d'aluminium est en relation avec 6 atomes d'oxygène; or, selon Werner, l'aluminium a le nombre 6 comme indice de coordination.... Il y a là une concordance intéressante; et il serait intéressant de savoir si elle peut être généralisée.

M. DELÉPINE. — M. Jaeger a apporté récemment une contribution à la connaissance des relations qui existent entre la constitution chimique et la forme cristalline. Mais il y a de très nombreuses formes de constitution et il n'existe que peu de formes cristallines. Il faut bien peu de chose pour modifier cette dernière; une molécule d'eau suffit parfois, surtout en chimie minérale.

M. URBAIN. — Les chimistes accordent trop peu d'importance à l'existence de l'eau, et c'est un tort évident. Ils emploient abusivement l'expression d'eau de cristallisation comme si cette espèce d'eau n'intervenait que dans le phénomène de la cristallisation mais dans les complexes du chrome par exemple, il n'y a d'autre différence entre l'eau de cristallisation et l'eau de constitution qu'en ce que celle-ci est fixée un peu plus solidement.

M. SWARTS. — Dans le même ordre d'idées, il serait intéressant de demander à M. Bragg ou à ses collaborateurs d'étudier les chloroplatinates (indice de coordination = 6), les fluosilicates et certains composés du cuivre (indice de coordination = 4); les érythrooxalates de Delépine se prêteraient bien à cette recherche.

M. CHAVANNE. — Il y a une question que les chimistes discutent depuis longtemps, c'est de savoir, parmi les isomères éthyléniques, quels sont les dérivés cis et trans. Je pense qu'à cet égard la méthode de M. Bragg pourrait apporter une contribution décisive. Le choix d'une substance appropriée serait peut-être difficile; on pourrait considérer les biiodures d'acétylène, substances à petite molécule renfermant seulement trois espèces d'atomes et où l'atome d'iode, lourd, diffracterait beaucoup. D'autre part, à propos de la façon dont M. Bragg interprète les propriétés du diamant et du graphite, je me demande si l'étude des éthyléniques ne pourrait pas apporter des arguments sur la fragilité de la liaison éthylénique et la rapprocher des liaisons verticales des modèles de M. Bragg. Il est généralement admis que le pouvoir lubrifiant des huiles est en rapport avec leur indice d'iode et le graphite est aussi un lubrifiant.

M. URBAIN. — Dans la famille du platine il y a un cas analogue, celui des composés platineux $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{X}^2$, dont on connaît deux séries qui sont regardées comme différant par isomérisie cis trans.

M. HALLER. — Toute une partie de la chimie organique, toute la tautomérie peut être envisagée. Quelle sera, par exemple, la forme de la résorcine et de la phloroglucine à l'état cristallin ?

Sir W. POPE. — En ce qui concerne l'existence d'isomères entre composés de constitution peu compliquée, je voudrais vous rappeler que deux isomères de la composition $(\text{CH}_3)_2\text{FeI}^2$ ont été préparés dans mon laboratoire par M. Vernon. Ces deux corps se distinguent très nettement par leurs propriétés chimiques, leur forme cristalline et leur action physiologique. L'existence de cette espèce d'isomérisie a été reconnue en plusieurs composés du même type qui contiennent du tellure quadrivalent.

M. R.-H. PICKARD remarque que les modèles de structure exposés par Sir W. Bragg représentent l'arrangement des atomes dans les cristaux solides et qu'il y a peut-être une autre structure à l'état fondu ou en solution. Il appelle l'attention sur le

phénomène observé dans les séries homologues de dérivés organiques simples où le pouvoir rotatoire montre des maxima quand la chaîne moléculaire contient 5, 10 ou 15 atomes de carbone. On peut aussi rapporter que les pouvoirs rotatoires des éthers de tétrahydronaphtol montrent des régularités analogues à celles des éthers d'isopaléol qui est un dérivé de l'hexahydrobenzène.

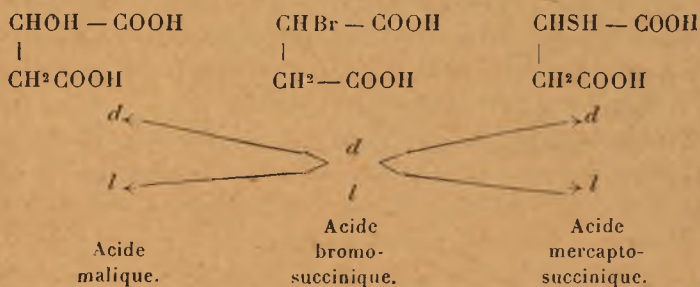
M. EINAR BIILMANN. — La chimie organique a besoin de tous les moyens qui permettent d'examiner les espèces chimiques sans les altérer ni les détruire. Aussi les méthodes de Sir W. Bragg seront-elles les bienvenues en chimie organique, et nous suivrons ses recherches avec le plus vif intérêt.

Mais comme Sir W. Bragg se sert des résultats de la chimie organique, on peut être tout à fait sûr d'avance que la chimie organique, de son côté, mobilisera tous les faits à sa disposition pour critiquer les formules avancées par Sir W. Bragg, quand elles ne s'accorderont pas avec les théories et les vues de la chimie organique, dont le système est à ce point coordonné, que l'on ne peut guère l'attaquer en un point essentiel isolé, sans porter atteinte en même temps à tout le système. Je vais donc moi-même commencer la critique. Si nous regardons le modèle de naphthaline, que nous a montré aujourd'hui Sir W. Bragg, nous trouverons que les atomes d'hydrogène α sont placés de telle sorte que la substitution de l'un ou de l'autre donnera naissance à deux naphtols stéréoisomériques, dont l'un est l'image inverse de l'autre. Mais nous ne connaissons qu'un α -naphtol. Peut-être est-ce la faute de la chimie organique? Mais nous ne pouvons manquer d'envisager une autre possibilité, à savoir que la faute peut résider dans la formule proposée par Sir W. Bragg? Quoi qu'il en soit, la lutte entre les anciennes idées et les idées de Sir W. Bragg me semblent devoir causer des discussions et des expériences de la plus haute importance.

Sir W. Bragg nous a dit qu'il serait content de recevoir du côté des chimistes des échantillons de cristaux des espèces chimiques. Mais, comme nous connaissons presque 200 000 espèces chimiques organiques, nous nous trouvons embarrassés par ces richesses. Voilà pourquoi je me permets de demander à Sir William Bragg

de nous dire s'il ne peut nous indiquer les caractères de constitution ou de composition qu'il considère comme les plus importants pour qu'une étude d'un corps organique par ses méthodes réussisse. Bien des problèmes différents en chimie organique nous semblent à nous, chimistes, justement propres à pareille étude.

A titre d'exemple, je vais mentionner un cas spécial, mais de haute importance, c'est la classification des stéréoisomères, par exemple la classe suivante de 6 membres :



Chacun de ces acides existe sous deux formes, la dextrogyre (*d*) et la lévogyre (*l*) qui se représentent par des images inverses. Mais, comme il est possible de transformer, par exemple, l'acide *d*-bromosuccinique soit en les formes *d*, soit en les formes *l* des deux autres acides, on ne sait point comment les différents acides correspondent l'un à l'autre eu égard à la configuration stéréochimique. Il me semble possible que les méthodes de Sir W. Bragg puissent rendre de très importants services à la chimie organique en lui donnant des renseignements sur la configuration de ces molécules, parce que, en même temps, nous aurions des renseignements sur le *mécanisme des transformations par substitution*.

Je mentionnerai encore, entre autres, un exemple d'un phénomène jusqu'ici inexplicable par voie chimique, c'est la variation du point de fusion dans les séries homologues des acides gras $\text{C}_n \text{C}_{2n+1} \text{COOH}$ et des acides bibasiques $(\text{CH}^2)^2 (\text{COOH})^2$. Il me semble possible que les méthodes de Sir W. Bragg soient aptes à nous indiquer les particularités des molécules en question, qui sont responsables des phénomènes observés.

Sir William BRAGG. — On peut tracer comme suit les caractères de choix qui rendent les cristaux propres à l'investigation par les rayons X parmi les innombrables corps organiques.

1^o Pour l'emploi du spectromètre d'ionisation un cristal doit être de composition uniforme sans que pour cela l'existence de faces visibles soit nécessaire. Il doit peser au moins 2 ou 3 milligrammes. La pureté n'est pas essentielle en elle-même, mais seulement pour autant qu'elle affecte la croissance du cristal jusqu'à une grandeur convenable. Pour la méthode d'examen à l'état de poudre, il n'y a pas de limite inférieure de taille du cristal; en fait, la poudre ne saurait être trop fine.

2^o Il y a un grand avantage à avoir un groupe de composés apparentés, par exemple, une série isomorphe de dérivés halogénés du benzène ou de la naphthaline. Il est très avantageux qu'un membre du groupe puisse être examiné au spectromètre d'ionisation.

3^o Il est évidemment sage d'aller du simple au complexe.

4^o Évidemment aussi, il est désirable de s'attacher au cas ayant un intérêt spécial au point de vue chimique.

5^o Il est possible, quoique moins commode, de travailler à des températures en dessous de la normale; mais à présent, il est encore difficile d'examiner à une température beaucoup inférieure à la normale.

M. DEBIERNE. — La constitution cristallographique dans la méthode de Sir Bragg s'établit par des mesures d'angles et de réflexion; la constitution moléculaire n'est révélée que par des différences d'intensité, ce qui est plus délicat.

Je voudrais adresser aussi à Sir Bragg une question à propos de la diffraction des rayons X par les liquides et de la production d'anneaux de diffraction, phénomène observé par M. Debye et par lui-même; je crois que le phénomène est très général. Il s'observe par exemple aussi bien pour le mercure que pour le benzène. J'ai cherché à l'expliquer en considérant chaque molécule ou un des atomes qu'elle contient comme centre de diffraction, et en supposant que les molécules dans le liquide sont le plus souvent à égale distance les unes des autres réalisant ainsi une symétrie sphé-

rique. Il doit alors se produire un minimum dans la déviation des rayons diffractés, un maximum d'énergie diffractée dans cette direction et par conséquent des anneaux dans certains cas. Sir Bragg pense-t-il que cette explication est valable dans certains cas ?

Le même raisonnement peut naturellement être fait en considérant l'équidistance des atomes à l'intérieur des molécules liquides et alors on fait intervenir la constitution moléculaire.

M. DEBIERNE. — Dans le benzène, les atomes combinés ont des distances fixes et, dans ce cas, les anneaux de diffraction peuvent être attribués à la disposition régulière des atomes dans la molécule. Mais dans le mercure, il n'en est probablement pas de même, et l'on doit peut-être attribuer le phénomène à une symétrie sphérique de la constitution du liquide. En réalité, il me semble que les deux phénomènes doivent exister et doivent être envisagés pour l'explication de la diffraction des rayons X par les liquides.

M. F.-M. JAEGER. — A propos des remarques de M. Delépine concernant mes recherches des formes cristallines des sels complexes et de la relation entre leur constitution chimique et leur symétrie cristalline, je regrette de devoir constater que cette relation est par trop éloignée. Il est remarquable que dans plusieurs cas, comme par exemple chez le $[\text{Co}(\text{Eine})_3] \text{Cl} + 3^3 \text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁾, etc. où l'on pourrait prévoir une forme cristalline d'une certaine symétrie, eu égard à celle de la molécule elle-même, on rencontre souvent la symétrie attendue chez le corps *racémique* tandis qu'en d'autres cas ce sont les *antipodes actifs* et non les racémiques qui montrent une telle analogie. Mais il y a aussi nombre de cas où ni le racémique ni les antipodes ne trahissent une relation de cette espèce avec la symétrie des molécules elles-mêmes. C'est principalement le nombre des molécules d'eau de cristallisation qui cause cette divergence entre la théorie et l'expérience; même des petites différences d'une demi-molécule d'eau par exemple sur une molécule de poids moléculaire considérable paraît avoir cette influence perturbatrice.

De plus, je voudrais fixer l'attention de Sir Bragg sur le phénomène connu depuis longtemps des cristallographes, qu'en étudiant

⁽¹⁾ Dans cette formule Eine-éthylène-diamine, voir JAEGER, *Lectures on the principle of symmetry*, Amsterdam, 1920, p. 110.

les diverses modifications polymorphes d'une même substance, souvent les paramètres des cristaux, mesurés selon *deux* directions dans l'une des modifications, sont à peu près égaux à ceux de l'autre, tandis qu'il n'y a de différence notable que dans la troisième direction principale. Ceci est analogue, du point de vue de la structure moléculaire, au fait constaté par Sir Bragg chez le graphite, où des couches parallèles d'atomes, existant dans le diamant, se sont aussi conservées pendant la transformation polymorphique. On peut même constater, dans beaucoup de cas, qu'en cristallisant simultanément d'une même solution, les deux modifications s'assemblent parfaitement orientées l'une et l'autre par rapport à ces directions. C'est pour cela que l'étude de semblables modifications polymorphes me semble extrêmement importante, du point de vue de Sir Bragg.

Sir Bragg me permettra, j'espère, de lui poser encore quelques questions. S'il est vrai que la distance du centre d'un atome et d'un autre, auquel il est lié, est toujours définie, de quelle manière faut-il alors expliquer le fait curieux, que le chlorure de sodium et le chlorure de potassium, qui ont une structure parfaitement analogue du réseau cristallin, n'ont pas en même temps la même symétrie ? Car le sel de sodium est holoédrique, tandis que le sel de potassium a la symétrie hémiedrique. Depuis le travail de M. Chemchusny il est devenu clair, qu'à une température plus élevée que 400° ou 500° C. je crois, des cristaux mixtes complètement homogènes se forment, l'analogie des molécules donc étant parfaite, tandis qu'aux températures inférieures, ces cristaux mixtes ne peuvent plus subsister, mais se séparent comme cela se passe entre substances différentes. Je ne vois pas de quelle manière ce fait est conciliable avec le théorème énoncé par Sir W. L. Bragg.

Voici encore une question, qu'il faut se poser : comment l'hypothèse de Sir William Bragg, que dans les cristaux du diamant, du bismuth, de l'arsenic, etc. les liaisons entre les atomes consistent en des électrons communs entre eux, peut-elle être mise en concordance avec les conceptions de MM. Rutherford et Bohr sur la nature de l'atome en général ? Car selon les vues courantes, les électrons des atomes sont toujours en rotation rapide autour du noyau de l'atome. Si la position des électrons de valence détermine alors

la symétrie du cristal, comme Sir William Bragg le pense, on peut se demander pourquoi l'observation des positions moyennes dans le temps, de ces électrons, ne conduit pas à la conception d'une distribution des électrons de symétrie sphérique dans l'espace, telle que des symétries cristallines autres que sphérique (amorphe) ou peut-être cubique seraient exclues ? C'est-à-dire de quelle manière les vues de Rutherford-Bohr, concernant les mouvements rapides dans l'intérieur des atomes, seraient-elles conciliables avec les conceptions statiques, qui sont le fondement de la théorie de Sir William Bragg ?

A propos des remarques de M. Debiere et de M. Bragg concernant la possibilité de déterminer la position et la structure des molécules organiques dans les cristaux de ces substances, il me semble que si l'intensité relative des « réflexions » dépend de la distribution des électrons dans ces molécules composées, les conclusions tirées des résultats expérimentaux peuvent être éventuellement troublées, car les positions des électrons dans toutes les molécules peuvent ne pas être véritablement synchroniques. Est-il alors vraiment nécessaire de faire avec Sir William Bragg cette supposition complémentaire ?

Sir W. BRAGG. — Je suis très obligé à M. Jaeger pour son allusion à certaines variétés cristallines polymorphes dont les rapports mutuels rappellent à certains égards ceux qui relient le diamant au graphite : l'analyse de leur structure serait hautement intéressante.

Aucune explication ne peut être donnée à présent de la différence du degré de symétrie des chlorures de sodium et de potassium. Comme mon fils et moi, nous l'avons fait observer dans notre ouvrage « X Rays and Crystal Structure », la théorie générale de la structure des cristaux n'est pas affectée en cela. L'effet peut être supposé provoqué par quelque influence secondaire minime encore inconnue. La théorie de Bohr s'occupe de l'explication des spectres atomiques. Ses succès dans cette direction sont fameux, mais elle ne donne aucune explication évidente de la structure cristalline et à cet égard elle est réellement en défaut. Nous pouvons attendre de l'avenir l'apparition d'une théorie plus large qui expliquera à la fois les phénomènes, auxquels Bohr s'attache, des orbites atomiques, et ceux que Lewis et Langmuir attribuent à un partage

d'électrons plus ou moins fixes en certains points de la surface atomique. Mais, pour le moment, chaque théorie, prise à part, est très utile à sa façon.

La détermination de la position et du mouvement des électrons dans les atomes, qui peut être plus compliquée dans les cristaux complexes que dans les cristaux simples, est certainement un des problèmes les plus difficiles que puissent rencontrer les méthodes d'analyse par rayons X.

Mais celles-ci paraissent posséder une telle capacité de développement qu'on ne peut trop attendre de leur succès final. Puisque tout mouvement d'électrons et tout degré de synchronisme susceptibles d'exister auraient leurs effets propres sur les intensités relatives des différents ordres de réflexion sur un plan quelconque et à une température quelconque, un nombre énorme de données sont disponibles pour la solution des équations appropriées.

M. LOWRY. — Parmi les nombreux résultats qu'a donnés l'application des rayons X à l'étude de la structure cristalline, je n'en connais point d'un plus grand intérêt, que la méthode de représentation par laquelle la structure du diamant peut être convertie en celle du graphite. Dans le diamant tous les atomes sont fixés rigidement par des covalences et il n'y a pas d'électrons libres. Dans le graphite, les propriétés métalliques, telles que l'éclat et la conductibilité, apparaissent et indiquent clairement l'existence d'électrons libres. Dans le cristal, où sont ces électrons ? La structure du sodium diffère de celle du chlorure de sodium en ce que les positions occupées par le chlore dans ce dernier paraissent être occupées par les électrons dans le premier. Dans le cas du graphite on peut supposer que les électrons sont situés dans les positions qui seraient occupées par les atomes saturant la quatrième valence manquante de chaque atome de carbone, c'est-à-dire en couches alternant avec les couches d'atomes de carbone. Il est cependant très difficile de construire un modèle pour cette représentation, car les octets des atomes de carbone ont chacun un électron manquant, tandis que les propriétés du graphite montrent la présence d'électrons libres, c'est-à-dire d'un surplus d'électrons par rapport à ceux qu'exige un groupement stable des atomes du carbone.

L'étude de la structure cristalline permet de plus de fournir de nouvelles définitions des termes métal, non-métal et métalloïde selon les traits suivants :

I. Un non-métal est formé des cristaux dont toutes les valences sont des covalences. Les lignes joignant les atomes sont identiques aux positions de soudure de la chimie structurale, comme, par exemple, dans le diamant, où les atomes sont groupés en tétraèdres l'un autour de l'autre.

II. Un métal forme des cristaux dans lesquels chaque atome est converti en un ion par arrachement d'un ou plusieurs électrons libres. Les lignes joignant les atomes ne sont pas occupées par des soudures et chaque atome forme un ion séparé.

L'étude du graphite, d'une part, et de l'antimoine et du benzène d'autre part, indique qu'un compromis entre I et II est possible et qu'il peut exister une classe de métalloïdes vrais définie comme suit.

III. Un métalloïde est un élément qui forme des cristaux dans lesquels les lignes joignant des atomes adjacents représentent des soudures ou unions par covalences, tandis que dans d'autres directions il n'y a aucune union entre atomes adjacents, ceux-ci étant séparés par des couches d'électrons libres.

M. EINAR BILMANN. — Je suis tout à fait de l'avis de M. Lowry, que les deux formes des α -naphtols sont peut-être très labiles, mais si elles existent dans le mélange racémique, qui forme, selon Sir W. Bragg, le cristal de l' α -naphtol, c'est aux chimistes d'essayer de les isoler, c'est-à-dire de trouver la température et les autres circonstances, qui permettront la séparation.

Quant à la comparaison avec les deux *o*-dibromobenzènes hypothétiques, je pense que les théories modernes de valence ne justifieront que l'existence d'un seul corps de ce nom.

M. URBAIN. — La définition que M. Lowry nous donne du métal et du métalloïde est basée sur la conductivité et la réflexion métallique. Or, parmi les sulfures, certains possèdent la réflexion

métallique comme la galène; d'autres comme la blende ne la possèdent pas. Il serait bien intéressant de comparer ces deux groupes de sulfures métalliques et métalloïdiques par la méthode de Bragg.

M. DEBIERNE. — Je voudrais poser une question à propos de l'observation de M. Lowry et de la théorie de Langmuir.

Considérons le phénomène fondamental de la diffraction des rayons X dans le Na Cl par exemple. Les centres de diffraction sont les électrons des atomes de Na et Cl. On peut considérer le phénomène de la diffraction comme une sorte de résonance forcée de ces groupes d'électrons. Les distances entre les groupes sont probablement assez grandes et l'on comprend ainsi la possibilité d'interférer. Mais si l'on considère, à la manière de Kossel ou de Langmuir, des molécules contenant des octets où les électrons peuvent être communs à 2 atomes différents, les groupes d'électrons atomiques ne sont plus alors très éloignés les uns des autres. Ils ne peuvent plus être considérés comme des centres distinctifs de diffraction. D'autre part, on ne suppose pas généralement les électrons comme occupant des positions fixes; je ne vois pas encore bien comment on peut de l'observation des phénomènes de diffraction dans les cristaux obtenir des renseignements très précis sur la constitution des molécules à fortes liaisons internes et je serais reconnaissant à Sir Bragg de bien vouloir nous donner quelques renseignements complémentaires à ce sujet.

M. MOUREU. — J'ai assisté en chimiste à l'exposé magnifique des travaux de Sir Bragg et je ne puis me défendre d'une réelle émotion en présence des espoirs immenses qui résultent pour nous des perspectives qui nous sont offertes. Grâce à la méthode de Sir Bragg qui sera sans doute perfectionnée par lui-même ou ses disciples, on pourra désormais déterminer la structure des cristaux et aussi explorer la molécule elle-même, comme on peut déterminer la richesse d'une solution sucrée au moyen d'un rayon de lumière polarisée.

Si ces espoirs se réalisent, nous sommes à l'aurore d'une époque nouvelle et d'une fécondité sans limite pour la chimie. S'il devient possible aux chimistes de déterminer la constitution d'une molé-

cule sans la toucher pour ainsi dire, ce sera un progrès considérable.

Pour déterminer la constitution des molécules compliquées comme celles des alcaloïdes par les procédés ordinaires chimiques, il a fallu de nombreuses années d'efforts de la part des plus habiles chimistes. Le jour où les physiciens auront mis au point à l'usage des chimistes ce nouvel outil, nous irons infiniment plus vite et la chimie connaîtra une époque vraiment héroïque, une période de progrès rapides comme elle n'en connut peut-être jamais. On ne saurait prévoir toutes les conséquences en chimie pure et appliquée de cette utilisation courante des rayons X. Les chimistes remercient chaleureusement Sir Bragg. Comme il ne peut suffire seul à toutes les études qui s'offrent à lui, il faut introduire sa méthode dans nos laboratoires et, à cet effet, nous le prions d'accepter les élèves que nous pourrions lui proposer.

M. SWARTS. — Deux sortes de réseaux apparaissent dans les modèles de M. Bragg, les réseaux atomiques et les réseaux moléculaires. En effet, dans les substances organiques, nous voyons apparaître la molécule comme élément du réseau.

Le dessin fait par M. Bragg, et qui est représentatif du réseau moléculaire, suggère des réflexions. Cette représentation repose sur l'observation de certaines raies de diffraction.

Ces raies correspondent au réseau principal (moléculaire). On peut se demander si en développant davantage le spectre on ne pourrait pas faire apparaître des raies constituées par les lignes régulières de second ordre et qui correspondraient aux points réticulaires atomiques. Cela permettrait de réaliser en chimie organique ce que Sir Bragg a fait en chimie minérale à la condition d'examiner des molécules relativement simples telles que CH_2O par exemple.

Je voudrais faire une remarque au point de vue de la philosophie scientifique. Il y a quelques années il y avait encore des partisans de la théorie du mixte. C'est aux magnifiques travaux de M. Perrin que nous devons d'avoir une preuve tangible de l'existence des molécules; M. Bragg nous a rendu au point de vue de l'atome le même service.

M. URBAIN. — On ne peut pas tout demander à Sir Bragg. Il serait intéressant de sérier les demandes. Je ne sais si Sir Bragg a examiné les deux chlorures isomorphes de potassium et d'ammonium. Ce dernier est intéressant par le radical qui y joue le rôle d'ion positif, remplaçant isomorphiquement l'élément potassium.

M. MAUGUIN. — Les moyens qui permettent de déterminer les atomes dans la molécule doivent permettre aussi de déterminer les électrons dans l'atome.

M. SWARTS. — Une remarque encore au sujet des modèles du graphite de Sir Bragg; ce modèle comporte des atomes de carbone liés d'une part à trois groupements phényle et orientés d'autre part vers la couche de séparation renfermant des électrons. Ces atomes de carbone sont comparables à l'atome de carbone central du triphénylméthyle.

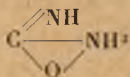
On peut ainsi concevoir l'ionisation curieuse de ce dernier.

M. ARMSTRONG :

La représentation de la structure moléculaire en unités de volume dans l'espace (Hypothèse de Barlow).

La méthode par laquelle Barlow et Pope ont cherché à relier la forme cristalline à la structure moléculaire implique l'hypothèse que le volume occupé par chaque atome dans une molécule varie directement avec la valence depuis celle de l'hydrogène (1) jusqu'à celle du carbone (4); pour la construction de leurs modèles ils ont donc représenté les domaines d'influence atomique par des sphères de volume 1, 2, 3 ou 4. Dans ces derniers temps Barlow a développé une solution du problème qui semble plus vraisemblable dans laquelle des sphères du même volume sont employées en nombre correspondant aux valences des éléments, soit, une pour l'hydrogène, deux pour l'oxygène, trois pour l'azote, quatre pour le carbone. Le modèle de l'atome de carbone ainsi construit représente les propriétés de l'élément à un degré remarquable; lorsque les quatre sphères unitaires sont colorées différemment,

le groupe tétraédrique se présente comme une représentation convenable de l'atome de carbone asymétrique. Les valences, figurées avec le centre de l'atome comme origine, ne semblent pas se diriger vers les sommets du groupe tétraédrique, mais vers les centres des cavités qui existent sur chacune des quatre faces. Lorsque deux tétraèdres sont opposés face à face, les saillies de l'un s'ajustant dans les dépressions correspondantes de l'autre, ils s'engagent avec une orientation particulière; une représentation est ainsi fournie de la stabilité de la liaison entre deux atomes de carbone simplement liés. Dans le chaînon d'une paraffine primaire, les tétraèdres contigus qui représentent les atomes de carbone se trouvent ainsi orientés face à face et arrangés en zigzag. Si l'urée est représentée par un modèle construit d'après l'hypothèse qu'elle possède la formule



on peut en déduire des valeurs en étroit accord avec les données cristallographiques; celles dérivées de modèles représentant la carbamide ou bien l'amido-imidohydroxyméthane ne sont pas satisfaisantes. Dans un cas plus compliqué, celui de l'acide tartrique, M. Barlow a trouvé un accord complet même dans les menus détails entre les valeurs déduites du modèle et celles résultant des observations faites à l'heure actuelle sur les cristaux.

Diamant. — Si la méthode est appliquée au diamant, le modèle obtenu est pratiquement identique avec celui de Sir W. Bragg. Un groupement tétraédrique de quatre sphères peut avoir quatre autres tétraèdres semblables qui lui sont attachés, un sur chaque face : si ce tétraèdre est placé sur sa base et trois tétraèdres qui l'entourent sur leurs sommets de telle façon que tous quatre soient disposés sur le même rang, la majeure partie de la masse de chacun des trois se trouvera dans un plan supérieur à celui de la couche similaire mais inférieure de sphères du tétraèdre central, correspondant avec la variation en hauteur des centres des atomes de carbone dans le modèle de Bragg. Dans une masse de diamant ainsi constituée, la structure de part en part est la même quel que soit le nombre d'unités.

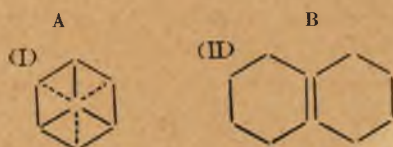
Graphite. — Dans le graphite cela ne peut être le cas; on a des raisons de croire que les formes noires de carbone sont de caractère benzénoïde et que leurs molécules sont pleinement fournies en liaisons éthyléniques; si cela est exact, une masse de graphite ne doit pas être considérée comme uniforme, mais comme consistant en grands assemblages définis analogues aux hydrocarbures benzénoïdes complexes. En tenant compte de la présence constante d'hydrogène dans le graphite de n'importe quelle provenance, de la couleur intense et en l'absence de tout équilibre entre le diamant et le graphite, j'ai été longtemps de l'opinion que le carbone existe sous une forme unique, celle du diamant, en d'autres termes que le graphite et le charbon de bois sont des hydrocarbures benzénoïdes complexes ne contenant qu'une minime proportion d'hydrogène pourtant suffisante pour produire une perturbation dans le système régulier du diamant et de permettre la stabilité d'une forme spéciale d'assemblage. Le modèle de graphite de Sir W. Bragg ne donne pas l'expression de ces particularités du graphite telles que celles-ci apparaissent au chimiste; il n'est en aucune manière suggestif ni d'une structure benzénoïde non saturée, ni de la présence dans la masse d'assemblages complexes distincts; la seule distinction qui existe se trouve dans l'arrangement mutuel des couches superposées.

Carbone éthénoïde. — La faiblesse de la liaison éthylénique a été reconnue depuis longtemps et a été mise en évidence par Julius Thomsen dans ses recherches thermochimiques. Si l'on se sert des modèles de Barlow, cette forme d'association ne peut être représentée par l'union de tétraèdres par leurs faces : en d'autres termes une double liaison ayant deux fois l'intensité de la liaison simple est impossible, ce que nous reconnaissons comme un fait, mais il est rarement exprimé dans nos formules. Un second mode géométrique et alternatif d'assemblage des tétraèdres est possible, lequel apparaît être une expression de la forme d'association caractéristique du carbone éthénoïde; un des tétraèdres y est orienté de telle façon que son arête est disposée à angle droit par rapport à l'arête de l'autre, les deux paires de sphères se croisant et la partie étroite de l'une se calant dans celle de l'autre paire.

Appliquée aux acides fumarique et maléique, cette conception

paraît fournir des modèles satisfaisants et représentatifs de l'isomérisie *cis* et *trans*.

Carbone benzénoïde. — Le modèle du benzène est construit en plaçant trois tétraèdres sur leur base et, entre ceux-ci, trois autres sur leur sommet, le tout formant un assemblage compact consistant en deux couches de sphères unitaires; six sphères unitaires représentant les atomes d'hydrogène sont placées à la périphérie du modèle, chacun d'eux étant attaché à un atome de carbone, trois à la couche inférieure de sphères, trois à la couche supérieure. Trois affinités non satisfaites émergent de chaque surface; pour représenter cette condition la formule centrique peut être écrite avec trois traits pleins et trois pointillés (I) représentant les affinités majeures et les « faisceaux » d'affinités résiduelles.



Si l'on représente le naphthalène par un système asymétrique (II) analogue au benzène, les deux atomes communs aux deux anneaux au moins sont dans l'état éthénoïde. L'effet de l'introduction d'atomes de carbone non saturés dans ce modèle, de la façon décrite n'a pas encore été suffisamment étudié; il se peut que la plus grande distance entre les couches que Sir W. Bragg a reconnue dans le graphite, soit le résultat de l'introduction de cette seconde forme de liaison simultanément avec celle caractéristique du benzène. Quand plusieurs assemblages benzéniques sont unis il est nécessaire d'arranger les groupements constituants et contigus non en un plan mais en échelons, un groupement constituant se trouvera donc élevé de la moitié de son épaisseur, c'est-à-dire d'une couche de sphères, au-dessus de son voisin. Cet arrangement apparaît être en accord étroit avec celui auquel a abouti Sir W. Bragg.

Les valeurs déduites par M. Barlow de sa théorie sont en concordance remarquable pour un grand nombre de dérivés du benzène avec les mesures cristallographiques. Dans le cas de l'orthodi-

iodobenzène par exemple, la concordance est absolue. Les variations les plus extrêmes rencontrées se montant seulement à 4 pour 100 environ, un écart vraiment faible eu égard à l'erreur moyenne de la mesure.

Quinones et couleur. — Le modèle de la quinone peut être construit à partir de celui du quinol (hydroquinone) par simple enlèvement de deux sphères d'hydrogène séparées de deux atomes d'oxygène non saturés; il paraît ne pas être nécessaire de supposer que n'importe quel autre changement ait lieu dans la structure. Lorsque des modèles de l'assemblage de la quinone sont ajustés ensemble, l'atome d'oxygène non saturé d'une unité est amené en union étroite avec celui de l'autre unité et en partie superposé à celui-ci. La couleur visible de la quinone peut bien être attribuée, au moins dans une large mesure, à l'influence coopérative de semblables conditions extramoléculaires non saturées.

Chlorure de potassium. — Pour rendre compte des particularités du chlorure de potassium, M. Barlow a été amené à l'opinion qu'alors que dans un assemblage étroitement compact, les sphères seraient réduites à des dodécaèdres rhombiques réguliers, la compression pourrait aussi déterminer la production de deux autres groupements constituants, l'un ayant 13, l'autre 14 faces. Un assemblage des premiers, associés par paires, fournit la reproduction la plus proche possible des propriétés du chlorure de potassium. L'hypothèse émise par Sir W. Bragg que le métal et le chlore ne sont pas unis dans le cristal est évitée par cette conception. L'idée de Sir W. Bragg est si contraire aux vues admises jusqu'ici par les chimistes qu'elle ne peut être acceptée avant qu'elle ne soit démontrée complètement inévitable. On peut ajouter que les propriétés du sulfure de zinc peuvent être exprimées par un modèle dans lequel les polyèdres à 14 faces sont substitués aux sphères.

SUR

LA CONFIGURATION MOLÉCULAIRE

ET

L'ACTIVITÉ OPTIQUE

PAR SIR WILLIAM POPE

La conception de la molécule chimique possédant une configuration définie dans l'espace tridimensionnel a acquis son premier fondement expérimental à la suite des recherches classiques de Pasteur sur les acides tartriques isomères. Le passage suivant exprime l'une des conclusions les plus essentielles de Pasteur :

« Nous savons en effet, d'une part, que les arrangements moléculaires des deux acides tartriques sont dissymétriques et, de l'autre, qu'ils sont rigoureusement les mêmes, avec la seule différence d'offrir des dissymétries de sens opposés. Les atomes de l'acide droit sont-ils groupés suivant les spires d'une hélice dextrorsum, ou placés aux sommets d'un tétraèdre irrégulier ou disposés suivant tel ou tel assemblage dissymétrique déterminé ? Nous ne saurions répondre à ces questions. Mais ce qui ne peut être l'objet d'un doute, c'est qu'il y a groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à image non superposable. Ce qui n'est pas moins certain, c'est que les atomes de l'acide gauche réalisent précisément le groupement dissymétrique inverse de celui-ci » (*Leçons de Chimie*, Paris, 1861, 24).

Pendant nombre d'années, aucun progrès ne fut réalisé sur les conclusions tirées par Pasteur en 1860. Wislicenus en 1873, lorsqu'il donna sa démonstration de l'identité de structure des acides lactiques droit et gauche, s'exprima de la façon suivante : « Wird einmal die Möglichkeit gleich zusammengesetzter,

struktur-identischer, aber in ihren Eigenschaften etwas abweichender Molecule zugegeben, so kann dieselbe nicht wohl anders als durch die Annahme erklärt werden, dass die Verschiedenheit ihren Grund nur in einer *verschiedenartigen räumlichen Lagerung* der in gleichbleibender Reihenfolge miteinander verbundenen Atome beruhe » (*Annalen*, 1873, 167, p. 343).

Dans son essence, cette conclusion est une paraphrase de celle énoncée 13 années auparavant par Pasteur avec cette différence cependant que Pasteur considérait évidemment le mode d'après lequel les atomes composant la molécule de l'acide tartrique sont arrangés dans l'espace; on voit qu'il avait réellement en vue une disposition tétraédrique. Il est à la vérité digne de remarque que des allusions à une configuration tétraédrique possible de la molécule de méthane ne furent pas rares pendant les 10 années qui suivirent; ainsi Kékulé a suggéré en 1867 que les quatre directions de valence divergeant de l'atome de carbone dans cette molécule sont dirigées vers les sommets du tétraèdre régulier circonscrit, et il a décrit des modèles construits selon cette idée (*Zeits. f. Chem.*, 1867, N.F., 3, 217; comparer JAPP, *Trans. Chem. Soc.*, 1898, 73, p. 132). Un peu plus tard, Paterno publia des diagrammes dans lesquels de semblables modèles étaient décrits afin d'expliquer la constitution de dérivés de l'éthane (*Gior. di Scienze Natur. ed Econ.*, 1869, 5, p. 121; *Gazz. Chim. ital.*, 1913, 43, p. 501). Il est néanmoins évident que, malgré ces allusions à une configuration tétraédrique possible de la molécule de méthane faites de temps à autre, la signification de ces suggestions était perdue pour les dirigeants de la science chimique accoutumés depuis si longtemps à expliquer la structure moléculaire au moyen de formules planes. Le premier énoncé en termes précis de la configuration tétraédrique du méthane fut donné dans les deux fameux mémoires de Van't Hoff et Lebel de 1874; il fut accompagné d'explications parfaitement claires sur la manière par laquelle un atome de carbone lié à quatre radicaux différents, c'est-à-dire un atome de carbone asymétrique, peut être discerné dans la formule de constitution de chacune des substances douées de pouvoir rotatoire connues à cette date. Le mérite entier d'avoir fourni l'immense stimulant au progrès chimique, contenu dans la

conception du carbone asymétrique est à juste titre attribué à Van't Hoff et Lebel dont les travaux ont fourni la base théorique aux résultats obtenus par Pasteur avec les acides tartriques et par Wislicenus avec les acides lactiques.

Exprimée en termes modernes, la conclusion de Pasteur est que les acides *dextro* et *levo* tartriques possèdent des configurations moléculaires qui sont en relation énantiomorphique et que leur activité optique provient de cet énantiomorphisme de configuration moléculaire. Van't Hoff et Lebel montrèrent que chaque cas d'activité optique bien authentique de substances amorphes (liquides ou gazeuses) était accompagné de la présence dans la molécule d'au moins un atome de carbone asymétrique. La présence d'un atome de carbone asymétrique dans la formule de constitution d'une substance est ainsi l'indication que le composé est de configuration moléculaire énantiomorphe et que, pour cette raison, comme l'a indiqué Pasteur, il est susceptible d'activité optique à l'état amorphe; il n'a jamais été affirmé par Van't Hoff ou Lebel que des cas de substances optiquement actives de configuration moléculaire énantiomorphe ne puissent exister sans la présence dans la molécule d'un atome de carbone asymétrique.

La condition qui détermine l'énantiomorphisme moléculaire, à savoir l'existence d'une configuration moléculaire non superposable avec son image dans un miroir, peut être brièvement définie ainsi que l'a fait Groth en disant : « Ein körper zeigt Enantiomorphie, wenn er keinerlei Ebene der Symmetrie besitzt » (*Ber.*, 1895, 28, p. 2510). On doit avoir soin ici de comprendre dans l'expression plan de symétrie à la fois les plans de symétrie simple et les plans de symétrie indirecte, ainsi que le font les cristallographes. Il est peut-être préférable de donner à cette définition la forme suivante : « Un arrangement tridimensionnel est énantiomorphe lorsqu'il ne possède ni plan, ni centre de symétrie ». La conclusion de Pasteur concernant la dissymétrie moléculaire (*loc. cit.*, p. 26) est exprimée en disant que toutes les substances de configuration moléculaire énantiomorphe sont douées de pouvoir rotatoire à l'état amorphe.

Les deux conclusions distinctes tirées par Pasteur et par Van't Hoff et Lebel sur l'association de la configuration moléculaire

avec l'activité optique sont à présent universellement acceptées. Une restriction que Van't Hoff a semblé admettre a, en vérité, été écartée; on avait imaginé qu'un composé organique ne peut montrer d'activité optique que si l'atome de carbone asymétrique présent dans la molécule est uni par deux de ses liaisons de valence au moins à deux autres atomes de carbone (« Arrangements d'atomes dans l'espace » Van't Hoff, Wislicenus et Werner, 1898, p. 26). Cette restriction disparaît à la suite du fait que l'acide chloriodométhane sulfonique $\text{CH. Cl. I. SO}^3\text{H}$, substance ne contenant qu'un atome de carbone dans la molécule et renfermant moins de 5 pour 100 de carbone, a pu être dédoublée en isomères énantiomorphes, lesquels conservent un pouvoir rotatoire persistant (POPE et READ, *Trans. Chem. Soc.*, 1914, 105, p. 811). L'asymétrie de l'unique atome de carbone d'une molécule, lié à quatre radicaux aussi simples que H, Cl, I et SO^3H , peut ainsi s'associer avec la stabilité de la configuration énantiomorphe exigée par l'existence de l'activité optique. On a attribué tant d'importance à l'atome de carbone asymétrique comme indication d'énantiomorphisme de la configuration moléculaire qu'il est remarquable d'avoir à noter que la plupart des auteurs de travaux sur la stéréochimie ont évité avec soin de donner une définition de l'atome de carbone asymétrique; un traité bien connu qui en donnait une dans une édition antérieure omet cette définition dans une édition plus récente. Beaucoup de discussions stériles ont eu lieu entre différents auteurs sur le point de savoir si un seul ou plusieurs des atomes de carbone contenus dans une configuration moléculaire énantiomorphe particulière pouvaient légitimement être distingués comme asymétriques; comme Frankland l'a très bien observé (*Trans. Chem. Soc.*, 1912, 101, p. 655) cette controverse paraît être d'intérêt plutôt dialectique que scientifique. La majorité des auteurs visent uniquement les formules de constitution spécifiques et observent que certains des atomes de carbone qui y sont représentés sont asymétriques; cela n'est évidemment en aucune façon la même chose que de définir un atome de carbone asymétrique et d'adhérer strictement à la définition.

Puisque l'on a trouvé commode de faire usage de la conception d'atome de carbone asymétrique en connexion avec l'étude de

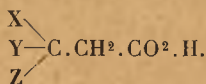
l'isomérisie optique, il serait hautement désirable, pour éviter la confusion dans les discussions, qu'une définition de cet élément spécifique de la constitution moléculaire puisse être acceptée par tous.

A cet égard, une question se pose tout d'abord, à savoir s'il est toujours possible de relier l'énantiomorphisme de configuration avec les propriétés géométriques d'un atome particulier considéré comme asymétrique; je suis d'avis qu'aucune définition suffisamment simple pour avoir une valeur pratique puisse être donnée qui soit d'une application parfaitement générale.

Parmi les définitions courantes, la suivante peut être choisie comme la plus généralement utile et prêtant le moins aux objections. *Un atome de carbone asymétrique est celui qui est attaché séparément à quatre atomes ou radicaux qui diffèrent par la composition ou par la constitution.* Comme des différences de configuration moléculaire entre deux des quatre radicaux ne sont pas reconnues par cette définition, l'ambiguïté prévue par Frankland dans la définition : « Un atome de carbone asymétrique est celui qui est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents », est écartée.

Il est utile de rappeler ici certaines autres définitions qui ont été formulées. Mohr a énoncé (*Journ. prakt. Chem.*, 1903, 68, p. 371) : « Asymmetrisch ist ein Kohlenstoffatom dann, wenn keine Symmetrieebene durch dasselbe legen kann ». Aucun plan de symétrie ne passant par aucun des atomes d'une configuration moléculaire énantiomorphe, la définition de Mohr considère donc comme asymétriques tous les atomes de carbone d'une molécule optiquement active. Marsh (*Phil. Mag.*, 1888, 26, p. 426; *Proc. Chem. Soc.*, 1911, 27, p. 317) définit : « Un atome de carbone asymétrique est tel que, remplacé par son image il donne une formule différente de la formule originale ». De ses explications, il apparaît que, pour les besoins de sa définition, il considère l'atome de carbone comme la forme tétraédrique qui peut être imaginée entourant ou constituant un atome de carbone attaché à quatre radicaux; si les quatre radicaux sont différents, chaque face du tétraèdre en question sera différente des autres, et il est légitime de considérer ce tétraèdre comme privé d'éléments de symétrie. Appliquons la définition de Marsh au cas d'un composé

optiquement actif tel que



Dans cette substance l'atome de carbone β est asymétrique d'après les définitions ordinaires, y compris celle de Marsh, mais l'atome de carbone α est aussi asymétrique d'après Marsh parce que les deux atomes d'hydrogène n'y sont pas liés de la même manière. Si l'acide figuré ci-dessus représente la configuration droite de l'atome de carbone β , la substitution de l'un des atomes d'hydrogène du groupe CH^2 donnera le composé $d - \beta, d - \alpha$, tandis que la substitution de l'autre donnerait $d - \beta, l - \alpha$. Il apparaît ainsi que la définition de Marsh est inacceptable parce qu'elle va trop loin; en fait, elle rendrait asymétriques tous les atomes de carbone d'une molécule optiquement active, et comme il l'observe lui-même, elle attribue de l'asymétrie aux atomes de carbone éthyléniques dans les acides maléique et fumarique.

Application de la conception de Van't Hoff-Le Bel à la configuration moléculaire du méthane.

Le premier résultat de toute nouvelle conception théorique consiste dans son application à la coordination de faits déjà connus; le second, c'est le stimulant que le nouveau point de vue imprime à la recherche expérimentale en indiquant les directions dans lesquelles celle-ci peut être fructueusement développée et où des anticipations théoriques peuvent être vérifiées. Ainsi la conception de la disposition tétraédrique des quatre atomes d'hydrogène autour de l'atome de carbone de la molécule de méthane, a conduit directement à formuler la doctrine de l'atome de carbone asymétrique et à élucider d'innombrables cas d'existence d'activité optique.

En général l'introduction d'une nouvelle conception théorique est suivie d'études expérimentales qui commencent par confirmer la théorie par l'heureuse application qu'on en peut faire à la classification de faits nouveaux ou d'un caractère nouveau; cette

période finalement est suivie de la découverte de faits ultérieurs qui réclament pour leur explication de nouvelles conceptions théoriques à portée déjà plus lointaine et plus subtiles que les précédentes. Il sera intéressant, pour ces raisons, de passer en revue les directions dans lesquelles la conception de Van't Hoff et Lebel a conduit à une expansion ordonnée de nos connaissances sur la configuration moléculaire; les directions dans lesquelles des faits ont été accumulés, qui échappent à la coordination à l'aide de cette conception, quoiqu'ils soient évidemment en rapport intime avec nos vues sur la constitution moléculaire, feront l'objet de considérations ultérieures.

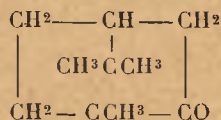
La parfaite concordance entre le nombre et les relations réciproques des stéréoisomères contenant un, deux, trois ou quatre atomes de carbone asymétriques dans la molécule, montre que nos vues théoriques actuelles sur l'énantiomorphisme moléculaire suffiront probablement à expliquer des cas bien plus compliqués de la même espèce que ceux étudiés jusqu'ici; c'est pourquoi ce n'est pas dans cette direction que nous devons chercher à sonder plus profondément la question de la structure moléculaire. Une légère variante du problème présenté par l'accroissement du nombre d'atomes de carbone asymétriques dans la molécule se présente si l'on considère l'isomérisie de substances du type de constitution des pentitols. Ces composés peuvent être formulés comme dérivés d'une molécule de méthane dans laquelle l'atome de carbone serait attaché à deux radicaux énantiomorphes, $d-a$ et $l-a$, et à deux groupes de composition ou de constitution dissemblables X et Y; quatre stéréoisomères, pouvant être représentés par les formules suivantes, sont donc possibles :

1.	2.	3.	4.
$d-a$	$l-a$	$d-a$	$d-a$
X ou Y.C.Y ou X	X ou Y.C.Y ou X	X.C.Y	Y.C.X
$d-a$	$l-a$	$l-a$	$l-a$

L'atome de carbone représenté par C n'est pas, par définition, regardé comme asymétrique; dès lors, deux carbones asymétriques seulement sont présents et les seuls isomères optiquement actifs possibles sont ceux des configurations 1 et 2; les composés 3 et 4 sont optiquement inactifs par compensation, mais ils

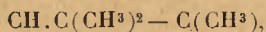
différent par leur configuration. L'atome de carbone C, des types 3 et 4, a été qualifié de pseudo-asymétrique par Landolt (*Optische Drehungsvermögen*, 1898, p. 50); il paraît peu nécessaire de distinguer cet atome par un nom spécial et il serait peut-être plus commode de distinguer entre eux les isomères 3 et 4 par les préfixes *cis* et *trans*. Cet exemple, qui est typique pour plusieurs autres plus complexes, peut servir à illustrer une conséquence de la conception de Van't Hoff et Lebel, laquelle est distincte des considérations d'isomérisie provenant de la présence des atomes de carbone asymétriques eux-mêmes; comme on le sait, l'accord entre la théorie et la pratique est complet. De plus, en dépit de certaines difficultés, l'application de la conception de Van't Hoff et Lebel à l'explication de l'isomérisie *cis* et *trans* des dérivés de l'éthylène a été très heureuse.

Un autre type d'exemple, qui semble porter les conséquences de la configuration tétraédrique de la molécule de méthane à l'extrême et qui paraît à peine avoir attiré l'attention due à un semblable cas d'épreuve, est donné par les isomères du camphre. Cette substance a la constitution :



et sa molécule contient évidemment deux atomes de carbone asymétriques dissemblables avec des genres d'attaches entièrement différents; désignons ceux-ci par *a* et par *b*; on pourrait s'attendre à l'existence de quatre camphres optiquement actifs répondant aux configurations *d* — *a*, *d* — *b*; *l* — *a*, *l* — *b*; *d* — *a*, *l* — *b*; *l* — *a*, *d* — *b*.

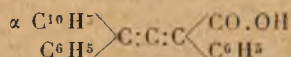
Le modèle solide de la molécule montre toutefois que les deux côtés de la formule de constitution donnée plus haut doivent former deux ailes inclinées sur le plan qui contient le chaînon



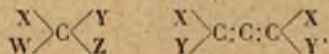
et que, par conséquent, le signe de l'un des atomes de carbone asymétriques détermine le signe de l'autre. On peut dès lors prévoir que les seuls isomères représentés par *d* — *a*, *l* — *b*; et *l* — *a*,

$d-b$ pourront être obtenus; ce qui est encore une fois d'accord avec les faits. Lorsque la chaîne cétonique est ouverte, l'obstacle à l'existence simultanée dans la molécule de configurations similaires pour les deux atomes de carbone asymétriques disparaît et, comme il est bien connu, quatre acides camphoriques optiquement actifs ont été obtenus auxquels on doit attribuer les configurations mentionnées plus haut.

Une preuve encore plus cruciale de la portée de la conception de Van't Hoff et Lebel et de la confiance qu'on peut lui accorder pour la représentation correcte des faits expérimentaux a été imaginée. Van't Hoff a suggéré (« Arrangements des atomes dans l'espace », 1898, p. 103) sous le titre « Second cas d'activité optique » que des composés organiques optiquement actifs ne renfermant pas de carbone asymétrique étaient concevables, les substances de ce type ayant la constitution générale $(R_1 R_2) C:C:C (R_3 R_4)$; l'énantiomorphisme de configuration y serait évidemment provoqué par le fait que, selon la théorie, la partie de la molécule $(R_1 R_2) C:C:C$ serait située dans un plan incliné sur celui contenant la partie $(R_3 R_4) C:C:C$. Lapworth et Wechsler (*Trans. Chem. Soc.*, 1910, 97, p. 38) ont préparé le composé

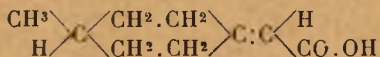


dont la configuration serait énantiomorphe, mais ils ne réussirent pas à le résoudre en composants optiquement actifs, probablement par suite de la grande réactivité du groupe allène $C:C:C$. La configuration moléculaire énantiomorphe présumée du composé en question peut être attribuée à la distribution en deux plans inclinés l'un sur l'autre des quatre radicaux attachés par paires à chaque extrémité du noyau allène. Ce dernier prend ainsi la place d'un atome de carbone asymétrique tandis qu'il ajoute lui-même un élément de dissymétrie dans la configuration; un atome de carbone asymétrique est attaché à quatre groupes différents tandis que le groupe allène asymétrique conduit à une configuration énantiomorphe s'il est lié à deux paires semblables de groupes dissemblables, ainsi :



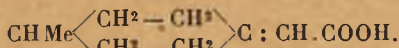
Un autre cas, dans lequel une distribution énantiomorphe dans l'espace de quatre groupes de la molécule est assurée d'une façon intermédiaire entre les deux cas précédents, a donné des résultats positifs.

Le 1-méthylcyclohexylidène-4-acide acétique

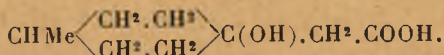


a été préparé par Perkin et Pope (*Trans. Chem. Soc.*, 1908, 93, p. 1075) et ensuite dédoublé en ses composants optiquement actifs (Perkin, Pope et Wallach, *Trans. Chem. Soc.*, 1909, 95, p. 1789) par cristallisation avec de la brucine. Sa formule de constitution ne contient pas d'atome répondant à la définition de l'atome de carbone asymétrique adoptée plus haut et, puisqu'il est commode de distinguer une telle configuration énantiomorphe par un nom, on a proposé de la qualifier de « centro-asymétrique ».

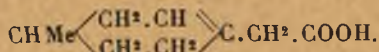
La réalisation de cet exemple de centro-asymétrie a rendu possible l'étude de plusieurs transformations intéressantes au cours desquelles certains atomes de carbone deviennent asymétriques ou perdent l'asymétrie. Ainsi quand l'un ou l'autre des acides optiquement actifs est chauffé avec de l'alcool et de l'acide sulfurique dilué et que l'éther qui en résulte est ensuite hydrolysé, on obtient le 1-méthyl-3-cyclohexène-4-acide acétique lequel est compensé extérieurement et a été dédoublé en ses composants optiquement actifs par Marckwald et Meth (*Ber.*, 1906, 39, p. 1171, 2404). La formation d'un acide vraiment racémique au cours de cette opération résulte sans aucun doute de la formation intermédiaire d'un 1-méthyl-4-hydroxy-cyclohexyl-4 acide acétique de configuration moléculaire non énantiomorphe, lequel perd de l'eau avec formation de l'acide compensé extérieurement de Marckwald et Meth :



1. — Dédoublable.

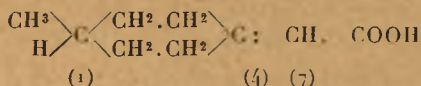


2. — Non dédoublable.

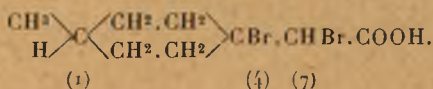


3. — Racémique.

Une réaction même plus intéressante que la précédente est réalisée dans l'addition de brome à l'acide centro-asymétrique optiquement actif; elle comporte la transformation suivante :



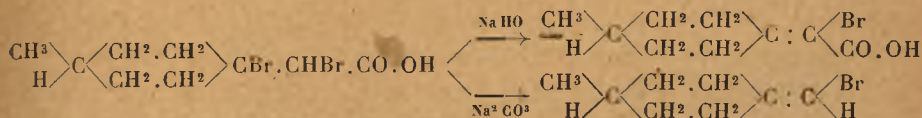
en



Par suite de cette addition de brome, l'atome de carbone (7) devient asymétrique et la possibilité de cis et trans isomérisie entre les radicaux attachés aux atomes de carbone (1) et (4) apparaît. Quatre dibromures stéréoisomères seraient donc possibles; il est remarquable comme indication de la stabilité de configurations moléculaires que chacun des acides centro-asymétriques optiquement actifs donne deux dibromures optiquement actifs, représentant les isomères cis et trans, optiquement actifs purs; ainsi l'énantiomorphisme de la molécule centro-asymétrique détermine le signe de l'atome de carbone asymétrique (7) qui est créé par l'addition du brome.

L'opération géométrique réalisée dans la réaction qui vient d'être décrite peut être faite en sens inverse par l'un des deux moyens suivants :

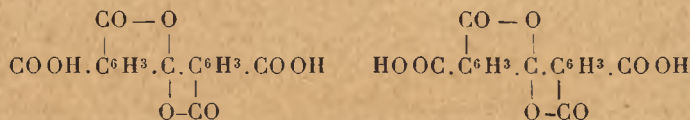
1° En traitant l'un des dibromures optiquement actifs par de l'alcali caustique concentré, il perd de l'acide bromhydrique et le 1-méthylecyclohexylidène-4-acide bromacétique centro-asymétrique optiquement actif correspondant est produit.



2° En chauffant les dibromures avec une solution de carbonate sodique, de l'acide bromhydrique et de l'anhydride carbonique sont enlevés et le 1-méthyl-4-bromométhylencyclohexane centro-asymétrique est obtenu. Encore dans ce cas, le produit centro-asymétrique optiquement actif pur est obtenu à partir de chacun des acides dibromés optiquement actifs.

De nombreuses discussions se sont produites au sujet de la distinction faite plus haut entre la centro-asymétrie et le carbone asymétrique. Everest soutient (*Chem. News.*, 1909, 100, p. 295; *Proc. Chem. Soc.*, 1911, 27, p. 285) que l'atome de carbone 1 dans le 1-méthylcyclohexylidène-4-acide acétique est asymétrique; toutefois il ne donne pas de définition de l'atome de carbone asymétrique. Marsh, d'autre part, considère les atomes de carbone 1, 4 et 7 comme tous trois asymétriques en accord avec la définition qu'il a donnée et qui a été critiquée plus haut. Il apparaît plus logique de conclure avec Pasteur que l'activité optique est due à l'énantiomorphisme de la configuration moléculaire et avec Van't Hoff que la présence d'un atome de carbone asymétrique peut servir d'indication de l'énantiomorphisme moléculaire mais qu'il n'est pas nécessairement, comme dans le composé de type allène, signalé plus haut, un élément dans une configuration moléculaire énantiomorphe.

Un nouveau type intéressant de configuration énantiomorphe a été réalisé par Mills et Nodder (*Trans. Chem. Soc.*, 1921, 119, p. 2094) qui ont dédoublé un dérivé spirocyclique, la cétodilactone de la benzophénone-2.4. 2'.4'-acide tétracarboxylique :

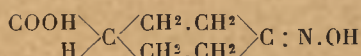


en composants optiquement actifs; le modèle tridimensionnel de cette configuration moléculaire ne possède ni plan ni centre de symétrie et dès lors, malgré sa symétrie notable, est énantiomorphe. L'activité optique disparaît quand la lactone est hydrolysée, parce que le produit obtenu, le benzophénone-acide tétracarboxylique n'est pas de configuration moléculaire énantiomorphe.

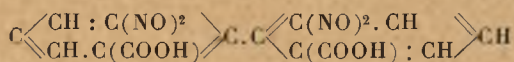
En traitant des problèmes stéréochimiques dans le passé, il a été généralement présumé que l'arrangement dans l'espace des radicaux et des atomes que comporte la molécule chimique est le plus symétrique compatible avec la formule de constitution de la substance envisagée. Cette manière de raisonner provient sans doute de ce que la disposition tétraédrique des atomes com-

posant la molécule de méthane est beaucoup plus symétrique que l'ancienne formule plane.

Il est devenu évident à présent que la plus haute symétrie possible dans un arrangement moléculaire n'est pas nécessairement celle qui existe. Un exemple frappant apporté à l'appui de cette conclusion a été trouvé par Mills et Bain (*Trans. Chem. Soc.*, 1910, 97, p. 1866) dans la constatation que l'oxime du 1-cyclohexanone-4-acide carboxylique



existe sous deux formes énantiomorphes; il semble que, dans cette substance, le groupe hydroxyle oximique doive se trouver dans un plan incliné sur celui dans lequel le reste de la molécule est plus ou moins symétriquement disposé. Un autre cas d'espèce assez semblable est signalé dans la récente observation de Kenner que l'acide dinitrodiphénique



et son 4,4' dinitrodérivé existent en formes isomères dont certaines sont dédoublables en composants optiquement actifs; il apparaît ainsi que les deux groupements phényles ne se trouvent pas dans le même plan, mais qu'ils sont inclinés l'un sur l'autre plus que ne le sont les ailes d'un papillon.

Une très intéressante méthode de travail portant sur cette question a été développée par Thorpe et Ingold (*Trans. Chem. Soc.*, 1915, 107, p. 1080; 1919, 115, p. 320; 1921, 119, p. 305). C'est un fait bien connu que Baeyer a essayé d'expliquer les différences observées dans la facilité de formation et la stabilité des divers types d'anneaux polyméthyléniques, en considérant les quantités dont les deux directions de valence, au moyen desquelles un atome de carbone tient sa place dans une semblable molécule cyclique, sont déviées de l'angle que forment entre eux deux axes de symétrie d'un tétraèdre régulier. La théorie des tensions de Baeyer fournit une relation quantitative grossière entre l'importance de la déviation et la stabilité de l'hydrocarbure cyclique; la concordance n'est d'ailleurs nullement parfaite. Il n'y a pas

de doute que, dans la simple molécule de méthane, les rayons sur lesquels les atomes d'hydrogène sont centrés soient les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier, chacune de leurs paires formant un angle de $109^{\circ}, 5$. La même chose est probablement vraie pour les dérivés tétraalkylés symétriques du méthane mais il ne doit nécessairement pas en résulter que les quatre directions de valence émanant de l'atome de carbone central dans un complexe moléculaire contenant le groupe



conservent cette disposition symétrique.

Le développement de la conception de Baeyer par Thorpe et Ingold comporte l'hypothèse que les quatre atomes directement attachés au carbone du méthane dans un complexe comme celui figuré plus haut occupent chacun un volume proportionnel à leur volume atomique et sont arrangés en disposition compacte autour de l'atome central; l'angle inclus entre les deux carbones extérieurs et le carbone central du méthane atteint alors $115^{\circ}, 3$. En développant et appliquant l'idée d'une direction de valence variable ainsi introduite, des résultats ont été obtenus qui sont en concordance plus étroite avec les résultats expérimentaux que ceux dérivés de la conception plus simple de Baeyer.

Substances optiquement actives contenant un atome asymétrique autre que le carbone.

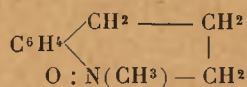
Lebel a annoncé qu'il était parvenu à préparer des sels de méthyléthylpropylisobutylammonium sous la forme optiquement active et avait ainsi établi l'existence de l'énantiomorphisme d'une configuration moléculaire renfermant un atome d'azote pentavalent asymétrique (*Comptes rendus*, 1891, 112, p. 724); des essais faits par d'autres dans le but de refaire ce travail conduisirent à des résultats négatifs (MARCKWALD, *Ber.*, 1899, 32, p. 560) et il fut démontré plus tard (POPE et READ, *Trans. Chem. Soc.*, 1912, 101, p. 519) que la méthode de préparation employée par Lebel ne pouvait pas lui fournir le sel d'ammonium asymétrique qu'il supposait avoir obtenu. Le premier composé de ce type dédoublé

en ses composants optiquement actifs fut l'iodure de phénylbenzylméthylallylammonium (POPE et PEACHEY, *loc. cit.*, 1899, 75, p. 1127; POPE et HARVEY, *Trans. Chem. Soc.*, 1901, 79, p. 828); le dédoublement a été effectué au moyen des *d* et *l*-camphresulfonates d'argent. En dehors de l'établissement du fait que l'activité optique peut être observée chez des substances ne contenant pas d'atome de carbone asymétrique et que les atomes composant la molécule d'un sel d'ammonium doivent être distribués dans l'espace tridimensionnel, ce cas est intéressant en ce qu'il montre le premier électrolyte optiquement actif dans lequel la dissociation électrolytique causée par l'eau laisse libre une liaison de valence attachée à l'atome asymétrique.

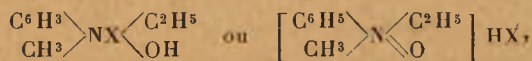
MEISENHEIMER (*Ber.*, 1908, 41, p. 3966; *Annalen*, 1911, 385, p. 117) à son tour dédoubla plusieurs aminoxydes tertiaires du type du méthyléthylphénylaminoxyde



et de l'oxyde de la kairoline



en composants énantiomorphes à activité optique tout à fait stable. Ce nouveau cas est encore plus frappant que celui des sels d'ammonium quaternaires et a donné lieu à discussion sur le point de savoir si ces sels ou ces aminoxydes doivent être représentés par les formules de constitution habituelles ou s'ils doivent être formulés selon les vues de Werner, c'est-à-dire



dans lesquelles X est le radical acide; il n'y a pas eu unanimité de conclusion et le sujet en question est bien digne d'une étude plus complète.

Des cas dans lesquels un atome asymétrique tétravalent, notamment le soufre (POPE et PEACHEY, *Trans. Chem. Soc.*, 1900, 77, p. 1072; SMILES, *Ibid.*, 1900, 77, p. 1174), le sélénium (POPE et NEVILLE, *Trans. Chem. Soc.*, 1902, 81, p. 1552), l'étain (POPE et

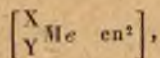
PEACHEY, *Proc. Chem. Soc.*, 1900, 16, p. 116) ou le silicium (KIPPING, *Trans. Chem. Soc.*, 1907, 91, p. 209; CHALLENGER et KIPPING, *Ibid.*, 1910, 97, p. 755) est associé avec de l'activité optique ont aussi été décrits.

Dans ces cas également, les sels conservent leur activité optique en solution aqueuse, bien que l'ion optiquement actif porte une liaison de valence libre. MEISENHEIMER et LICHTENSTADT (*Ber.*, 1911, 44, p. 356) ont enfin résolu l'oxyde de méthyléthylphénylphosphine en ses composants optiquement actifs.

Il est digne de remarque que si le dédoublement d'une substance compensée extérieurement et renfermant un carbone asymétrique s'opère généralement sans difficulté, une forte proportion des composés des autres types signalés en dernier lieu paraît résister au dédoublement; la proportion non transformée apparaît trop grande pour qu'on puisse l'expliquer par des difficultés fortuites et la cause de l'échec de la résolution dans ces cas si nombreux doit encore être cherchée. Toutes les tentatives faites pour obtenir des sels optiquement actifs de phosphonium et d'arsonium, de pouvoir rotatoire persistant et contenant un atome asymétrique pentavalent de phosphore ou d'arsenic ont échoué jusqu'à présent (GIBSON et POPE, *Trans. Chem. Soc.*, 1912, 101, p. 735; WINMILL, *Ibid.*, p. 718; BURROWS and TURNER, *Ibid.*, 1921, 119, p. 426).

L'énantiomorphisme de composés métalliques complexes.

L'un des développements les plus intéressants de la stéréochimie durant ces dernières années est dû à WERNER, qui a montré que certains sels complexes de cobalt, chrome, iridium, rhodium et fer sont dédoublables en composants optiquement actifs; ces sels sont du type que WERNER formule comme renfermant un groupe de coordination



dans lequel Me représente l'atome métallique, X et Y des radicaux semblables ou dissemblables et en une molécule d'éthylènediamine. L'énantiomorphisme moléculaire de composés contenant de semblables groupes de coordination est bien d'accord

avec la conception de Werner quant à la configuration de ces groupes; il la représente comme comportant l'atome métallique au centre d'un octaèdre régulier dont les coordonnées rectangulaires seraient les directions de valences. Désignant ces coordonnées par a , b et c , les isomères à relation énantiomorphique des groupes de coordination envisagés plus haut peuvent être prévus comme ayant les configurations



chaque groupe en étant présumé disposé le long d'une arête de l'octaèdre et relier ainsi les extrémités de deux coordonnées. Werner a ainsi dédoublé les rhodiotrioxalates contenant le groupe de coordination $[\text{Rh}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]$ (*Ber.*, 1914, 47, p. 1954), lequel, dans l'hypothèse de la configuration octaédrique, existerait en isomères à relations énantiomorphiques; dans l'un d'eux les trois radicaux d'acide oxalique joindraient les extrémités des axes dans l'ordre $(+a+b)(-a+c)(-b-c)$ et dans l'autre, dans l'ordre $(-a-b)(+a-c)(+b+c)$. Le dédoublement a aussi été effectué sur un composé purement inorganique contenant les groupes de coordination, $\text{Co}[(\text{OH})^2\text{Co}(\text{NH}^3)^4]^3$ (*Ber.* 1914, 47, p. 3087).

Une étude compréhensive d'un grand nombre de composés, compensés extérieurement et optiquement actifs des types ci-dessus, a été faite par Jaeger (*Rec. Trav. chim.*, 1919, 38, p. 171); la marche du dédoublement en composants optiquement actifs, l'amplitude des constantes de rotation pour différentes longueurs d'ondes et les propriétés cristallographiques des sels ont été examinées de façon très complète. On voit, d'après le travail de Jaeger, que la découverte de l'énantiomorphisme de la configuration moléculaire des complexes métalliques n'introduit pas de principe nouveau qui n'ait été envisagé dans les conclusions originales de Pasteur sur les relations de la configuration avec l'activité optique; il apparaît, par contre, que la relation entre l'énantiomorphisme de configuration moléculaire et l'énantiomorphisme des formes cristallines affirmée par Pasteur est souvent très difficile à observer. Comme il est bien connu, cette relation est fréquemment masquée parmi les composés optiques contenant un atome de carbone asymétrique (*WALDEN, Ber.*, 1896, 29, p. 1692); *KIPPING* et

POPE, *Trans. Chem. Soc.*, 1897, 71, p. 989). Dans un cas, celui du cobaltotrioxalate de potassium, $K^3 [Co(C^2O^1)^3] \cdot H^2O$, Jaeger a observé le dédoublement spontané au cours de la cristallisation; le racémique se décomposant en constituants optiquement actifs à température supérieure à 13^0 .

A un point de vue, la stéréochimie des complexes métalliques permet plus de précision de définition qu'il n'est possible actuellement pour les composés à atomes de carbone asymétriques. On n'a pas déterminé jusqu'à présent si les quatre groupes dissemblables attachés à un carbone asymétrique sont situés aux sommets d'un tétraèdre régulier ou d'un tétraèdre irrégulier, bien que, comme il a été indiqué, le travail de Thorpe et Ingold porte sur cette question. Si l'on accepte les vues de Werner qu'un groupe de coordination de composition $[Co(C^2O^1)^3]$ et de configuration octaédrique existe dans le cobaltotrioxalate de potassium, il en résulterait que la configuration possède certains éléments de symétrie définis; cette symétrie étant celle de nombre 18 ou 32 des classes de cristaux et étant caractérisée par la possession d'un axe ternaire de symétrie et de trois axes binaires de symétrie situés dans un plan perpendiculaire à l'axe ternaire.

Il ne s'est pas écoulé suffisamment de temps pour permettre la préparation et entreprendre le dédoublement en composants optiquement actifs d'un nombre considérable de différents types de composés métalliques complexes; bien que les cas examinés aient donné des résultats en concordance avec les prévisions déduites des vues théoriques de Werner, on ne peut pas affirmer actuellement que ces vues soient prouvées correctes. La théorie de coordination de Werner demande un travail de vérification et de nouvelles études expérimentales avant qu'il soit possible de décider si elle est aussi fermement établie que celle de la configuration tétraédrique de la molécule de méthane.

DISCUSSION DU RAPPORT DE SIR WILLIAM POPE.

M. HALLER. — Le Mémoire de M. Pope est de la plus haute importance. Nous admettions la doctrine du carbone asymétrique comme nous croyions les éléments intangibles. La contribution de M. Pope s'impose surtout par l'étude de l'acide méthylecyclohexylidèneacétique 4; je suis bien d'accord avec M. Pope pour ne point y voir de carbone asymétrique. Il est vrai que Van't Hoff avait prévu l'isomérisation optique pour les composés alléniques. Mais c'est le travail de M. Pope qui a tranché la question. D'autre part, guidé par la théorie du carbone asymétrique, M. Pope a préparé la forme active de l'acide chloriodométhanesulfonique, le premier composé optiquement actif à un seul atome de carbone qui a été isolé.

Il a ainsi abouti à un résultat vainement poursuivi par d'autres chercheurs. Ce sont là deux faits de la plus haute importance. M. Pope a proposé le terme d'énantiomorphisme de constitution ou moléculaire pour définir l'isomérisation optique de composés tels que l'acide méthylecyclohexylidèneacétique. Nous l'avons déjà employé pour les bornéols et isobornéols. Le cas est ainsi ramené à la définition de Pasteur pour les dérivés dissymétriques. Sans m'étendre sur ce sujet, je dirai quelques mots de recherches faites dans mon laboratoire et qui n'ont fait que confirmer la théorie du carbone asymétrique qui, jusqu'à présent, n'a pas été prise en défaut. Nous avons constaté des faits nombreux d'exaltation du pouvoir rotatoire spécifique. Nous avons aussi constaté l'influence curieuse de solvants sur le pouvoir rotatoire. Si l'on réduit le camphre par un moyen approprié, on obtient toujours un mélange de bornéols. L'un d'eux est identique au bornéol naturel, l'autre a un pouvoir rotatoire inverse tout en fournissant par oxydation le même camphre que le composé naturel (Montgolfier). Nous avons constaté que si le pouvoir rotatoire du bornéol naturel ne varie pas quel que soit le dissolvant neutre employé, celui de l'isobornéol est deux fois plus grand dans l'alcool ordinaire que dans le benzène. Ce moyen peut être utilisé pour

rechercher l'isobornéol dans le bornéol. Nous avons aussi observé l'action différente des solvants ionisants ou non ionisants; c'est ainsi que le camphre cyané a un pouvoir rotatoire nul dans le benzène et le toluène. Qu'il me soit permis d'insister sur la grande stabilité de la molécule du camphre et de son pouvoir rotatoire. C'est en vain que l'on a essayé de racémiser le camphre en le chauffant pendant des jours à 350°. M. Debiegne est toutefois parvenu à le racémiser au moyen de chlorure d'aluminium.

On peut désagréger partiellement l'édifice du camphre en l'oxydant en acide camphorique et revenir au camphre par les moyens connus. Celui-ci accuse le pouvoir rotatoire primitif. Je n'insiste pas et remercie M. Pope pour ses beaux résultats personnels et pour son exposé de la question.

M. POPE. — Je ferai remarquer à propos de la racémisation du camphre que j'ai constaté il y a quelques années en collaboration avec le professeur Kipping, que pendant sa sulfonation le camphre subit une racémisation importante, tandis que le bromo-camphre peut être sulfoné sans subir de racémisation.

M. JAEGER. — La raison même de ce conseil étant de discuter les questions qui figurent à l'ordre du jour, je me permettrai quelques remarques que vous voudrez bien considérer comme une contribution à la question et nullement comme une critique des opinions défendues par M. Pope. En effet, je suis parfaitement d'accord avec ses conclusions et ce que je vais dire ne touche qu'au choix de la méthode permettant de discerner les relations les plus profondes entre la configuration moléculaire et le pouvoir rotatoire.

M. Pope, comme la plupart des chimistes qui ont exploré ce domaine expérimentalement, a pris comme point de départ un certain nombre de considérations qui sont caractéristiques de la théorie classique des soi-disant atomes asymétriques, telle que celle-ci a été introduite dans la science par Van't Hoff et Lebel il y a une cinquantaine d'années. Cependant, dès le début de son exposé, il nous a montré combien la définition de ces atomes asymétriques est insuffisante et incomplète chez les différents auteurs. Il résulte en effet de ce qu'il nous a dit qu'il n'est pas

facile de donner une définition définitive et générale de l'atome asymétrique.

Pour ma part, je suis d'une opinion plus radicale, je crois que le moment est arrivé pour les chimistes d'abandonner ces définitions peu exactes et d'éliminer la notion un peu vague et inutile des atomes asymétriques.

Cette notion, telle qu'elle a été introduite par les fondateurs de la stéréochimie, a vraiment joué jusqu'au bout un rôle important en stimulant des recherches innombrables. C'est pourquoi cette théorie conservera toujours un intérêt historique et aussi une certaine valeur pour l'enseignement élémentaire de la chimie organique. Mais l'expérience acquise pendant ces cinquante années de recherches nous permet actuellement de reconnaître que le cas de l'atome asymétrique est un cas très spécial parmi les autres et que tous sont la conséquence logique d'un point de vue plus universel. Il semble donc préférable de faire usage de ce principe plus étendu comme base fondamentale au lieu de nous accrocher à la conception plus limitée et un peu démodée des atomes asymétriques. Ce sont surtout les résultats obtenus ces dix dernières années qui doivent nous faire abandonner la théorie des atomes asymétriques comme base de nos vues sur les relations entre la composition moléculaire des substances et leur activité optique.

Le facteur fondamental (et primordial) de tout le problème n'est pas la structure atomique de la molécule mais plutôt la distribution stéréométrique et la configuration dans l'espace des électrons combinatoires et optiquement actifs dans la sphère extérieure (ou secondaire) des atomes qui constituent la molécule. La condition essentielle de l'activité optique est qu'un certain nombre d'électrons ou de paires d'électrons résonnateurs et actifs disposés autour des atomes constituants forment un système stéréométrique non superposable à son image. Et c'est seulement parce que ces électrons actifs à leur tour sont rigoureusement liés aux atomes par des forces attractives d'intensité différente qu'il paraît exister un parallélisme général et bien défini entre la constitution atomistique de la molécule et l'activité optique telle qu'elle est étudiée par les chimistes. Seule l'existence de ce parallélisme qui permet de substituer aux causes primaires des causes secondaires a permis au chimiste de lier la structure atomistique au phéno-

mène de la polarisation rotatoire des molécules. Il en résulte que, lorsqu'il entrevoit la possibilité de l'activité optique par des considérations de chimie structurale, il substitue toujours des causes secondaires aux causes primaires de la configuration stéréométrique non superposable des électrons actifs. Aussi longtemps que nous n'aurons pas les moyens expérimentaux de déterminer en toutes circonstances l'arrangement des électrons de cette espèce dans les molécules, nous serons obligés de nous contenter du parallélisme mentionné, lequel, dans la plupart des cas du moins, paraît exister et de substituer ainsi l'étude de la configuration des atomes à celle des électrons. Mais précisément pour cette raison, il ne paraît plus opportun de conserver à la base de nos considérations la doctrine des atomes asymétriques, ni, comme nombre de chercheurs l'ont voulu, attirer spécialement l'attention sur les différences de masse des substituants ou sur leur contraste chimique pour l'évaluation de l'asymétrie optique, ou encore de supposer avec eux que ces circonstances sont vraiment des facteurs de première importance au point de vue du pouvoir rotatoire.

Ces propriétés ne sont que des causes vraiment secondaires des effets observés parce que les différences qu'elles envisagent peuvent bien être parallèles aux différences de la distribution électronique autour des atomes constituants, mais ne le seront pas nécessairement dans tous les cas. La dissymétrie de la distribution des électrons actifs dans l'espace, par exemple, ne dépend pas nécessairement de ces différences chimiques. Elle est possible même dans les cas où aucun atome asymétrique n'est présent dans la molécule.

M. Pope a certainement raison, au point de vue de la théorie classique, lorsqu'il nous démontre que le chimiste doit se demander en premier lieu si une configuration moléculaire donnée est ou n'est pas superposable à son image.

Ceci est un problème purement mathématique qui, dans sa généralité, n'a rien de commun avec la doctrine des atomes asymétriques, mais que l'on peut résoudre à l'aide des lois généralement applicables de la théorie de la symétrie tridimensionnelle. Même des objets parfaitement symétriques et identiques entre eux peuvent éventuellement être distribués et arrangés

dans l'espace de manière que leur groupement total n'est plus superposable à son image. Pourquoi dès lors continuerait-on à maintenir la notion de l'atome asymétrique lorsque chaque atome plurivalent dans des circonstances favorables pourra déterminer à son tour un arrangement non superposable? La seule condition nécessaire pour cela est que le groupement d'atomes considéré ne possède pas d'autres éléments de symétrie que des axes de rotation simple. La présence d'autres éléments de symétrie, quels qu'ils soient, rend le groupement d'atomes considéré identique à son image et la molécule ne pourra plus être résolue en deux isomères énantiomorphes. C'est pourquoi la molécule énantiomorphe peut posséder une symétrie élevée; le terme de dissymétrie de Pasteur est donc mieux choisi que celui d'asymétrie. Prenons par exemple le cas du cobaltioxalate vert complexe de potassium. Les trois ions bivalents (C^2O^1)^{''} qui sont rigoureusement identiques entre eux sont disposés selon les vues théoriques actuelles autour de l'atome métallique central de telle façon qu'ils sont distribués dans l'espace comme les trois plans d'une hélice de symétrie trigonale ne possédant qu'un seul axe trigonal bipolaire et trois axes de rotation binaires et polaires situés dans un plan perpendiculaire au premier axe (modèles).

C'est précisément parce que cet arrangement ne possède pas d'autres éléments de symétrie que ces quatre axes de rotation simple que deux formes seront possibles, ayant entre elles les mêmes relations que les cristaux de quartz droit et gauche. Les formes cristallines des antipodes de ces sels complexes, tant de ceux dérivés des métaux trivalents comme le cobalt, le chrome, le rhodium et l'iridium avec l'acide oxalique ou malonique, que de ceux de ces métaux avec des bases bivalentes telles que l'éthylènediamine, la propylènediamine, l' α -pseudophénanthroline, etc. sont toujours l'une envers l'autre dans le même rapport que la main droite à la gauche. Pas un seul de ces dérivés, qui manifestent sans exception un pouvoir rotatoire énorme, en même temps qu'une dispersion rotatoire anormale et un dichroïsme circulaire très prononcé, ne possède un seul atome asymétrique dans sa molécule.

Ces rotations colossales, qui peuvent être cent fois plus fortes que celles observées dans les substances renfermant des carbones

soi-disant asymétriques, s'observent ici pour des substances où tous les substituants ont la même masse et le même caractère chimique. La rotation γ est donc déterminée uniquement par la distribution dans l'espace, non superposable à son image, d'électrons actifs disposés autour de l'atome métallique. L'expérience a même démontré que les rotations sont en général plus élevées lorsque les substituants deviennent plus semblables.

Ce que nous avons dit de la symétrie de ces substances est également vrai pour les dérivés du carbone, si l'on tient compte seulement des groupements stéréométriques de leurs atomes. Dans la plupart des cas, on peut trouver les relations de symétrie de ces groupements, même sans faire usage de modèles solides, si l'on tient compte d'un petit nombre de règles empiriques générales. Il suffit à cet effet de se rappeler que les quatre électrons du carbone dans le méthane sont distribués autour de l'atome quadrivalent d'une façon tout à fait symétrique dans l'espace, c'est-à-dire selon un groupement tétraédrique régulier. Ce groupement apparaît extrêmement stable de telle manière que la configuration des électrons dans les dérivés du méthane ayant d'autres substituants que l'hydrogène peut être représentée par une distorsion plus ou moins grande de la configuration tétraédrique originale mais toujours de telle sorte que le plan passant par l'atome et deux des électrons combinatoires coupe le plan passant par l'atome de carbone et les deux électrons restants sous un angle peu différent de 90° . C'est pour cette raison que trois valences du carbone ne sont jamais situées tout à fait dans le même plan. C'est ce qui est visible aussi dans les modèles du graphite et du diamant de M. W. Bragg.

Une autre règle, c'est qu'en général on peut représenter la symétrie de tous les substituants dans la molécule par des sphères de rayon variable lorsque ces substituants ne sont liés à d'autres atomes plurivalents que par une simple liaison et lorsqu'ils ne possèdent pas eux-mêmes une structure stéréométrique qui diffère de son image. Cette dernière particularité doit être contrôlée sérieusement dans chaque cas et les deux structures énantiomorphes du substituant doivent alors être distinguées rigoureusement l'une de l'autre (par exemple par les signes d et l). En tenant compte de ces règles, on pourra sans ambiguïté juger

de la possibilité de la résolution d'une molécule en antipodes actifs, et cela au moyen des formules structurales ainsi composées en n'appliquant que les conclusions générales empruntées à la théorie universelle de la symétrie tridimensionnelle.

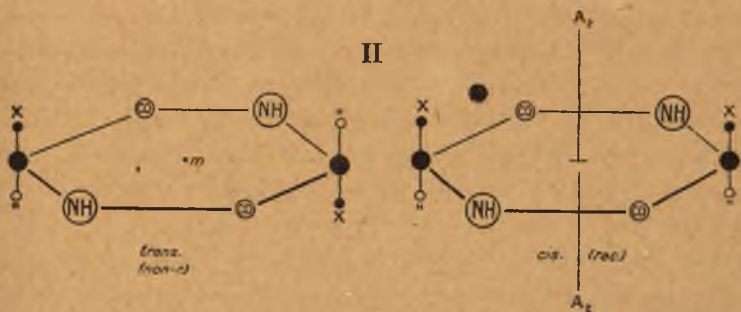
Par exemple, les molécules de l'inosite représentées ici sont vraiment des antipodes à structure énantiomorphe quoique toutes deux ne soient constituées que par six groupements égaux —CH(OH)—. Car leurs configurations ne possèdent pas d'autres éléments de symétrie qu'un seul axe binaire de rotation situé dans le plan des six atomes de carbone (ainsi que le montre la figure I)

I



D'autre part, il apparaît évident que des deux dicétopipérazines isomères figurées ci-après (*fig. II*) seul l'isomère *cis* pourra

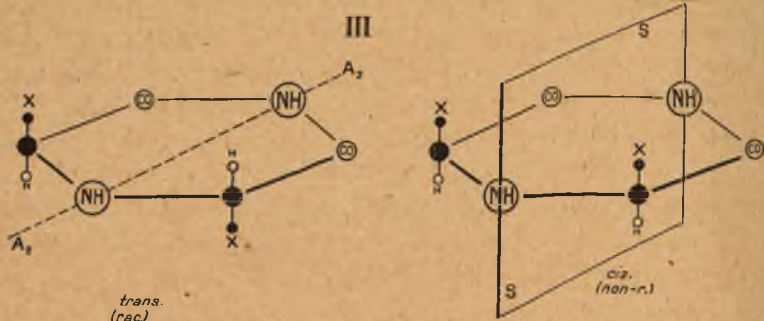
II



être résolu en antipodes actifs ainsi que l'ont montré MM. Fischer et Raske, parce que la molécule n'a d'autres éléments de symétrie qu'un seul axe de rotation binaire, lequel est perpendiculaire au plan de l'anneau des atomes. Quant au dérivé *trans*, il possède un centre de symétrie *m*, ce qui a pour effet de rendre la molécule identique à son image.

Au contraire, dans les isomères représentés par les formules

suivantes :



les relations entre les dérivés cis et trans sont exactement opposées; ici c'est le dérivé trans qui doit pouvoir être dédoublé parce qu'il ne possède qu'un seul axe de rotation binaire situé dans le plan de l'anneau comme il est indiqué dans la figure III, tandis que l'isomère cis possède un plan de symétrie perpendiculaire au plan de l'anneau d'où résulte l'identité de cette molécule et de son image. Si, à la lumière de ces vues, on considère les exemples donnés par M. Pope, on aboutit aux mêmes conclusions que lui. Notre interprétation est un peu différente cependant, je pense seulement qu'il n'est plus nécessaire d'introduire des distinctions spéciales comme celles de molécules centro-asymétriques ou, comme l'a fait M. Landolt, des atomes pseudo-asymétriques, etc.

Les distinctions de cette espèce ne deviennent nécessaires que si l'on attache une signification exagérée à la conception de carbone asymétrique; c'est prendre un cas spécial comme fondement de vues théoriques générales au lieu d'avoir recours aux lois plus générales de la théorie universelle de la symétrie tridimensionnelle. C'est ainsi par exemple que toute la discussion avec M. Everest mentionnée par M. Pope aurait pu être avantageusement évitée. On voit de même que, dans les quatre cas des pentitols discutés par M. Pope, ceux possédant les formules 1 et 2 seront nécessairement dédoublables, simplement parce que le plan passant par les deux radicaux X (ou Y) et l'atome de carbone

ne représente pas un plan de symétrie du complexe, tandis qu'il a certainement ce caractère dans le cas des formules 3 et 4, parce que les substituants *d* se reflètent dans ce plan comme les substituants *l* et vice versa. Le choix que fait ici M. Pope des termes *cis* et *trans* pour distinguer ces isomères ne me paraît pas heureux, étant donné l'usage habituel de ces termes en stéréochimie pour désigner une toute autre isomérisation. Les dérivés mentionnés par l'auteur (p. 150) ne possèdent qu'un seul axe de rotation unaire, ce qui les rend complètement asymétriques; ils sont dès lors dédoublables, tandis que la formule 2 (p. 150) a un plan de symétrie d'où résulte l'impossibilité de résoudre cette molécule en antipodes actifs. Le dérivé spirocyclique de MM. Mills et Nodder (p. 152) possède un seul axe de rotation binaire, raison pour laquelle cette molécule, malgré sa symétrie incontestable, a pu être dédoublée par ces auteurs en deux configurations énantiomorphes.

Le cas remarquable de l'oxime étudié par MM. Mills et Bain et mentionné par M. Pope (p. 153) ne peut pas être considéré, je pense, comme étant une preuve que la plus haute symétrie possible de l'arrangement des substituants dans la molécule n'est pas nécessairement celle qui existe en réalité. Il est vrai que le groupe (OH) doit être situé comme l'indique M. Pope, mais ce fait est la conséquence directe et nécessaire de la conception stéréométrique bien connue de MM. Hantzsch et Werner sur la direction des trois valences de l'azote trivalent doublement lié, conception précisément imaginée par ces auteurs pour expliquer l'isomérisation des oximes aromatiques. Les résultats de MM. Mills et Bain peuvent dès lors être considérés comme une preuve expérimentale directe de l'exactitude des vues théoriques de Hantzsch et Werner.

Avant de finir, je voudrais encore poser une question à M. Pope en lui demandant pourquoi il est d'avis que la théorie coordinative, tout au moins en ce qui concerne la possibilité de prévoir l'existence d'isomères optiques, ne serait élaborée encore que d'une manière incomplète et insuffisante. Je ne puis être d'accord avec lui sur ce point. Au contraire, si l'on se souvient que 30 ou 40 séries de sels complexes de ce genre ont été étudiées, que non seulement les cas simples d'isomérisation ont été expliqués, mais aussi d'autres

de caractère hautement compliqué, comme le cas par exemple où, dans les sels cis et trans des ions cobalti-dinitro-diéthylènediamines, une des molécules d'éthylènediamine est substituée par les antipodes dextro et lévogyres de l' α -propylènediamine; on peut alors prévoir une vingtaine d'isomères qui ont tous été trouvés (WERNER, *Helv. Chim. Acta*, 1918, 1, p. 5). Je suis plutôt enclin à affirmer que jamais les fondements d'une théorie n'ont été examinés aussi minutieusement que ceux de la théorie coordinative et qu'elle peut être considérée comme confirmée par l'expérience à un degré presque inconnu pour d'autres théories. Si M. Pope n'est pas de mon avis, je lui serais très reconnaissant de bien vouloir me dire dans quelles directions il lui semble que les recherches à venir devraient être dirigées. Nous pourrions alors discuter ensemble les chemins nouveaux dignes d'être suivis, ce qui est, je pense, l'un des buts importants du Conseil de chimie Solvay.

M. W. POPE. — Il y a apparence que Van't Hoff se servait de l'idée de l'atome de carbone asymétrique *seulement* comme un moyen simple et rapide de s'assurer dans l'examen de la formule plane d'un composé organique, si ce composé est susceptible d'exister sous une forme optiquement active; en particulier le passage dans lequel il fait allusion à la possibilité d'obtenir le composé allénique $X.Y.C:C:C.WZ$ sous forme d'isomères possédant l'activité optique, indique qu'il ne s'attendait pas à trouver un atome de carbone asymétrique dans la molécule de toutes les substances optiquement actives.

L'idée d'un atome de carbone asymétrique a certainement été utile en permettant aux chimistes de distinguer rapidement quels types de composés organiques peuvent être résolus en isomères optiquement actifs. Comme le suggère M. Jaeger, il est assurément plus logique d'écarter entièrement cette méthode imparfaite où la vérification de la configuration moléculaire est associée avec l'asymétrie d'un atome particulier et de la remplacer par une méthode reposant sur la définition des éléments de symétrie de la configuration moléculaire elle-même; celle-ci est naturellement la méthode utilisée par les cristallographes pour affirmer si un système cristallin particulier est énantiomorphe ou non. Le point sur lequel je désire insister, c'est que, auss

longtemps que la conception d'un atome asymétrique sera employée elle le soit en concordance avec une définition rigoureuse; la définition que j'ai proposée paraît être la plus généralement avantageuse, mais à cause du caractère artificiel de toute tentative d'associer des propriétés géométriques déterminées à la présence d'un atome, quel qu'il soit, dans une molécule dissymétrique, cette méthode n'est pas applicable à tous les cas d'énantiomorphisme. Aussi longtemps que le chimiste se permettra de parler d'atome de carbone asymétrique sans adopter une définition rigoureuse de ce qu'il entend par cet élément particulier de la constitution moléculaire, du temps sera perdu en discussions infructueuses.

L'exposé que M. Jaeger a fait des propriétés géométriques d'une configuration moléculaire, lesquelles sont associées avec l'énantiomorphisme, rencontreront l'approbation générale; c'est en effet par la considération de telles conditions géométriques simples, depuis longtemps familières aux cristallographes que nous avons été conduits à tenter avec succès la résolution de composés organiques dont la molécule est énantiomorphique mais ne contient pas de carbone asymétrique. Il est fort désirable qu'un tel mode de définition des propriétés géométriques de configurations moléculaires devienne d'un usage plus général. Avec le développement de la théorie de la constitution électronique de la molécule, il deviendra sans aucun doute possible de donner une image de l'arrangement dans l'espace des atomes positifs et négatifs d'électricité dont une molécule organique est constituée, et par là de déterminer quel arrangement dissymétrique de ces particules ultimes peut donner lieu à un nouveau mode de configuration énantiomorphique en dehors de l'existence d'un arrangement dissymétrique des atomes chimiques composant la molécule. L'état actuel de nos connaissances sur la distribution de ces particules positives et négatives dans les atomes des composés organiques est encore si incertain qu'il est difficile de croire qu'une proposition utile quelconque puisse être faite à présent dans la discussion des possibilités.

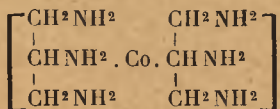
La théorie de Hantzsch et Werner comprend l'hypothèse que les trois directions de valences de l'atome d'azote trivalent contenu

dans la radical oxime, ne sont pas arrangées de la manière la plus symétrique que l'on puisse concevoir; c'était précisément cette hypothèse qui rendait la théorie difficilement acceptable. Je pense qu'il est correct de considérer que la résolution par Mills et Bain de leur oxime est une preuve que la plus haute symétrie possible de l'arrangement des substituants dans la molécule n'est pas nécessairement celle qui existe en réalité; cette conclusion est de plus une preuve expérimentale directe que la conception théorique qui est à la base de la théorie de Hantzsch est correcte.

Je ne désire pas suggérer, pour autant que les conséquences des possibilités stéréochimiques des vues de Werner sur la théorie de coordination ont été examinées actuellement, que ces théories conduisent à des résultats incomplets ou insuffisants. Je voudrais insister, par contre, sur le fait que ces conséquences ont été seulement étudiées au moyen de composés de nombres de coordination quatre et six, dans lesquels des atomes ou des radicaux univalents et bivalents sont associés avec l'atome métallique central dans le groupe coordonné. Les résultats de ces travaux, pour brillants qu'ils soient, sont plus limités que ceux de la théorie de Van't Hoff et Lebel, en ce qu'ils n'embrassent pas une aussi grande variété de types distincts de configurations moléculaires. La simple conception de la configuration tétraédrique de la molécule de méthane régit l'énantiomorphisme de configuration de composés de types aussi éloignés que les hexoses, les camphres, les inosites et le 1-méthylcyclohexylidène-4-acide acétique; l'affirmation que jamais les fondements d'une théorie n'ont été examinés aussi minutieusement que ceux de la théorie coordinative et qu'elle peut être considérée comme confirmée par l'expérience à un degré presque inconnu pour d'autres théories paraît vraie plutôt pour la théorie de la configuration tétraédrique de la molécule de méthane.

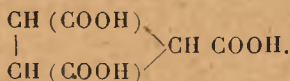
En ce qui concerne la direction dans laquelle la théorie de Werner pourrait être développée par un travail fructueux, il serait très intéressant d'étudier l'isomérisie possible dans des composés coordonnés contenant des radicaux de triamines ou d'acides tricarboxyliques; si l'on pouvait préparer le groupe coordonné de

l' α,β,γ -triaminopropane



une série de quatre isomères géométriques pourrait être obtenue dans laquelle l'un ou peut-être deux pourraient être dédoublés.

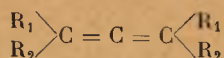
Les possibilités géométriques sont donc différentes de celles observées chez les dérivés correspondants de l'éthylène ou de la propylènediamine. Des possibilités analogues se rencontreraient chez l'acide tricarballoylique, lequel, comme l'on sait, donne un chromotricarballoylate; il serait intéressant de comparer ces composés avec une substance correspondante produite à partir du triméthylène-cis-1.2.3-acide tricarboxylique, laquelle serait probablement incapable d'exister sous formes stéréoisomères



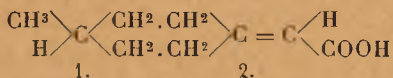
Il paraît ainsi possible d'indiquer de nombreuses directions dans lesquelles les applications de la théorie de Werner aux composés métalliques complexes pourraient être étendues.

M. MOUREU. — Je tiens à m'associer avec M. Haller pour féliciter et remercier Sir William Pope de son beau rapport qui vient de donner lieu à des remarques si intéressantes de M. Jaeger. Cette discussion consacre, au point de vue stéréochimique, un fait général du plus grand intérêt. Il est donc établi que le pouvoir rotatoire d'une molécule est uniquement dû à sa dissymétrie moléculaire, quelle qu'en soit la cause, ainsi que l'avait énoncé Pasteur. Pour qu'une molécule soit dissymétrique, il faut et il suffit que sa configuration ne soit pas superposable à son image dans un miroir. La présence d'un carbone asymétrique dans une molécule organique sera le plus souvent à la vérité la cause de cette dissymétrie, mais pas nécessairement. La dissymétrie *pourra* exister en l'absence de tout carbone asymétrique, elle résultera alors, en accord avec les travaux de Perkin et de Pope, d'une configuration énantiomorphe de l'ensemble de la molécule.

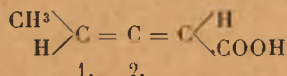
Qu'il me soit permis d'insister sur l'analogie qui existe au point de vue de la dissymétrie moléculaire entre les composés alléniques et les molécules telles que celles de l'acide méthylcyclohexylidène acétique de Perkin et Pope. Van't Hoff avait indiqué que les composés alléniques du type



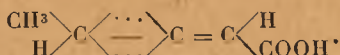
devaient posséder l'activité optique. Le fait n'a pas pu être vérifié et M. Pope pense avec raison que l'échec des tentatives doit être attribué à la grande instabilité du groupement allénique. On peut considérer que l'acide méthylcyclohexylidèneacétique



ne diffère du composé allénique



que par le fait que les carbones 1 et 2 y sont unis par l'intermédiaire de deux chaînes atomiques identiques et non par l'échange direct de deux de leurs valences. On voit que les schémas sont fort semblables



De sorte que le travail de Perkin et Pope résout presque du même coup le cas des composés alléniques.

M. BIILMANN. — Je rends hommage aux travaux de M. Pope sur la stéréochimie et à son rapport. Je suis d'accord avec lui sur la définition de l'asymétrie qui doit être déduite de la configuration de la molécule tout entière. Mais il y a lieu de remarquer que cette définition peut nous faire prévoir des variétés d'isoméries qui n'ont pas été observées jusqu'ici. J'en donnerai deux exemples. Si nous admettons avec M. Pickard et d'autres que les molécules à longue chaîne ont une forme hélicoïdale, nous pouvons imaginer deux formes isomères telles que A et B, les-

quelles ne sont pas identiques, mais bien des images spéculaires l'une de l'autre, même si elles ne renferment aucun carbone asymétrique selon l'ancien sens du mot.



De plus, la conception électronique de la valence nous fait prévoir une autre variété d'isomérisie. Si l'on admet que la liaison de deux atomes se fait par l'intermédiaire de deux électrons, ceux-ci décrivant une orbite entre ces atomes, on peut imaginer deux sens de rotation et partant deux isomères.

M. R.-H. PICKARD. — Je suis d'accord avec M. Biilmann pour reconnaître que le fait que l'on n'a pas observé les formes droite ou gauche que la configuration hélicoïdale paraît capable de donner constitue une objection contre cette interprétation. Il serait peut-être préférable de supposer qu'une nouvelle couche d'atomes dans la molécule commence au sixième, onzième, douzième, seizième atome et que l'ensemble des couches successives, quand la chaîne contient 5, 10 (11), 15 atomes, cause l'exaltation du pouvoir rotatoire de ces termes de la série.

M. DELÉPINE. — J'ai une remarque à faire à propos de la conception hélicoïdale des longues molécules. Dans un travail sur la cyclisation des dicétones, Blaise avait attribué à des conditions stériques défavorables dues à la forme hélicoïdale, certains résultats négatifs. C'est ce qui m'a engagé à tenter le dédoublement d'acides à longue chaîne dans le but d'obtenir les deux formes auxquelles M. Biilmann a fait allusion. Je n'y ai pas réussi.

J'ai une autre remarque à faire. On sait que le chlorate de sodium existe sous la forme de deux antipodes cristallins. Je suis si partisan de la théorie de Werner que je suis disposé à considérer le chlorate de sodium comme constitué dans l'espace de façon ana-

logue à un trioxalate actif, les atomes d'oxygène étant disposés autour du chlore comme les radicaux oxaliques autour du métal central.

Werner relate que la racémisation des chromotrioxalates est si rapide que l'on voit le pouvoir rotatoire changer pendant la mesure. On peut de même supposer que c'est la racémisation presque instantanée du chlorate sodique qui empêche de constater son activité en solution aqueuse. Si l'on détermine le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de quinine dans l'eau ou dans un mélange d'alcool et de chloroforme, on trouve des valeurs sensiblement égales, tandis que le chlorate de quinine accuse dans l'eau et dans ce mélange des pouvoirs rotatoires très différents. Cette anomalie doit être rapprochée des propriétés attribuées plus haut aux solutions aqueuses du chlorate sodique et serait due à la permanence d'une forme active de l'acide chlorique, en présence du corps actif qui lui est combiné. D'ailleurs, Pope a montré qu'en faisant cristalliser le chlorate en présence de substances actives, on obtient la prédominance de l'une des deux formes.

M. SWARTS. — Au problème de l'activité optique se rattache celui de la racémisation par élévation de la température duquel on n'a guère fourni d'explication satisfaisante. Dans les traités classiques, on explique ce phénomène par une augmentation de l'amplitude des oscillations due à la température permettant la permutation des places occupées.

Je crois que l'observation de M. Jaeger est d'une très grande importance à ce point de vue. Il est d'avis que c'est le déplacement de groupes d'électrons et non celui d'atomes qui intervient dans la racémisation. On a en effet quelque peine à comprendre qu'une élévation de température parfois modérée suffirait à provoquer des augmentations d'amplitude oscillatoire assez grandes pour permettre des déplacements d'atomes. Si les éléments de l'activité sont les électrons, la chose devient aisée à concevoir.

En 1896, j'ai préparé de l'acide fluorochlorobromacétique et j'ai réussi à dédoubler son sel de strychnine. Mais lorsqu'aux dépens des deux sels de strychnine, j'ai cherché à obtenir les deux antipodes optiques du fluorochlorobromométhane, par l'action des bases, je n'ai obtenu que le système racémique. Il est possible

que cet échec soit dû à la grande mobilité des électrons des halogènes dans cette molécule.

M. DEBIERNE. — Je crois que le mécanisme de la racémisation peut être expliqué dans certains cas par la production de composés intermédiaires entre les formes actives et les racémiques. Par exemple, dans le cas que j'ai observé il y a plus de 20 ans avec le camphre, la racémisation est obtenue dans les conditions suivantes. Le camphre est soumis à basse température à l'action du chlorure d'aluminium, il y a combinaison entre les deux corps et, après un certain temps, on régénère le camphre par l'action de l'eau. On peut imaginer que la combinaison intermédiaire a une symétrie plus grande que le dérivé actif et, en revenant au composé initial il n'y a plus de raison pour que l'une des formes actives se produise en plus grande quantité que l'autre.

M. MAUGUIN. — Je voudrais conseiller aux chimistes d'établir une différence de signification entre les termes de dissymétrie et d'asymétrie. Il serait rationnel de réserver avec Pasteur l'expression de dissymétrie aux molécules non superposables à leur image spéculaire, lesquelles peuvent posséder un degré de symétrie plus ou moins élevé; le terme d'asymétrie étant réservé aux figures ou molécules dépourvues de tout élément de symétrie.

LA
RELATION ENTRE LE POUVOIR ROTATOIRE
ET
LA LONGUEUR D'ONDE

PAR M. THOMAS MARTIN LOWRY

Professeur de Chimie physique à l'Université de Cambridge.

1. *Introduction.* — La propriété de la rotation du plan de polarisation de la lumière, si elle n'a pu servir à pénétrer la structure intime de l'atome, a fourni une méthode très efficace d'étude de la structure interne à la fois des molécules et des cristaux. En particulier, il est possible de déterminer par ce moyen si c'est la molécule ou le réseau cristallin qui possède un plan de symétrie. Ainsi, la préparation d'une oxime optiquement active (1) a permis d'établir que les trois valences de l'atome d'azote dans le groupement $> \text{CN} \text{OH}$ ne sont pas situées dans un plan; la liaison qui porte le groupement hydroxyle est donc dirigée dans l'une ou dans l'autre direction par rapport au plan de la double liaison, ce qui donne naissance au phénomène bien connu de l'isomérisation « cis » et « trans ». Réciproquement, le fait que le camphre est optiquement actif a permis de rejeter diverses formules de structure proposées qui attribuaient à la molécule un plan de symétrie.

Bien des tentatives ont été faites pour utiliser la propriété de la polarisation rotatoire à la mesure quantitative de l'asymétrie des molécules. Ces tentatives n'ont eu que peu de succès; la valeur numérique du pouvoir rotatoire n'est, en effet, pas uniquement déterminée par la structure de la molécule; elle est profondément influencée par les conditions physiques et physico-chimiques : température, état de solution, degré de dilution, etc.;

elle dépend enfin de la longueur d'onde de la lumière utilisée. Il n'est pas nécessaire de considérer en détail l'influence de la température, ou celle des différents solvants, puisque ces effets sont très complexes et qu'aucune règle simple n'a été découverte jusqu'ici. L'influence de la longueur d'onde de la lumière est d'ailleurs plus fondamentale, et deux raisons peuvent être données pour justifier la prise en considération de ce facteur avant d'envisager l'influence des autres.

En premier lieu, il faut noter que tant que la forme des courbes de dispersion rotatoire n'est pas connue, il est de peu d'utilité de chercher à utiliser les mesures relatives à une seule longueur d'onde pour la recherche de lois fondamentales.

En second lieu, la recherche de l'influence de la longueur d'onde sur le pouvoir rotatoire se fait dans la condition très favorable d'un milieu qui reste fixe, alors que les changements de température, de solvant et de concentration peuvent non seulement modifier le pouvoir rotatoire de la molécule, mais produire aussi des transformations chimiques obscures qui altèrent la structure de la molécule elle-même, par association, dissociation, ionisation, hydratation, formation de solvates ou par isomérisation.

L'étude de l'influence de la longueur d'onde sur le pouvoir rotatoire, plutôt que celle des effets produits par d'autres conditions physiques, a été justifiée par le fait qu'il a été possible en une période relativement courte de déterminer la forme mathématique de presque tous les types de courbes de dispersion découverts expérimentalement. A la suite de ce résultat, l'étude de la dispersion rotatoire a fourni une méthode entièrement nouvelle d'étude des changements moléculaires subtils réunis sous la dénomination d'isomérisation dynamique, ou qui ont, quand ils ont échappé à l'analyse, été englobés dans l'hypothèse élastique de la tautomérie.

2. *Méthodes expérimentales.* — La mesure de la dispersion rotatoire a été facilitée par l'invention des lampes à vapeur métallique (à mercure et à cadmiun) (2). Les spectres de ces métaux sont si simples qu'un spectroscope à vision directe, placé derrière l'oculaire du polarimètre, suffit à séparer les lignes jaune, verte et

violette du spectre du mercure et les lignes rouge, verte, bleu clair et bleu sombre de cadmiun. Les spectres de flammes peuvent être employés avec le même appareil (3) pour donner trois lumières monochromatiques pures : le rouge du lithium, le jaune du sodium, le vert du thallium. Avec ce dispositif simple, il est possible de mesurer le pouvoir rotatoire d'un milieu pour 9 longueurs d'onde, distribuées comme suit dans le spectre visible :

Rouge.		Jaune.	Vert.			Bleu.		Violet.
Li.	Cd.	Na.	Hg.	Tl.	Cd.	Cd.	Cd.	Hg.
6708	6438	5893	5461	5439	5086	4800	4678	4359

Vu la facilité avec laquelle les mesures de dispersion rotatoire peuvent être faites avec ces lumières de longueurs d'onde différentes, il y a peu de raison de perpétuer la mauvaise habitude prise depuis une cinquantaine d'années de mesurer le pouvoir rotatoire d'un milieu pour une seule longueur d'onde.

Si l'emploi d'un plus grand nombre de longueurs d'onde est nécessaire pour vérifier, par exemple, si des écarts avec une formule sont accidentels ou systématiques, des longueurs d'onde supplémentaires peuvent être fournies très facilement au moyen d'arcs jaillissant dans l'air entre conducteurs métalliques, au lieu de jaillir dans un tube de quartz. La position de ces arcs peut être maintenue fixe soit par rotation des pôles en sens opposés (*voir* « Spectroscopie » de Baly, p. 391), soit en faisant jaillir l'arc soigneusement réglé entre une baguette verticale et une baguette horizontale de métal. De cette manière, les lignes spectrales de l'argent, du cuivre et du zinc (laiton) sont rendues utilisables; mais, en raison de la grande complexité de ces spectres, il est nécessaire d'intercaler un spectroscopie et de rendre plus étroit le triple champ du polarimètre par l'emploi d'une fente, ce qui évite le chevauchement. Ces lignes additionnelles ainsi rendues d'un usage pratique (4) sont les suivantes :

Rouge.	Jaune.		Vert.		
Zn.	Cu.	Cu.	Ag.	Ag.	Cu.
6362	5782	5700	5472	5465	5218
Vert.			Bleu.		
Ag.	Cu.	Cu.	Zn.	Zn.	Zn.
5209	5153	5106	4810	4722	4680

On peut encore se servir de la méthode photographique (5) pour la mesure de la dispersion rotatoire. Dans ce cas, on emploie un arc au fer comme source de lumière et la lunette de l'analyseur est remplacée par une lentille à long foyer de telle manière qu'une image réelle du triple champ soit projetée sur la fente d'un spectrographe. Le spectre est formé de trois bandes horizontales correspondant aux trois plages du triple champ et les mesures du pouvoir rotatoire sont faites par observation de la longueur d'onde pour laquelle les trois bandes du spectre de lignes sont également brillantes pour une position donnée de l'analyseur. Cette méthode, bien que peu exacte, a sur l'observation visuelle l'avantage de garder sa sensibilité dans le violet sombre et dans l'ultraviolet, régions pour lesquelles le peu de sensibilité de l'œil ne permet plus d'observation directe.

Il est possible d'opérer aussi dans l'infrarouge, mais les observations ont si peu de précision et les difficultés expérimentales sont si grandes qu'on ne fait la mesure que dans des cas exceptionnels.

3. *Les deux types de dispersion rotatoire de Biot.* — La première tentative de détermination de la forme mathématique des courbes de dispersion rotatoire a été faite vers 1817 par Biot (6); il montra que, dans le cas du quartz, le pouvoir rotatoire était inversement proportionnel au carré de la longueur d'onde, c'est-à-dire que $\alpha = \frac{k}{\lambda^2}$ ou $\alpha \lambda^2 = \text{const.}$ Cette équation était vérifiée en établissant par rapport au carré de la longueur d'onde de la lumière (déterminée par Newton pour les régions correspondantes du spectre), l'épaisseur de quartz nécessaire pour produire une rotation de 90° , 180° , 270° , etc. L'exactitude de la loi de l'inverse des carrés se vérifiait par l'obtention d'un faisceau de droites rayonnant à partir de l'origine lorsque $\frac{1}{\alpha}$ est rapporté à λ^2 . Biot reconnut des écarts de 2 à 3 pour 100 entre certaines de ses mesures et les valeurs calculées, mais il n'était pas en mesure de décider si ces écarts étaient dus à des erreurs expérimentales ou à quelque inexactitude dans sa formule; ce n'est que 80 ans plus tard que la correction à apporter à la formule de Biot fut découverte par Drude. Biot montra que le pouvoir rotatoire du sucre de canne

peut être complètement compensé par une lame de quartz de signe contraire ; par suite, il en conclut que la loi de l'inverse des carrés reste applicable aux solutions de saccharose aussi bien qu'aux lames de quartz, mais une solution aqueuse d'acide tartrique obéit à une loi totalement différente; le pouvoir rotatoire de l'acide, au lieu d'augmenter progressivement quand la longueur d'onde diminue, passe par un maximum situé par exemple dans le vert : on trouve des pouvoirs rotatoires égaux pour deux longueurs d'onde correspondant à des régions extrêmes du spectre (7). A la suite de ces observations, Biot classa les milieux optiquement actifs en deux groupes, suivant qu'ils obéissent approximativement à la loi de l'inverse des carrés ou présentent avec celle-ci des écarts notables; il nota aussi le fait important que le pouvoir rotatoire des composés du second groupe est extrêmement sensible à la nature du solvant, à la concentration, à la température, etc.

4. *Dispersion rotatoire simple et complexe.* — Avec l'augmentation de la précision atteinte dans les mesures polarimétriques, les écarts à la loi de Biot devinrent trop importants pour être négligés; de plus, ceux qui mirent ainsi en évidence l'insuffisance de la formule de Biot n'eurent pas le talent de la remplacer par une autre plus exacte. Pendant un demi-siècle, les travaux de dispersion rotatoire furent limités au tracé de courbes de forme inconnue capables de représenter la variation du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde. Tout naturellement, l'intérêt de l'étude de la dispersion rotatoire diminua et (à la suite de la découverte du brûleur Bunsen en 1866), la raie D du sodium resta presque seule employée comme lumière monochromatique dans les mesures de pouvoir rotatoire.

Pendant cette période, une formule corrigée : $\alpha = A + \frac{B}{\lambda^2}$, fut présentée par von Lang (8); une autre : $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$, par Boltzmann (9); une troisième : $\alpha = \frac{k\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}$, par Lommel (10); mais elles sont évidemment de caractère empirique, se révèlent insuffisantes pour la représentation exacte des résultats expérimentaux et peuvent être utilisées seulement comme base d'interpolation à partir des mesures expérimentales.

Cette période de régression prit fin avec l'application, par Drude, de la théorie électronique à l'optique, à la fin du XIX^e siècle. Ses recherches théoriques (11) conduisirent Drude à une formule assez complexe pour représenter la dispersion rotatoire. Elle peut être en première approximation remplacée par la formule plus simple

$$\alpha = \sum \frac{kn}{\lambda^2 \lambda_n^2}$$

dans laquelle les constantes de dispersion $\lambda_1^2, \lambda_2^2, \dots$ peuvent être déduites du pouvoir réfringent du milieu, tandis que kn représente une série de constantes arbitraires dépendant du pouvoir rotatoire de ce même milieu. Une formule similaire qui renferme l'indice de réfraction lui-même a été donnée plus tard pour exprimer l'influence de la longueur d'onde sur le pouvoir rotatoire magnétique.

Drude contrôla sa formule de dispersion rotatoire en utilisant les résultats obtenus dans l'étude du quartz; il employa, pour la dispersion rotatoire magnétique, les mesures faites sur le sulfure de carbone et la créosote; mais pendant quelques années, les deux formules restèrent à peu près stériles, si l'on considère leur application pratique aux mesures de dispersion rotatoire. Il faut noter, en particulier : 1^o qu'une connaissance complète de la courbe de dispersion de réfraction était nécessaire avant que l'une et l'autre formules puissent être appliquées aux mesures de dispersion rotatoire; 2^o que même la formule approchée relative à la dispersion rotatoire optique contenait un nombre indéfini de constantes arbitraires. Drude lui-même n'appliqua pas sa formule à un seul individu de la vaste collection des liquides et solutions optiquement actifs qui ont été préparés et étudiés surtout depuis Pasteur; il ne peut d'ailleurs en être blâmé si l'on considère que le pouvoir rotatoire de la très grande majorité de ces corps était mesuré pour une seule longueur d'onde. Aussi, ce fut seulement lorsque de nouvelles séries de mesures exactes eurent été exécutées que le mérite exceptionnel de la formule de Drude se révéla.

Les résultats fournis par ces nouveaux éléments de contrôle furent très frappants. Cinquante séries de mesures de dispersion rotatoire magnétique et optique furent faites; les dispersions rotatoires similaires furent réunies en groupes en vue de réduire

au minimum l'influence des erreurs individuelles d'observation. Nous trouvâmes ainsi (12) que, dans leur ensemble et dans les limites des erreurs d'expérience, ces mesures peuvent être exprimées par l'emploi d'un seul terme de l'équation de Drude, contenant seulement deux constantes arbitraires : une « constante de rotation », k , et une « constante de dispersion », λ_0^2 telle l'équation

$$\alpha = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

Les substances examinées furent presque toutes des composés de structure simple tels que des alcools secondaires de la série aliphatique; cependant, les deux méthylglucosides, contenant chacun cinq carbones asymétriques (13), obéissent à la même loi simple. Une justification tant soit peu dramatique de la formule de Drude, dans le cas des composés de complexité beaucoup plus grande, a d'ailleurs été fournie par le récent travail du professeur Rupe de Bâle, qui publia, en 1915 (14), une série de mesures du pouvoir rotatoire pour quatre longueurs d'onde de quelque quarante composés de la série des terpènes. En vue de déterminer la forme mathématique des courbes de dispersion, il a construit les diagrammes α, λ ; $\log \alpha, \lambda$; $\log \alpha \frac{1}{\lambda}$; $\alpha, \frac{1}{\lambda}$; $\alpha, \lambda \frac{1}{\lambda^2}$ (pour vérifier l'équation de Biot et l'équation de Stefan) et $\alpha \lambda^2, \frac{1}{\lambda^2}$ (pour vérifier l'équation de Boltzmann); mais, en aucun cas il n'y eut apparence de relation linéaire. Les résultats que nous obtînmes (15) par construction du diagramme $\frac{1}{\alpha}, \lambda^2$, dans le but d'apprécier la validité de l'équation de Drude réduite à son premier terme, sont, par contre, très remarquables : 37 sur les 40 substances étudiées par Rupe donnent des lignes droites et trois seulement montrent quelque courbure dans le diagramme. De plus, il est intéressant de retenir que deux de ces composés exceptionnels contiennent le groupement $>C=C(C^6H^5)^2$, encore qu'on ne voie pas pourquoi la présence de ce groupement serait liée à l'existence de propriétés optiques anormales.

Des travaux ultérieurs de Pickard (16) et d'autres auteurs (17) ont confirmé que la dispersion rotatoire d'un grand nombre de composés organiques peut être représentée par la formule

simple $\alpha = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$, et qu'une classification satisfaisante des composés optiquement actifs peut être établie en distinguant entre les cas de « dispersion rotatoire simple » (18), cas où cette loi est applicable dans les limites des erreurs expérimentales, et de « dispersion rotatoire complexe » (18) où des écarts marqués avec la loi sont observés.

5. *Dispersion rotatoire normale et anormale.* — La principale anomalie des solutions aqueuses d'acide tartrique, notée par Biot, consiste en ce que le pouvoir rotatoire, au lieu de croître continuellement lorsque la longueur d'onde diminue, atteint un maximum dans le vert, puis diminue dans le bleu, l'indigo et le violet, jusqu'à des valeurs presque aussi faibles que celles observées dans la région rouge du spectre; mais sa classification des phénomènes de dispersion rotatoire était basée essentiellement sur les très grands écarts à la loi de l'inverse des carrés qui se manifestent dans les composés de cette classe. Cependant, quand il fut établi que cette loi, même dans les conditions les plus favorables, n'était qu'approximativement vraie, aucune loi nouvelle plus exacte ne s'étant révélée, l'attention se concentra à peu près exclusivement sur les anomalies qualitatives que présentent les substances du second type de Biot, tout particulièrement sur l'existence d'un maximum de rotation pour une certaine longueur d'onde; le renversement de signe et la diminution des rotations avec celles des longueurs d'onde furent parfois considérés comme anomalies ayant la même importance. L'attention ainsi accordée aux anomalies qualitatives a eu quelques résultats curieux; en particulier Winther, en 1903 (19), non seulement adopte le point de vue que l'existence du maximum est l'unique critérium de la dispersion rotatoire anormale, mais il admet encore que ce maximum doit se trouver dans la région visible du spectre. C'est pourquoi il parle d'une courbe de dispersion qui « devient normale, parce que le maximum de rotation passe dans l'ultra-violet », tandis qu'il décrit comme « normale avec un maximum dans l'infrarouge » une courbe qui coupe l'axe des longueurs d'onde. Une définition de la dispersion anormale qui dépendrait ainsi des propriétés physiologiques de l'œil, au lieu de dépendre

des propriétés physiques du milieu, pouvait être difficilement prise en sérieuse considération et l'attention se reporta naturellement sur les méthodes plus précises appliquées à ce problème dès les premières études, près d'un siècle auparavant.

Une description beaucoup plus rationnelle fut donnée, en 1914, par Tschugaëff (20), qui constata que « la plupart des corps actifs incolores présentent une dispersion rotatoire normale, la valeur numérique de la rotation augmentant continuellement lorsque la longueur d'onde diminue », tandis que le terme anomal « est généralement appliqué aux cas où la rotation passe par un maximum ou par une valeur nulle, ou décroît lorsque la longueur d'onde diminue ». Cette description qualitative est tout à fait d'accord avec « une définition exacte de la dispersion rotatoire normale et anormale » que j'ai présentée plus tard, en 1915 (21), comme le résultat d'analyses exactes de la forme mathématique d'un grand nombre de courbes de dispersion typiques. Ces analyses ont montré qu'en pratique, une distinction nette peut être établie entre courbes « anormales » qui coupent l'axe de rotation zéro et courbes « normales » qui ne coupent pas cet axe. Les courbes normales s'élèvent régulièrement de zéro jusqu'à l'infini quand la longueur d'onde décroît; elles sont analogues dans leur apparence générale à une hyperbole équilatère. Au contraire, les courbes anormales présentent, en des régions différentes du spectre, toutes les caractéristiques qui ont été décrites comme anomalies; une inflexion, un maximum, un changement de signe. Ces caractéristiques qui se présentent toutes les fois que la courbe passe de l'un des côtés de l'axe à l'autre sont interdépendantes, et apparaissent ou disparaissent simultanément.

6. *Équation des courbes de dispersion complexe et anormale.* — La solution complète du problème de la dispersion rotatoire anormale a été obtenue en revenant aux méthodes mathématiques de Biot, et en appliquant de semblables procédés d'analyse aux courbes obtenues avec la grande précision que le perfectionnement des appareils de physique modernes permet d'atteindre.

Une série de courbes de dispersion (*fig. 1*) (22) de solutions aqueuses d'acide tartrique de différentes concentrations illustre les formes typiques des courbes que l'on rencontre dans l'étude

des substances de ce groupe. Ces courbes présentent clairement trois anomalies principales : *inflexion*, *maximum*, *changement de signe* qui apparaissent en des points variés sur les courbes expéri-

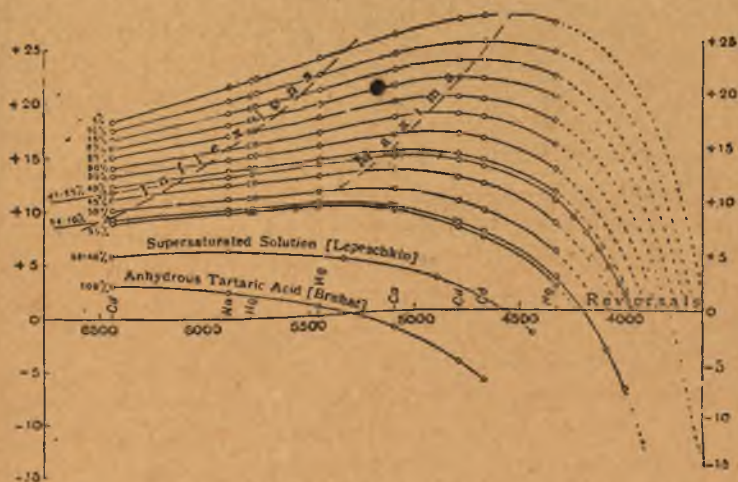


Fig. 1. — Rotations moléculaires en solutions aqueuses d'acide tartrique à 20°.

mentales quand on modifie la concentration des solutions. On obtient des courbes semblables, mais occupant une plus large étendue du diagramme quand on examine les éthers de l'acide tartrique, tartrate de méthyle (23) et tartrate d'éthyle (fig. 2) (24) à l'état de pureté à différentes températures ou en solution dans une série de solvants.

Une analyse mathématique soignée a montré que toutes ces courbes peuvent être exprimées par deux termes de l'équation de Drude, de signes opposés et avec des constantes de dispersion inégales :

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$$

L'accord est particulièrement bon dans le cas des éthers. Pour les solutions aqueuses d'acide tartrique, l'ionisation de l'acide paraît introduire un facteur additionnel de complexité donnant naissance à un écart très petit mais systématique par rapport à la valeur calculée au moyen de la formule à deux termes.

Dans les cas de dispersion rotatoire « simple », la formule de

Drude exprime une relation linéaire entre $\frac{1}{\alpha}$ et λ^2 , mais elle donne une hyperbole équilatère dans le diagramme α, λ^2 . Les courbes de dispersion correspondantes du tartrate de méthyle et du tar-

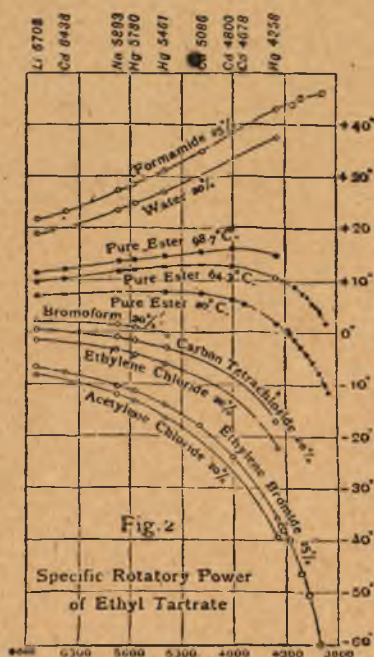


Fig. 2.

trate d'éthyle dérivent, par addition de leurs ordonnées, de deux hyperboles équilatères disposées de part et d'autre d'une asymptote horizontale commune, mais s'appuyant sur deux asymptotes verticales différentes. Ces hyperboles simples se trouvent, dans le diagramme, au delà des courbes correspondant aux solutions dans la formamide et dans le chlorure d'acétylène qui sont les plus extérieures de la série représentée dans la figure 2. Dans le diagramme : α, λ^2 , chacune de ces courbes peut être considérée comme résultant de deux hyperboles équilatères par application du principe d'additivité.

Il faut noter que, pour cette série de composés, le terme négatif de l'équation a une plus grande constante de dispersion que le

terme positif : l'asymptote de l'hyperbole négative est donc plus proche de la région visible du spectre que celle de l'hyperbole positive. Les rotations tendent donc à devenir négatives quand la longueur d'onde diminue, ce qui se voit clairement même dans la courbe supérieure de la figure 2, où l'on remarque un point d'inflexion à l'extrême droite. Si les courbes pouvaient être tracées dans une étendue suffisante du spectre, celles qui sont situées dans la partie supérieure de la figure montreraient, non seulement l'une, mais bien toutes les particularités qui sont ordinairement regardées comme caractéristiques de la dispersion rotatoire anormale, c'est-à-dire (I) une inflexion, (II) un maximum, (III) des valeurs du pouvoir rotatoire décroissant en même temps que la longueur d'onde, (IV) un changement de signe.

D'autre part, les courbes situées dans le bas de la figure 2 sont négatives de l'une à l'autre de leurs extrémités, puisque, dans l'équation, le terme positif est toujours plus petit que le terme négatif. On n'y voit, par suite, ni inflexion, ni maximum, ni changement de signe. Les courbes obtenues en construisant le diagramme α, λ^2 ne sont, du reste, pas des hyperboles équilatères, mais la résultante de deux hyperboles; leur expression nécessite donc deux termes de la formule de Drude. Bien que ces courbes ne soient pas anormales, elles ne sont pas « simples » et doivent être classées comme « complexes » avec les courbes anormales.

Notons que, dans le cas d'une courbe complexe, une faible variation de la valeur numérique des constantes de l'équation peut suffire pour introduire l'ensemble des anomalies ou les faire disparaître, tandis que, pour rendre simple une courbe complexe, il faut annuler l'un des deux termes de l'équation. La différence entre la dispersion simple et la dispersion complexe est, par conséquent, probablement plus significative que celle qui sépare la dispersion normale de la dispersion anormale, en dépit du caractère plus frappant de ce dernier contraste.

7. *L'origine de la dispersion rotatoire anormale.* — Nous avons vu ci-dessus que les courbes de dispersion rotatoire des composés organiques peuvent être de trois types :

I. *Simple.* — C'est le cas de la grande majorité des alcools, acides, sucres, terpènes, etc. étudiés jusqu'ici.

II. *Complexes*, mais sans anomalies, comme dans le cas des éthers tartriques quand ils sont dissous dans des solvants tels que le tétrachlorure d'acétylène.

III. *Anomal*, comme dans le cas de l'acide tartrique, du tartrate de méthyle et du tartrate d'éthyle.

Quelle est l'origine des complexités des types (II) et (III)? Mathématiquement, elles dépendent d'un même facteur fondamental, l'introduction dans l'équation de la dispersion rotatoire, d'un second terme de signe opposé qui fait défaut dans le type (I). Au point de vue chimique, il est difficile d'éviter la conclusion que les complexités observées dans les composés tartriques et qui sont exprimées par la formule à deux termes sont dues à la présence, dans ces liquides, de deux espèces de molécules optiquement actives, différentes quant au signe du pouvoir rotatoire et à la dispersion, mais caractérisées par une dispersion rotatoire simple correspondant à l'un des termes de l'équation.

Cette idée est loin d'être neuve. Biot lui-même (25) a réalisé déjà en 1836 une anomalie artificielle en essayant de compenser le pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine lévogyre par l'action d'une colonne d'essence de citron dextrogyre ou bien en mélangeant les deux liquides en proportions convenables. Même dans le mélange des deux essences fait avec le plus grand soin pour obtenir une compensation exacte avec de la lumière transmise à travers un verre rouge, il reconnut « que la compensation des déviations, quoique très approchée pour tous les rayons, n'était cependant ni complète ni générale. Car d'abord, quand la section principale du prisme cristallin coïncidait avec le plan de la polarisation primitive, il se produisait une image extraordinaire d'un bleu violacé sombre, sensiblement exempt de rouge; et, en détournant quelque peu le prisme de cette position à droite ou à gauche, la teinte de l'image variait d'une manière contraire relativement à la réfrangibilité, toutes choses essentiellement différentes de celles qu'une seule des deux essences aurait pu produire ».

Des effets semblables ont été observés dans les mélanges naturels et artificiels de térébenthine *d* et *l* par von Wyss (26), en 1888 et par Wendell (27) en 1898; de même que dans les mélanges de térébenthine *l* et de camphre *d*.

L'explication la plus claire de la conception de Biot, à savoir que la dispersion anormale est due à la compensation imparfaite de deux composés optiquement actifs, de signes contraires, mais d'inégales dispersions fut d'ailleurs donnée par Arndtsen (28) en 1858. Après description de ses propres observations sur la dispersion rotatoire inégale de différents composés organiques, il ajoute : « En terminant, je dirai encore quelques mots d'un mode d'explication qu'on pourrait soupçonner pour la dispersion singulière des plans de polarisation de l'acide tartrique. Les recherches sur le camphre, dont je viens de faire mention, montrent évidemment que différents corps actifs, suivant la même loi générale de dispersion, peuvent pourtant disperser les plans de polarisation dans des rapports tout à fait différents quant à la rapidité avec laquelle les angles de rotation augmentent avec la réfrangibilité des rayons. Or, si l'on imagine deux corps actifs qui n'agissent pas chimiquement l'un sur l'autre, dont l'un tourne le plan de polarisation à droite, l'autre à gauche, et en outre que la rotation du premier augmente (avec la réfrangibilité de la lumière) plus vite que celle de l'autre, il est clair qu'on aura, en mêlant ces deux corps en certaines proportions, des mélanges accusant des phénomènes optiques tout à fait semblables à ceux de l'acide tartrique, ce que M. Biot a déjà prouvé par ses recherches sur différents mélanges d'essence de térébenthine et de camphre naturel. On pourrait donc regarder l'acide tartrique comme un mélange de deux corps différant seulement par rapport à leurs propriétés optiques, dont l'un aurait un pouvoir rotatoire négatif, l'autre un pouvoir rotatoire positif, et dont les rotations varieraient avec la réfrangibilité de la lumière en proportions différentes. »

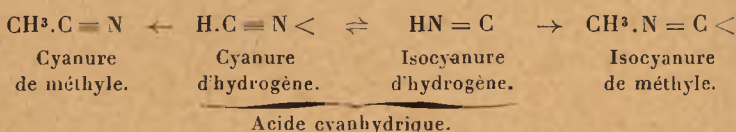
Cette hypothèse, émise il y a 60 ans, peut être à présent affirmée par deux espèces d'arguments :

I. L'évidence mathématique que la rotation de ces substances est la somme de deux rotations simples. Elle est exprimée graphiquement par le fait que les courbes complexes α , λ se déduisent par additivité de deux hyperboles équilatères.

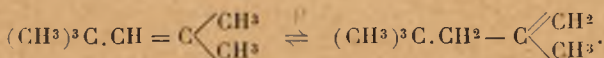
II. L'évidence chimique de l'existence de substances optiquement actives qui, par dissolution ou par fusion, se transforment

spontanément en mélanges d'isomères, remplissant toutes les conditions indiquées par Arndtsen comme déterminant la dispersion rotatoire anormale.

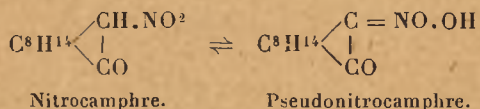
8. *L'isomérisie dynamique comme explication de la dispersion anormale.* — L'hypothèse d'Arndtsen peut être interprétée, à la lumière de nos connaissances actuelles, en supposant que l'acide tartrique et ses éthers subissent une isomérisation réversible quand ils sont dissous ou fondus; ce serait là un exemple de plus « d'isomérisie dynamique ». Ce phénomène fut découvert en 1877 par Butlerow (29); il en fit usage pour expliquer la production de deux types de dérivés isomères de l'acide cyanhydrique, fait qui pouvait être aisément expliqué en supposant que l'acide à l'état liquide était un mélange en équilibre de deux acides isomères :



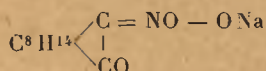
Ces deux isomères n'ont pas encore été isolés, mais Butlerow a pu démontrer expérimentalement l'existence d'un équilibre similaire entre deux oléfines isomères pendant la dissolution de l'isodibutylène dans l'acide sulfurique concentré :



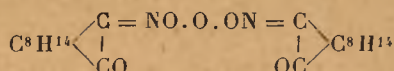
Le nitrocamphre (30) existe en solution sous deux formes optiquement actives, de signes contraires, d'inégales dispersions; il fournit une analogie plus frappante avec l'acide tartrique et ses éthers. La forme ordinaire du composé est lévogyre, mais en solution très fraîchement préparée, son pouvoir rotatoire, de gauche devient droit : c'est un cas de « mutarotation » (30), ou changement du pouvoir rotatoire avec le temps. La transformation isomérique réversible à laquelle est dû ce changement du pouvoir rotatoire, peut être exprimée par l'équation d'équilibre :



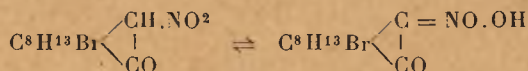
Dans le cas du nitrocamphre, l'un des deux isomères seul est connu, bien qu'on ait préparé des dérivés des deux types, entre autres des sels dextrogyres, le sel de sodium par exemple :



et un anhydride dextrogyre (31) :



dérivé de la forme pseudo-acide du composé nitré. Dans le cas du II bromonitrocamphre (30), les deux isomères ont été isolés : ils se modifient dans des directions opposées en formant un mélange en équilibre de pouvoir rotatoire intermédiaire :



Dans le cas des éthers tartriques, les expériences les plus soignées ont été incapables de déceler un changement de pouvoir rotatoire avec le temps, comme conséquence de la dissolution, dilution, distillation ou fusion du composé. La preuve absolue de l'existence d'isomères dynamiques fait donc défaut. Mais c'est là précisément ce qui se produit quand le nitrocamphre est dissous en présence d'un catalyseur. Une trace infime de catalyseur est suffisante; une notable accélération dans l'isomérisation se marque quand de la pipéridine est ajoutée au solvant dans la proportion de 1^{dg} de pipéridine pour 1 tonne de benzine. Quand la concentration est élevée à 10^g de pipéridine pour 1 tonne de benzine, l'isomérisation est complète en 5 minutes; il est alors presque impossible de déceler le changement initial du pouvoir rotatoire avec le temps (32).

Le fait, qu'il n'a pas été possible de déceler un établissement progressif du pouvoir rotatoire dans les éthers tartriques quand les conditions sont modifiées, montre que le changement physique ou chimique auquel est dû le changement du pouvoir rotatoire doit avoir lieu avec une grande rapidité. Cela ne prouve cependant pas que nous ayons là simplement des changements physiques

puisque aucun retard n'a été observé dans des modifications qui nous sont familières telles que la dissociation du peroxyde d'azote ou la dissociation ou l'association de l'eau. Dans ces cas, l'existence de plusieurs types de molécules a été déduite de méthodes de recherches statiques plutôt que dynamiques; on a observé la couleur du peroxyde d'azote ou bien mesuré la densité de l'eau à différentes températures. A ce point de vue, il est nécessaire d'insister sur le fait que la dispersion anormale de l'acide tartrique ou du tartrate d'éthyle est aussi exceptionnelle chez les composés organiques simples que le serait l'existence d'une éclatante couleur bleue ou verte chez un hydrocarbure simple ou chez un hydrate de carbone du groupe des sucres; et qu'il serait aussi difficile d'expliquer par des causes purement physiques la dispersion anormale de ces composés que le maximum de densité de l'eau qui dépend en réalité — on l'a depuis longtemps reconnu — de changements de complexité moléculaire.

9. *Dérivés « fixés » de l'acide tartrique.* — Dans le cas de l'acide cyanhydrique, Butlerow déduisit l'existence de deux isomères labiles du fait que des dérivés stables des deux formes de l'acide peuvent être préparés. Si le point de vue d'Arndtsen est exact, on peut espérer pouvoir préparer des dérivés similaires des formes lévogyre et dextrogyre de l'acide *d*-tartrique. Ceux-ci pourraient être reconnus et identifiés par le fait que « l'un ferait tourner le plan de polarisation vers la droite, l'autre vers la gauche; et que la rotation de l'un croîtrait plus rapidement que celle de l'autre avec la réfrangibilité de la lumière ». A ceci il faudrait ajouter cette preuve cruciale que les dérivés « fixés » de l'acide tartrique devraient présenter une dispersion simple et non complexe ou anormale.

Des dérivés « fixés » de l'acide tartrique qui satisfont à toutes ces conditions ont déjà été préparés (22) comme suit :

I. L'émétique $K(SbO)C^1H^1O^6$ diffère des autres tartrates non seulement par un pouvoir rotatoire beaucoup plus élevé, mais aussi par une courbe de dispersion du type « simple » caractéristique de la grande majorité des composés organiques optiquement actifs.

II. Par addition d'un excès d'alcali à l'émétique, un dérivé lévogyre prend naissance, mais lui aussi montre une dispersion rotatoire simple.

III. Une solution lévogyre similaire peut être obtenue en substituant le bismuth à l'antimoine; elle aussi donne une dispersion rotatoire simple.

IV. L'acide borique possède le pouvoir de fixer l'acide tartrique en une forme dextrogyre de dispersion rotatoire simple.

V. Une solution d'acide tartrique dans l'acide sulfurique concentré donne également une rotation droite de valeur élevée (Grossman, 1910); elle semble présenter une dispersion rotatoire simple tout comme l'acide borotartrique.

VI. Le tartrate d'aluminium, $\text{Al}^2(\text{C}^4\text{H}^1\text{O}^4)^3$, donne aussi une solution dextrogyre de dispersion rotatoire simple; par concentration, des transformations chimiques se produisent qui entraînent un changement dextrogyre du pouvoir rotatoire.

En considérant ces observations, il est difficile de ne pas conclure : que l'acide tartrique comme le nitrocamphre peut exister sous deux formes et présenter deux types de dérivés; la présence de ces deux types est cause de la dispersion rotatoire complexe de l'acide et de tant de ses dérivés.

La structure moléculaire de ces deux types est un problème passionnant qui réclame de nouvelles recherches.

Bibliographie.

1. MILLS et BAIN, *Trans. Chem. Soc.*, t. 97, 1910, p. 1866.
2. H. I. S. SAND, *British Association Report*, 1915, p. 386.
3. PERKIN, *Trans. Chem. Soc.*, t. 89, 1906, p. 608.
4. LOWRY, *Phil. Trans.*, A., 212, 1912, p. 261.
5. LOWRY, *Proc. Roy. Soc.*, A., 81, 1908, p. 472.
6. BIOT, *Mem. Acad. Sci.*, t. 2, 1817, p. 49, 57 et 135.
7. BIOT, *Mem. Acad. Sci.*, t. 15, 1838, p. 236.
8. VON LANG, *Wien. Ber.*, t. 20, 1856, p. 392. Comparer STEFAN, *Wien. Ber.*, 1864, p. 50 et 88.
9. BOLTZMANN, *Pogg. Ann.*, 1874, Jubelhand, p. 128.

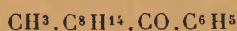
10. LOMMEL, *Wied. Ann.*, t. 20, 1883, p. 579.
 11. DRUDE, *Theory of Optics*, 1900.
 12. LOWRY et DICKSON, *Trans. Chem. Soc.*, t. 103, 1913, p. 1067.
 13. LOWRY et ABRAM, *Trans. Faraday Soc.*, t. 10, 1914, p. 112.
 14. RUPE, *Ann. der Chem.*, t. 409, 1915, p. 327.
 15. LOWRY et ABRAM, *Trans. Chem. Soc.*, t. 113, 1919, p. 300.
 16. PICKARD et KENYON, *Trans. Chem. Soc.*, t. 103, 1914, p. 100, 830, 1115, 2226, 2262, 2644, 2677; t. 107, 1915, p. 35, 115.
 17. RUPE et AKERMANN, *Ann. der Chem.*, t. 420, 1920, p. 4.
 18. LOWRY et DICKSON, *Trans. Faraday Soc.*, t. 10, 1914, p. 96.
 19. WINTHER, *Zeitschr. f. Physikal. Chem.*, t. 41, 1902, p. 188; t. 43, 1903, p. 337.
 20. TSCHUGAEFF, *Trans. Faraday Soc.*, t. 10, 1914, p. 70.
 21. LOWRY, *Trans. Chem. Soc.*, t. 107, 1915, p. 1195.
 22. LOWRY et AUSTIN, *Bakerian Lecture (Phil. Trans., 1922)*.
 23. LOWRY et ABRAM, *Trans. Chem. Soc.*, t. 107, 1915, p. 1173.
 24. LOWRY et DICKSON, *Trans. Chem. Soc.*, t. 107, 1915, p. 1173.
 25. BIOT, *Comptes rendus*, t. 2, 1836, p. 540.
 26. VON WYSS, *Wied. Ann.*, t. 33, 1888, p. 554.
 27. WENDELL, *Wied. Ann.*, t. 66, 1898, p. 1149.
 28. ARDNTSEN, *Ann. Chim. Phys.*, t. 34, 1858, p. 421.
 29. BUTLEROW, *Liebig's Annalen*, t. 189, 1877, p. 44.
 30. LOWRY, *Trans. Chem. Soc.*, t. 75, 1899, p. 211.
 31. LOWRY, *Trans. Chem. Soc.*, t. 73, 1898, p. 991.
 32. LOWRY et MAGSON, *Trans. Chem. Soc.*, t. 93, 1908, p. 119.
-

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. LOWRY.

M. RUPE. — Tschugaëff a montré il y a quelques années (*Ber.*, 35, 1912, p. 275) que l'éther menthylique¹ de l'acide triphénylacétique (C^6H^5)³ C. COOC¹⁰H¹⁹ possède une anomalie de la dispersion rotatoire nettement caractérisée. Il est d'avis que l'on doit en chercher la cause dans l'existence de trois carbones asymétriques dans le menthol, ceux-ci seraient si fortement influencés par une bande d'absorption dans l'ultraviolet que, par suite de superposition optique (d'après Guye), une dispersion rotatoire anormale s'ensuivrait. S'il en était ainsi, la dispersion rotatoire anormale ne pourrait avoir lieu qu'en présence de plusieurs atomes de carbone asymétriques, ce qui n'est pas le cas ainsi que l'ont montré Pickard, Kenyon, Rupe et d'autres. On a examiné, au point de vue spectrographique, ces dernières années à l'Institut de Physique de l'Université de Bâle, 33 substances actives, sans avoir constaté de relation entre la dispersion rotatoire et l'absorption sélective. Au contraire, dans quelques cas, on put observer le commencement d'une absorption spectrale dans le voisinage du spectre visible chez des substances qui n'accusaient pas d'anomalie de la dispersion rotatoire. Nous ne pouvons donc, jusqu'à présent, admettre de relation entre l'absorption spectrale sélective et la dispersion rotatoire anormale.

Un autre cas analogue de dispersion rotatoire anormale étudié par moi en collaboration avec M. H. Schmid est celui du triphénylméthyl- α -aminocamphre qui accuse en solution dans le benzène et dans l'acétone une anomalie complète.

Nous avons préparé une série plus importante de cétones optiquement actives qui sont dérivées de l'acide campholique. Les deux cétones $CH^3.C^8H^{14}.CO.CH^3$ et $CH^3.C^8H^{14}.CO.C^2H^5$ ont une dispersion rotatoire normale. Mais le remplacement des groupes alkyles par le groupement phényle donne la cétone



possédant une dispersion rotatoire totalement anormale aussi bien

en substance qu'en solution. L'introduction du groupe α -naphthyle au lieu du phényle donne la cétone $\text{CH}^3.\text{C}^8\text{H}^{14}.\text{CO}.\text{C}^{10}\text{H}^7$ possédant une dispersion rotatoire notablement complexe mais non totalement anormale, ce qui correspond complètement à la nature chimique de la naphthaline.

Si l'on éloigne le groupe phényle du carbonyle cétonique, par exemple en intercalant un groupe CH^2 , on obtient la cétone



dont la dispersion rotatoire n'est pas encore normale, mais chez laquelle l'apparition de la rotation droite montre que l'anomalie diminue.

Si enfin on intercale deux groupes CH^2 , ce qui éloigne encore davantage le phényle, on obtient la cétone



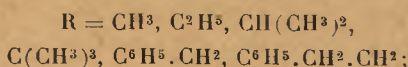
à dispersion rotatoire tout à fait normale. Nous avons affaire ici à une série homologue à l'une des extrémités de laquelle on rencontre une substance à dispersion rotatoire tout à fait normale, tandis qu'à l'autre extrémité on rencontre une substance tout à fait anormale. Dans ce dernier cas, celui de la phénylcétone, c'est le groupement benzoyle, optiquement efficace et fortement non saturé qui est l'un des quatre groupes d'un atome de carbone asymétrique.

M. R.-H. PICKARD. — Je pense que le travail de M. Lowry sur la dispersion rotatoire pourra permettre aux chimistes de reconnaître avec plus de certitude l'existence de maintes formes labiles d'isomères. Il affirme cependant que les substances optiquement actives pourraient être classées en substances à dispersion rotatoire simple ou à dispersion rotatoire complexe d'après le résultat de leur examen, non seulement à la température de 20° , mais aussi dans des limites de température aussi larges que possible, et dans différents solvants. Il est toutefois nécessaire de rappeler que la détermination de pouvoirs rotatoires en solution à des températures élevées est sujette à d'assez grandes erreurs expérimentales. M. Lowry et moi avons démontré que, pour des longueurs d'onde comprises entre Cd 6438 et Hg 4359, la série

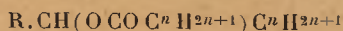
de carbinols mentionnée ci-après accuse la dispersion rotatoire simple, à l'état homogène, dans un grand intervalle de température, et aussi dans des solvants variés. Il s'agit de



dans lequel

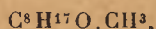


mais quand $R = \alpha C^{10} H^7$ ou $C^6 H^5$ les carbinols ont montré de la dispersion rotatoire complexe. Les éthers-sels correspondants



d'autre part ont tous accusé une dispersion rotatoire complexe à certaine température et dans certains solvants.

La comparaison d'une série de composés de constitution chimique très voisine a montré par exemple (lorsque $C^8 H^{17}$ est le radical octyle secondaire) que le carbinol $C^8 H^{17} OH$, l'éther



l'orthoformiate $CH(OC^8 H^{17})^3$, le formol $CH^2(OC^8 H^{17})^2$, l'acétal $CH^3, CH(OC^8 H^{17})^2$ et les carbonates $CH^3 O.CO.O.C^8 H^{17}$ et $CO(OC^8 H^{17})^2$ possèdent tous une dispersion rotatoire simple, tandis que le formiate $C^8 H^{17} O.CO.H$, l'acétate $C^8 H^{17} O.CO.CH^3$ et d'autres éthers-sels ont une dispersion rotatoire complexe. Il en résulterait que la présence d'un carbonyle est généralement une condition de l'apparition du phénomène de dispersion rotatoire complexe.

M. CHAVANNE. — Je dois rappeler tout d'abord, à propos du beau travail de M. Lowry, que M. Darmois a montré, il y a une dizaine d'années que les essences de térébenthine, dont certaines fractions de distillation ont une dispersion rotatoire anormale, sont constituées par des mélanges de deux individus chimiques (α et β pinènes) qui ont été isolés à l'état de pureté. Je dois rappeler aussi qu'en 1914, M. Bruhat a repris l'étude des anomalies de la dispersion rotatoire de l'acide tartrique signalées par Biot. Cet auteur a montré que celles-ci ne devaient pas avoir une cause purement physique; il n'a pas trouvé de bande d'absorption dans

la région ultraviolette du spectre, et il a constaté l'absence de dichroïsme circulaire; d'autre part, il a éliminé successivement diverses hypothèses chimiques que l'on pourrait faire, telles que l'intervention d'hydrates ou de solvates, ou l'ionisation. Il a conclu enfin à l'existence de deux formes de l'acide tartrique dont l'une serait vraisemblablement une forme polymère.

Si l'on se reporte maintenant aux déterminations ébullioscopiques de poids moléculaire faites par Walden en 1905-1906, sur les tartrates diméthylque et diéthylque, il semble bien qu'on puisse conclure de ces mesures et des travaux de M. Lowry, à l'existence indéniable d'une forme polymère de ces éthers-sels. Cette conclusion est renforcée par le résultat de quelques mesures cryoscopiques que j'ai eu la curiosité de faire avec des solutions de tartrate diméthylque cristallisé, dans des dissolvants employés par M. Lowry pour l'étude de la dispersion rotatoire, savoir : l'eau et la formamide dissolvants dissociants qui donnent des courbes α , λ^2 complexes, mais situées tout entières dans la région des α positifs dans la région spectrale étudiée et le bibromure d'éthylène dissolvant associant qui donne des solutions correspondant à des valeurs négatives du pouvoir rotatoire.

Dissolvant.	Poids de tartrate diméthylque dans 100 ^e de dissolvant.	M	
		trouvé.	théorique.
Eau	7,22	187	178
Formamide	{ 4,15	196	»
	{ 8,11	187	»
Bibromure d'éthylène....	{ 2,95	276	»
	{ 5,63	361	»
	{ 7,68	420	»

M. ARMSTRONG. — Les remarquables observations de M. Pickard me paraissent une claire indication que la dispersion anormale peut être due à une action exercée par un centre absorbant dans un système dissymétrique, action analogue à celle qui conduit à la production de couleur visuelle. La couleur de la quinone a été attribuée à l'influence exercée par le centre non saturé CO, en coopération avec le noyau hydrocarboné non saturé. Le

symbole général d'une substance colorée visuellement peut être représenté par $\equiv \parallel \equiv$.

Le cas le plus simple étant celui de $\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{I} \\ \diagdown \text{I} \\ \text{I} \end{array}$ avec 3 atomes non saturés.

Il serait intéressant que M. W. Bragg puisse étudier le contraste des iodures colorés avec les iodures complexes incolores et déterminer en quelle manière les atomes d'iode y sont différemment arrangés. La molécule simple de l'iodure mercurique serait incolore et les formes jaune et rouge seraient sans aucun doute complexes.

Dans le cas des composés de M. Pickard le carbonate symétrique possède la dispersion rotatoire simple mais le formiate dissymétrique a une dispersion complexe; l' α -naphtyle apparaît fonctionnant comme un centre beaucoup moins saturé que le phényle en accord avec ce fait que l' α -naphtylméthylcarbinol est anormal à un plus haut degré que le dérivé phénylique correspondant. Il paraît dans tous les cas qu'une allure anormale se manifeste dans la réfraction et le pouvoir rotatoire, comme par exemple dans la production de couleur, quand des centres absorbants sont présents dans un système dissymétrique.

M. JAEGER. — Les beaux travaux de M. Lowry constituent sans exagération une vérification fondamentale et très étendue de la théorie de Drude ou de Lorentz-Planck. De plus, M. Lowry a, comme nombre d'autres investigateurs de ce domaine, fait une tentative sérieuse pour établir une distinction finale entre la dispersion rotatoire normale et la dispersion anormale. Si j'ai bien compris les conclusions de M. Lowry, il considère le cas particulier où l'on peut représenter la courbe de dispersion au moyen d'un seul terme de Drude comme normale; c'est ce qui se présente lorsqu'il n'y a plus qu'une seule espèce d'électrons actifs dans la molécule étudiée, ce qui fait qu'on ne doit tenir compte que d'une seule fréquence spécifique de celle-ci. Pour l'application de la formule, il sera encore nécessaire que cette longueur d'onde spécifique soit située à une distance suffisante des longueurs d'onde pour lesquelles on fait les déterminations expérimentales.

D'autre part, lorsqu'on est obligé de tenir compte simultanément de plusieurs fréquences spécifiques de la molécule, on aura déjà établi par superposition la possibilité de représenter chaque espèce d'anomalie. Un effet analogue sera produit par un mélange de diverses molécules actives en équilibre mobile parce que, en général, les fréquences diffèrent d'une molécule à l'autre. Et enfin, lorsqu'on fait des mesures au voisinage immédiat des bandes d'absorption spécifique, on aura toujours la possibilité d'une dispersion rotatoire anormale, ordinairement liée au dichroïsme circulaire de M. Cotton.

Cependant, on peut se demander si cette façon de distinguer les dispersions normale et anormale peut être maintenue, ou du moins s'il est réellement possible de tracer les limites où la normalité des courbes finit et leur anomalie commence. Si nous pouvions, en effet, tenir compte de l'absorption spécifique totale d'une molécule dans toute l'étendue du spectre, par exemple aussi dans l'ultraviolet, ne pourrait-il pas arriver que les cas envisagés jusqu'ici comme normaux par M. Lowry soient en réalité anormaux. Il se peut que le phénomène étudié pour la première fois par M. Cotton soit en réalité le plus général et le plus universel, tandis que toutes les autres courbes étudiées ne seraient qu'incomplètes. Alors il n'existerait plus de dispersion rotatoire normale proprement dite. Aussi me suis-je demandé si le point de vue de M. Lowry n'est pas trop exclusif. Il est vrai que l'anomalie observée apparaîtra souvent comme causée par la superposition des influences de différentes espèces de molécules actives ou de leurs modifications tautomères en équilibre. Mais je ne pense pas que l'on soit forcé de s'en tenir à cette explication dans tous les cas, car à côté de cette superposition extérieure on peut imaginer aussi une superposition intérieure dans la molécule si celle-ci possède plusieurs groupes spécifiques d'électrons actifs. Je crois que M. Tschugaëff a depuis longtemps déjà insisté sur cette possibilité. La signification des excellents travaux de M. Lowry sur les mélanges de formes tautomères n'est évidemment diminuée en aucune façon par une telle possibilité, mais peut-être serait-il plus prudent de limiter l'explication qu'il en donne aux substances à peu près incolores et dépourvues d'une absorption spécifique très compliquée.

A propos de l'opinion de M. Rupe sur l'absence d'une relation entre l'absorption spectrale et le pouvoir rotatoire anomal, laquelle me paraît fort hasardeuse, je ferai encore quelques observations se rapportant aussi à la théorie de Drude. D'après celle-ci il serait possible que les phénomènes de dispersion rotatoire ne soient pas les mêmes pour les diverses bandes d'absorption d'une même substance active et absorbante; ainsi au voisinage de l'une ou de quelques-unes de ces bandes, on pourrait observer une dispersion anormale accompagnée de l'effet de M. Cotton, tandis que cela n'aurait pas lieu au voisinage de l'une ou de plusieurs des autres bandes spécifiques de ce corps. Car, pour qu'une telle dispersion rotatoire anormale se manifeste, il est nécessaire que les groupes d'électrons qui causent l'absorption soient en même temps des groupes optiquement actifs et cette condition n'est pas toujours réalisée pour toutes les bandes simultanément. J'ai observé et décrit déjà quelques cas de ce genre parmi les sels complexes dérivés de métaux trivalents tels que le cobalt, le rhodium et l'iridium, en particulier leurs oxalates complexes. Ces sels sont absorbants et doués d'un pouvoir rotatoire énorme. Un de mes collaborateurs, M. le docteur Lifschitz, a préparé récemment une série de sels complexes dérivés de l'oxyméthylèncamphre et des métaux bivalents comme le cobalt, le nickel, le cuivre et de quelques métaux trivalents comme le chrome et l'aluminium. Ces sels possèdent non seulement une absorption très marquée se manifestant en plusieurs endroits du spectre, mais de plus ils sont doués d'un tel pouvoir rotatoire que même des solutions à 1 pour 1000 possèdent une rotation suffisante pour être aisément mesurée.

Dans ce cas, comme dans celui de l'azophénylèncamphre déjà décrit par M. Betti (*Ber.*, 32, p. 1) pour lequel l'explication donnée par M. Lowry est sans doute valable, la conséquence tirée par Drude de sa théorie se vérifie par l'expérience. L'absorption spécifique de ce dérivé camphré coloré a été mesurée au moyen du spectrophotomètre d'Hilger, tandis que les rotations furent déterminées à l'aide d'un polarimètre de Lippich muni d'un monochromateur calibré. Les courbes des rotations pour les différentes longueurs d'onde sont reproduites tant pour une solution alcoolique colorée en jaune intense que pour les solutions de couleur

plus rougeâtre, que l'on obtient en y ajoutant un excès d'acide chlorhydrique concentré. Les valeurs observées varient d'une façon parfaitement régulière quand elles sont déterminées dans toute l'étendue de la bande d'absorption principale située au voisinage de 5700 U.A.; tandis qu'au voisinage de l'autre bande d'absorption intense située dans la région de l'extrême violet, les courbes sont certainement anormales et montrent l'effet de M. Cotton. Il sera vraiment nécessaire d'étudier minutieusement dans leurs relations mutuelles les phénomènes de la dispersion rotatoire et de l'absorption spécifique dans toute l'étendue du spectre visible et invisible, ainsi que l'allure photochimique des substances actives avant que nous soyons en état de nous orienter sur la structure électronique et les effets optiques internes des molécules. Les travaux importants exécutés jusqu'ici sur la polarisation rotatoire et surtout ceux de M. Lowry, qui, pour la plupart, intéressent les cas de superpositions extérieures, doivent être considérés seulement comme les premiers pas faits dans la bonne voie. Ils ne représentent que les préliminaires de tout ce qu'il y aura à faire avant de pouvoir tirer de ce domaine d'études beaucoup plus compliqué qu'on ne se l'est imaginé, des généralisations réellement durables et fécondes.

M. RUPE. — M. Pickard a trouvé que l'éther formique optiquement actif $\text{CH}^3\text{CH}(\text{O}.\text{CH}.\text{O})\text{C}^6\text{H}^{13}$, possède une dispersion rotatoire anormale complexe. Je ferai remarquer que nous avons préparé l'aldéhyde $\text{CH}^3.\text{C}^8\text{H}^{11}.\text{CHO}$, laquelle correspond aux cétones que j'ai signalées aujourd'hui; elle a une dispersion rotatoire tout à fait normale, bien qu'ici le groupe aldéhydique soit l'un des quatre groupements d'un carbone asymétrique, tandis que, dans les cas de M. Pickard, il en est relativement éloigné.

Je répondrai à M. Jaeger que je ne pense pas que Tschugaeff ait raison lorsqu'il dit que l'apparition du phénomène de Cotton dans des corps optiquement actifs est toujours liée à la dispersion

rotatoire anormale. En effet, la substance C^8H^{11} $\begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ | \\ \diagdown \text{C}=\text{CH}.\text{COOH} \end{array}$ est

faiblement colorée en jaune et possède une absorption sélective dans le voisinage du spectre visible, mais sa dispersion rotatoire est tout à fait normale.

M. LOWRY. — J'ai été forcé de classer les dispersions rotatoires de deux façons :

a. En simple et complexe. — Une dispersion est simple lorsqu'elle obéit à la loi $\frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$. Elle est complexe si elle n'y obéit pas.

b. En normale et anormale. — Une dispersion est normale si la rotation est toujours du même signe et augmente progressivement lorsque la longueur d'onde diminue. Elle est anormale si elle accuse un signe pour les grandes longueurs d'onde et un autre signe pour les courtes; dans ce cas, toutes les principales anomalies, notamment l'inflexion, le maximum, la diminution du pouvoir rotatoire avec la diminution de la longueur d'onde, apparaîtront simultanément dans différentes longueurs d'onde de la courbe.

Quand le pouvoir rotatoire peut être exprimé par deux termes de l'équation de Drude, de même signe par exemple :

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2},$$

la dispersion sera complexe mais normale, ainsi la courbe de dispersion obtenue en rapportant α à λ^2 ressemblera à une hyperbole par son apparence générale mais en sera différente au point de vue mathématique.

Si les deux termes sont de signes contraires,

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2},$$

la rotation sera toujours négative lorsque $\lambda_2^2 > \lambda_1^2$. k_2 est plus grand que k_1 ; la dispersion sera alors complexe mais normale.

Mais si k_1 est plus grand que k_2 , lorsque $\lambda_2^2 > \lambda_1^2$, les rotations seront positives quand λ^2 est grand et négatives si λ^2 est petit; la courbe coupera alors l'abscisse à une longueur d'onde donnée par

$$\lambda^2 = \frac{k_1 \lambda_2^2 - k_2 \lambda_1^2}{k_1 - k_2}$$

et la dispersion sera à la fois complexe et anormale (voir *Trans. Chem. Soc.*, t. 107, 1915, p. 1195).

On s'aperçoit qu'un petit changement dans les valeurs de k_1 et de k_2 suffit pour transformer une dispersion normale en anormale; mais pour transformer une rotation complexe en simple, il est nécessaire de supprimer complètement l'un des termes et de faire soit k_1 , soit $k_2 = 0$.

La différence entre les dispersions simple et complexe est pour cette raison plus profonde que la différence entre les dispersions normale et anormale. S'il était possible d'étudier une dispersion simple $\alpha = k^1 (\lambda^2 - \lambda_0^2)$ des deux côtés de λ_0^2 , un brusque renversement de $+\infty$ à $-\infty$ (ou réciproquement) serait observé même dans la courbe simple. Un fait de cette nature a été observé par R.-W. Wood à propos du pouvoir rotatoire magnétique de la vapeur de sodium pour des longueurs d'onde voisines des raies D_1 et D_2 (actuellement comprises entre ces raies).

Le même phénomène apparaît également sous une forme atténuée dans certains cas où le pouvoir rotatoire peut être mesuré sur une longueur d'onde passant au travers d'une faible bande d'absorption; mais les résultats obtenus ne pourraient pas être exprimés par une courbe simple de l'équation de Drude et la dispersion ne serait pas classée comme « simple ». Ce serait une chose d'un intérêt considérable que de déterminer la forme véritable des courbes exprimées par une équation de forme mathématique simple.

Considérant l'origine de la rotation anormale, M. Jaeger m'a attribué des vues beaucoup plus étroites que celles que j'ai exprimées dans mes publications à ce sujet. Ainsi la dispersion rotatoire des cristaux de quartz, pour une grande étendue des longueurs d'onde, peut être exprimée par l'équation

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + k_3$$

(c'est-à-dire que λ_3^2 est grand par rapport à λ^2).

Dans ce cas, j'ai proposé avec Drude d'admettre la présence d'une série d'électrons à inégales périodes de vibration.

Dans d'autres cas étudiés par moi, j'ai trouvé, comme Tschugaeff et Rupe, que la présence de deux radicaux asymétriques, de signes opposés, peut donner lieu à dispersion anormale. C'est

seulement lorsque ces explications ne furent pas utilisables que j'ai proposé d'admettre l'existence de deux ou plusieurs types de molécules et aussi n'ai-je pas limité cette explication au cas des isomères, mais ai-je admis la possibilité que l'hydratation, la solvation, la dissociation et l'association (la polymérisation) interviennent dans la production de différents types de molécules.

THÉORIE ÉLECTRONIQUE DE LA VALENCE

PAR M. CH. MAUGUIN,

Maitre de Conférences à la Sorbonne.

PREMIÈRE PARTIE.

Structure de l'atome et table périodique des éléments.

Constitution électronique des atomes. — L'exploration du domaine intra-atomique par les rayons corpusculaires de grande vitesse (rayons cathodiques ou rayons α) ou par les radiations électromagnétiques de haute fréquence (rayons X) a permis aux physiciens de se faire une représentation relativement précise de la structure des différents atomes.

Les éléments étant rangés dans l'ordre des poids atomiques croissants, à quelques exceptions près précisées par Moseley au cours de ses recherches sur les spectres de haute fréquence (inversion des couples potassium-argon, nickel-cobalt, iode-tellure, et places vides laissées pour cinq corps simples inconnus, 43, 61, 75, 85, 87), on a le schéma suivant (Rutherford ⁽¹⁾, Van den Broek ⁽²⁾) :

L'élément de rang n ou, comme on dit encore, de *nombre atomique* n , a ses atomes formés d'un grain central d'électricité positive de charge $+ne$ (*noyau*), porteur de presque toute la masse de l'atome, autour duquel sont distribués n grains d'électricité négative de charge $-e$ (*électrons*) de masse beaucoup plus

⁽¹⁾ RUTHERFORD, *Phil. Mag.*, t. 21, 1911, p. 669.

⁽²⁾ VAN DEN BROEK, *Phys. Ztsch.*, t. 14, 1913, p. 32.

faible (e charge électrique élémentaire vaut $4,77 \cdot 10^{-10}$ unités électrostatiques C. G. S. ou $1,59 \cdot 10^{-20}$ unités électromagnétiques C. G. S.).

Les grains d'électricité négative sont les mêmes dans tous les atomes : l'électron est un constituant universel de la matière. Les grains d'électricité positive ont une structure fine naturellement variable avec leur charge (éléments de nombre atomique différents), mais qui peut aussi varier à charge constante (*isotopes*).

Si l'on considère les éléments successifs, on trouvera donc :

dans l'atome d'*hydrogène* un noyau de charge $+e$ et un électron (le noyau de l'hydrogène est peut-être un second constituant universel aux dépens duquel sont formés tous les autres noyaux);

dans l'atome d'*hélium* un noyau de charge $+2e$ et deux électrons;

dans l'atome de *lithium* un noyau de charge $+3e$ et trois électrons, et ainsi de suite jusqu'à l'uranium dont le noyau a la charge $+92e$ et est entouré de 92 électrons.

Cette représentation simple, complétée par l'hypothèse des quanta (Bohr), s'est montrée d'une puissance remarquable par l'explication et la prévision qualitatives et quantitatives des propriétés physiques fondamentales de l'atome.

Elle permet de calculer correctement : 1° la déviation des rayons α par la matière (chocs contre les noyaux positifs); 2° la diffraction des rayons X (vibration forcée de tous les électrons); 3° la fréquence des discontinuités d'absorption ou des raies d'émission caractéristiques (spectres de rayons X).

Elle résulte si directement de l'expérience et paraît si adéquate à l'explication des phénomènes qu'on a bien de la peine à croire que si elle n'est pas l'expression exacte de la vérité elle n'en donne au moins une image très ressemblante.

Sa fécondité dans le domaine de la physique s'affirme plus grande de jour en jour et ne paraît pas près de s'épuiser. Il semble bien que la chimie doive à son tour en espérer l'aide la plus puissante. Des tentatives intéressantes ont déjà été faites de diffé-

rents côtés (J.-J. Thomson, Stark, Lewis, Langmuir, Kossel, etc.) ⁽¹⁾ pour en déduire l'explication des phénomènes chimiques les plus fondamentaux. Si les données fournies par les physiciens sont encore trop incomplètes pour permettre des interprétations définitives et si l'on sent encore la nécessité de retouches nombreuses, on n'en a pas moins l'impression très nette qu'on est sur la bonne voie, et qu'on peut attendre, pour un avenir rapproché, des progrès décisifs de cette heureuse collaboration des physiciens et des chimistes.

Les niveaux d'énergie. — Le premier problème à résoudre est de déterminer l'arrangement et les mouvements des électrons à l'intérieur de l'édifice atomique. C'est à lui que sont consacrés tous les efforts des spectroscopistes des rayons X et des théoriciens de l'école de Bohr. On sait à l'heure actuelle que les électrons sont répartis autour du noyau en couches successives dont le nombre a pu être déterminé dans la plupart des cas, les électrons jouant un rôle identique à l'intérieur d'une même couche, tandis qu'un rôle différent leur est dévolu d'une couche à une autre.

Chaque couche est caractérisée par le travail W qu'il faut dépenser pour en arracher un électron et faire sortir celui-ci de l'édifice atomique. L'arrachement peut être obtenu en bombardant l'atome au moyen d'électrons auxquels on a communiqué une vitesse suffisante (rayons cathodiques) par une chute de potentiel V , ou encore en faisant agir sur l'atome des rayons X de fréquence suffisante ν (effet photo-électrique). Si V est le potentiel et ν la fréquence minima nécessaire pour produire l'arra-

⁽¹⁾ J.-J. THOMSON, *Phil. Mag.*, (VI), t. 27, 1914, p. 756; (VI), t. 41, 1921, p. 510.

STARK, *Electrizität im Chemischem Atom*, Leipzig, 1915.

LEWIS, *Journ. Amer. chem. Soc.*, t. 38, 1916, p. 762.

LANGMUIR, *Journ. Amer. chem. Soc.*, t. 41, 1919, p. 868 et 1453; t. 42, 1920, p. 274.

KOSSEL, *Ann. der Phys.*, t. 49, 1916, p. 229; *Ztsch. für Phys.*, t. 1, 1920, p. 395

(Voir aussi, *Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft dans Ztsch. für Elektrochemie*, 1920.)

chement, le travail W est donné par l'une ou l'autre des formules

$$(1) \quad (W = V e = h \nu)$$

[$h = 6,55 \times 10^{-27}$ est la constante universelle de Planck, quantum d'action].

Inversement, une certaine quantité d'énergie W se trouve libérée lorsqu'un électron vient de l'extérieur occuper une place vide sur l'une des couches électroniques. Cette énergie est alors émise sous forme d'une radiation de fréquence ν telle que

$$h\nu = W.$$

La fréquence est moindre si l'électron au lieu de venir de l'extérieur vient d'une autre couche électronique pour laquelle le travail d'arrachement est W' . On a alors

$$h\nu = W - W'.$$

La connaissance des fréquences ν , déterminées par le spectromètre à rayons X (spectromètres à cristaux) permet donc, par application de la formule (1) de calculer le travail d'arrachement d'un électron d'une couche quelconque.

La formule (1) est relative à un atome isolé. Si l'on veut étendre le calcul à un atome-gramme du corps, il faut multiplier par le nombre d'Avogadro $N = 6,06 \times 10^{23}$. En multipliant encore par $2,388 \times 10^{-11}$ équivalent de l'erg en grandes calories, on obtient finalement l'expression suivante :

$$(2) \quad W = 23,1 V = 2,84 \times 10^{-3} \nu$$

où W représente, *en grandes calories*, l'énergie nécessaire pour arracher un électron (d'une même couche) à chacun des atomes contenus dans l'atome-gramme d'un élément, le potentiel V et la fréquence ν nécessaires pour effectuer l'arrachement étant respectivement exprimés en *volts* et en *nombre de longueurs d'ondes par centimètre*.

Les électrons des couches profondes. — Les électrons les plus voisins du noyau sont évidemment ceux qui exigent le plus de travail pour être arrachés de l'édifice; donc la couche interne d'électrons est responsable de l'émission ou de l'absorption des

rayons X de fréquence maxima, série K des spectroscopistes; nous l'appellerons en conséquence la couche K.

Le potentiel V relatif au rayonnement K peut atteindre et même dépasser 100 000 volts pour les atomes lourds. Si l'on applique la formule (2) à cette valeur de V, on trouve que l'arrachement d'un électron de la couche K consomme par atome-gramme 2,3 millions de grandes calories. C'est une énergie infiniment supérieure à celle qui est mise en jeu dans les réactions chimiques; aussi les électrons de la couche K, sauf dans les atomes les plus légers, sont-ils insensibles à l'état de combinaison de l'élément, et ne doivent-ils jouer qu'un rôle effacé dans les phénomènes chimiques usuels.

Les couches électroniques suivantes, L, M, ..., de plus en plus éloignées du noyau, sont responsables des séries de rayons X de fréquence de plus en plus faible : séries L, M. etc.

Les électrons optiques ou chimiques. — Finalement la couche périphérique est responsable du spectre de lumière ordinaire. Si l'on calcule par la formule (2), où l'on prend, pour ν une fréquence lumineuse, le travail d'arrachement d'un électron de cette couche périphérique, on trouve des valeurs qui sont cette fois du même ordre de grandeur que l'énergie mise en jeu dans les réactions chimiques.

Il résulte de là que les électrons périphériques, au cours des réactions chimiques, pourront être arrachés de l'atome dont ils font normalement partie et entrer dans la couche périphérique des atomes voisins, et l'on est assez naturellement conduit à se demander si ce n'est pas dans ces échanges d'électrons qu'il convient de rechercher le trait le plus essentiel des réactions chimiques, et si les électrons périphériques responsables des propriétés optiques de l'atome ne seraient pas en même temps responsables de ses propriétés chimiques.

Cette induction est renforcée par la remarque suivante. Alors que les fréquences des rayons X (spectres K ou L) d'après la loi de Moseley s'accroissent par échelons réguliers dans toute la série des éléments, sans aucune relation avec les propriétés chimiques, on retrouve chez les spectres lumineux une périodicité parallèle à la périodicité des propriétés chimiques qui a conduit

au groupement classique des éléments en familles, telles que métaux alcalins, métaux alcalino-terreux, ... halogènes. Les spectres des métaux alcalins ont des caractères communs qui les distinguent des spectres des métaux alcalino-terreux, etc.

Il ne faut pourtant pas être trop absolu. S'il est vraisemblable que les propriétés chimiques d'un élément dépendent au premier chef de ses électrons les plus extérieurs, les électrons sous-jacents doivent bien intervenir aussi pour une certaine part. En réalité, l'explication complète des faits chimiques ne pourra être donnée que le jour où l'on connaîtra l'exacte répartition de tous les électrons entre les différentes couches K, L, M,

C'est encore de l'étude des spectres (rayons X et rayons lumineux) qu'il faut attendre ces renseignements indispensables. Mais le problème est assez ardu. On a cherché à le simplifier par des considérations chimiques que nous rapporterons ici ⁽¹⁾.

Les gaz rares et les périodes d'éléments. — Parmi tous les éléments, les gaz rares ou nobles se distinguent par leur inertie chimique qui suggère l'idée que de tous les édifices électroniques les leurs sont les plus stables. Leur grande volatilité (l'hélium est le plus volatil de tous les éléments) indique que les champs de force autour de leurs atomes sont extrêmement faibles, ce qui suppose un arrangement très symétrique des électrons autour du noyau.

Ces gaz sont au nombre de six et renferment respectivement :

L'hélium	2 électrons
Le néon	10 »
L'argon	18 »
Le krypton	36 »
Le xénon	54 »
L'émanation du radium	86 »

Il est bien difficile de dire pourquoi ces nombres d'électrons, termes successifs de la somme remarquable :

$$2(1 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2 + \dots)$$

(1) Les développements qui suivent sont inspirés surtout du remarquable mémoire de KOSSEL : *Ueber Molek\u00fclbildung als Frage des Atombaus Ann. der Phys.*, t. 49, 1916, p. 230.

formée avec les carrés des nombres entiers, correspondent à des maxima de stabilité. Peut-être permettent-ils la réalisation de certaines conditions de symétrie (et peut-être de quanta) encore mystérieuses.

Les gaz rares partagent la série des éléments en 5 périodes (en laissant de côté l'hydrogène) :

Deux courtes périodes de 8 éléments allant de l'hélium au néon, du néon à l'argon;

Deux longues périodes de 18 éléments comprises entre l'argon et le krypton, le krypton et le xénon;

Une très longue période de 32 éléments, dite *période des terres rares* qui commence au xénon et finit à l'émanation, et enfin *une période incomplète* formée des éléments dont le nombre atomique est supérieur à celui de l'émanation (85) et qui s'arrête brusquement à l'uranium (92).

Dans chaque période les propriétés chimiques des éléments voisins des gaz rares paraissent dominées par la tendance de leurs atomes à réaliser les édifices électroniques de ces gaz rares.

Éléments univalents. — Ainsi les éléments qui suivent immédiatement les gaz rares (métaux alcalins) et qui par conséquent renferment un électron de plus dans leurs atomes, savoir :

$\text{Li} = 2$ électrons, $\text{Na} = 11$, $\text{K} = 19$, $\text{Rb} = 37$, $\text{Cs} = 55$

sont remarquables par la facilité avec laquelle ils perdent cet électron, soit par échauffement ou éclaircissement (effet photo-électrique) soit au cours des réactions chimiques, donnant naissance à des ions positifs qui renferment le même nombre d'électrons que les gaz rares, mais avec excès d'une charge positive élémentaire sur leur noyau :

Li renferme deux électrons comme l'hélium, mais son noyau a la charge $+ 3 e$;

Na renferme 10 électrons comme le néon, mais son noyau a la charge $+ 11 e$, etc.

Les halogènes au contraire qui précèdent immédiatement les

gaz rares, dont les atomes renferment donc un électron de moins :

$$F = 9 \text{ électrons, } Cl = 17, \quad Br = 35, \quad I = 53$$

sont caractérisés par leur aptitude à fixer un électron étranger pour former des ions négatifs où l'arrangement électronique est encore celui des gaz rares, mais où la charge nucléaire est cette fois déficitaire d'une unité :

F renferme 10 électrons comme le néon, mais son noyau a seulement la charge $+9e$;

Cl renferme 18 électrons comme l'argon, mais son noyau a seulement la charge $+17e$, etc.

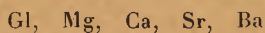
Quand un atome de sodium rencontre un atome de chlore, il y a, en vertu des deux tendances qui viennent d'être indiquées, passage d'un électron du métal sur l'halogène; formation d'ions de signes opposés du type néon et argon, *qui s'associent en molécules* Na Cl (ou en cristaux) *par simple attraction électrostatique*.

L'atome d'hydrogène se comporte généralement comme un atome de métal alcalin; il cède facilement son électron unique, par exemple aux halogènes, se réduisant à son noyau qui constitue l'ion H. Ainsi par exemple se forme HCl analogue à Na Cl.

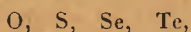
Mais comme l'hydrogène précède immédiatement un gaz rare (hélium), il doit avoir aussi tendance à fixer un électron étranger à la manière d'un halogène, engendrant l'ion négatif $\bar{H}$ qui renferme 2 électrons comme l'atome d'hélium. Il semble effectivement que l'hydrogène soit capable d'enlever un électron au lithium, les ions formés H et $\bar{Li}$ (tous deux du type hélium) s'associant par attraction électrostatique pour former l'hydrure de lithium. C'est du moins la façon la plus naturelle d'interpréter le fait que l'hydrure de lithium fondu est un électrolyte que le courant décompose en transportant *les ions H sur l'anode*, *les ions $\bar{Li}$ sur la cathode* ⁽¹⁾.

(1) LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 38, 1916, p. 774, et NERNST, *Ztsch. für Elektrochemie*, 1920, p. 323.

Éléments bivalents. — Si l'on s'éloigne davantage des gaz rares, on trouve au deuxième rang après eux les métaux

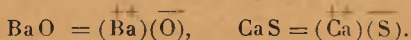


caractérisés par leur tendance à perdre deux électrons; tandis que les métalloïdes



qui occupent le deuxième rang avant les gaz rares, ont tendance à fixer deux électrons.

Il en résulte la formation d'ions bivalents positifs ou négatifs qui s'associent par attraction électrostatique à deux ions monovalents ou à un ion bivalent de signe opposé au leur, engendrant les corps tels que :



Il n'y a pas de doute sur la façon dont se font les échanges d'électrons, puisque l'on peut mettre les ions en évidence dans les solutions.

Formation des couches électroniques : Courtes périodes. — Pour interpréter ces résultats, nous admettrons que dans les gaz rares les couches électroniques sont complètes; les électrons qui viennent s'ajouter pour constituer les éléments suivants se placent à l'extérieur de l'édifice, commençant une couche nouvelle qui comprend d'abord un seul électron (métaux alcalins), puis deux électrons (métaux alcalino-terreux), etc. Tant que le nombre de ces électrons est faible, la couche est peu stable et tend à se disperser, ce qui ramène l'atome à l'édifice électronique du gaz rare précédent; la stabilité de la couche s'accroît progressivement à mesure qu'elle s'enrichit en électrons; quand la couche est presque complète, c'est la tendance inverse qui se manifeste, l'atome fixe des électrons complémentaires de façon à éaliser l'édifice électronique du gaz rare suivant.

Ces considérations appliquées aux deux courtes périodes con-

duisent à admettre la répartition suivante des électrons :

He	Li	Gl	B	C	N	O	F	Ne
2	2+1	2+2	2+3	2+4	2+5	2+6	2+7	2+8
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A	
2+8+1	2+8+2	2+8+3	2+8+4	2+8+5	2+8+6	2+8+7	2+8+8	

La première couche d'électrons (couche K) est complète dans l'hélium; elle ne renferme que deux électrons. Cette couche à deux électrons se conservera identique à elle-même dans tous les éléments jusqu'à l'uranium.

Avec le lithium commence la couche L qui s'enrichit progressivement, arrive à compter 7 électrons dans le fluor; et est complète dans le néon; celui-ci comprend un noyau de charge + 10e, une couche K à 2 électrons, une couche L à 8 électrons.

Au delà commence la couche M qui se constitue progressivement du sodium à l'argon, et ainsi de suite.

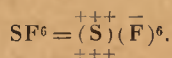
Valences positives et valences négatives. — Nous limitant pour le moment aux deux courtes périodes nous répéterons ici un certain nombre de remarques intéressantes faites par Kossel.

Pour expliquer la formation des composés HCl , H^2S nous avons admis, nous appuyant sur l'étude des solutions électrolytiques, que l'hydrogène fournit au chlore ou au soufre le nombre d'électrons qui leur permet de se transformer en ions négatifs Cl , S ayant les mêmes couches électroniques que les gaz rares suivants. On peut admettre qu'il en est de même dans le cas de PH^3 bien qu'ici les ions n'aient pu être mis en évidence : le phosphore placé au troisième rang avant l'argon capture les électrons de trois atomes d'hydrogène et l'attraction électrostatique entre l'atome P triplement chargé et les atomes H^+ engendre la molécule PH^3 . La même interprétation conviendrait à CH^4 . On verra plus loin comment Kossel explique l'absence d'ions H en quantité sensible dans la solution de PH^3 et comment les mêmes considérations appliquées à l'ammoniaque (N) (H)³ permettent de rendre compte des propriétés basiques de sa solution.

Inversement nous avons reconnu la tendance de l'oxygène à

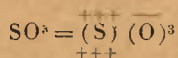
enlever des électrons aux atomes voisins. Si nous étendons ceci au cas de SO^3 , nous sommes conduits à admettre que le soufre placé au sixième rang, après le néon, a été ramené au type électronique de ce gaz rare par perte de ses six électrons périphériques, l'atome à charge positive sextuple $(\overset{+++}{\text{S}})$ ainsi formé s'associant par attraction électrostatique aux trois atomes $(\overline{\text{O}})$ à charge négative double.

La formation du gaz SF_6 peut s'interpréter de la même façon par la tendance de l'atome de fluor à s'emparer d'un électron

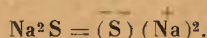


Le soufre nous offre le cas intéressant d'un atome qui peut fonctionner avec des caractères chimiques opposés se combinant aussi bien avec un élément positif type comme le sodium dans Na^2S qu'avec un élément négatif type comme l'oxygène dans SO^3 ou le fluor dans SF_6 .

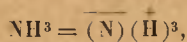
Placé dans la deuxième période au sixième rang après le néon au deuxième rang avant l'argon, il peut selon les circonstances réaliser l'édifice électronique de l'un ou l'autre de ces gaz rares par perte de ses six électrons périphériques.



ou par capture de deux électrons complémentaires



Il en est de même pour le chlore qui peut soit fixer un électron comme dans $\text{Cl}^+\text{Na} = \overline{\text{Cl}}(\overset{+}{\text{Na}})$ ou perdre sept électrons comme dans $\text{Cl}^2\text{O}^7 = (\overset{++++}{\text{Cl}})^2(\overline{\text{O}})^7$; ou encore pour l'azote qui tantôt fixe trois électrons comme dans l'ammoniaque



tantôt au contraire perd ses cinq électrons périphériques comme dans $\text{N}^2\text{O}^5 = (\overset{++}{\text{N}})^2(\overline{\text{O}})^5$.

Chacun de ces éléments possède donc :

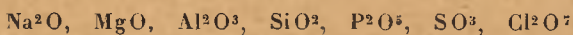
Une valence positive égale au nombre des électrons périphériques de l'atome, c'est-à-dire au nombre des électrons qu'il lui faut perdre pour revenir à l'édifice électronique du gaz rare précédent;

Une valence négative égale au nombre d'électrons qu'il doit fixer pour atteindre l'édifice électronique du gaz rare suivant.

On a ici l'interprétation électronique de la *valence normale* et de la *contre-valence* d'Abegg ⁽¹⁾. La loi énoncée par ce chimiste d'après laquelle la somme des valences positive et négative maxima d'un élément est égale à 8 est une conséquence du fait que la différence entre les nombres d'électrons des deux gaz rares qui encadrent chacune des courtes périodes est égale à 8.

Il convient de remarquer que la tendance à *fixer* des électrons, maxima chez les halogènes, très forte encore dans l'oxygène et le soufre, diminue assez vite quand on s'éloigne du gaz rare qui termine chaque période, et disparaît complètement chez les premiers termes des périodes (métaux) pour lesquels il est abusif de parler de valence négative [on a vu plus haut comment il convenait d'interpréter la formation de $\text{Li}^+ \text{H}^- = (\text{Li}) (\text{H})$ toute différente de celle de $\text{Cl}^- \text{H}^+ = (\text{Cl})^+ (\text{H})$].

La tendance à *perdre* des électrons s'observe au contraire dans toute l'étendue de la deuxième période comme le montre la liste des oxydes



où les éléments fonctionnent avec toutes les valences positives de 1 jusqu'à 7.

Les longues périodes. — Les considérations qui précèdent ne s'étendent pas sans modification aux longues périodes où se mani-

⁽¹⁾ ABEGG, *Ber. d. d. Chem. Ges.*, t. 38, 1905, p. 1386, 2330; *Ztsch. f. anorg. Chem.*, t. 39, 1904, p. 330, et t. 50, 1906, p. 309; *Handbuch der anorganischen Chemie*.

festent quelques particularités nouvelles qui compliquent beaucoup les conclusions concernant la structure intra-atomique.

Les premiers éléments des longues périodes sont analogues aux éléments des courtes périodes *du point de vue des valences positives*. Ainsi le vanadium, le chrome, le manganèse qui occupent les cinquième, sixième et septième rangs après un gaz rare, de même que le phosphore, le soufre et le chlore, peuvent perdre comme ceux-ci cinq, six ou sept électrons, d'où résultent les analogies classiques : vanadates et phosphates, chromates et sulfates, permanganates et perchlorates. Mais *la ressemblance ne s'étend pas aux valences négatives*. Il n'existe pas d'acide MnH ou d'acide CrH^2 comme l'exigerait une analogie complète du manganèse ou du chrome avec le chlore ou le soufre.

C'est que la condition qui nous a paru déterminante pour la formation de l'ion Cl , l'existence d'un gaz rare suivant immédiatement le chlore, ne se rencontre plus ici. L'élément qui renferme un électron de plus que le manganèse est le fer qui n'a rien d'un gaz rare. Pour la même raison il n'y a aucune tendance à la formation des ions Cr ou Va , Mo ou Nb .

Les valences négatives se retrouvent au contraire dans les derniers éléments des deux longues périodes Se ou Br , Te ou I qui précèdent les gaz rares krypton ou xénon.

La périodicité des propriétés chimiques des éléments se ramènerait donc à l'influence déterminante des configurations électroniques des gaz rares sur les caractères des éléments voisins. Cette conclusion ressort avec netteté du tableau suivant dressé par Kossel ⁽¹⁾.

De part et d'autre de la colonne où figurent les gaz rares on a inscrit les éléments voisins dans l'ordre des nombres atomiques avec indication de leurs valences maxima positive et négative. *Les derniers éléments des courtes périodes figurent deux fois, comme éléments positifs suivant un gaz rare, comme éléments négatifs précédant un gaz rare.*

Les pléiades d'éléments. — Une particularité d'un autre ordre est l'existence au milieu de chacune des longues périodes

(1) KOSSEL, *Ann. der Phys.*, t. 49, 1916, p. 251.

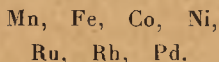
TABLEAU I.

Capture d'électrons (Valence négative).

Cession d'électrons (Valence positive).

- 4.	- 3.	- 2.	- 1.	0.	+ 1.	+ 2.	+ 3.	+ 4.	+ 5.	+ 6.	+ 7.	+ 8.
					H (H ² O)							
				He	Li (Li ² O)	Be (Be O)	B (B ² O ³)	C (CO ²)	N (N ² O ⁵)	(O) —	(F) —	
C (CH ⁴)	N (NH ³)	O (OH ²)	F (FH)	Ne	Na (Na ² O)	Mg (Mg O)	Al (Al ² O ³)	Si (Si O ²)	P (P ² O ⁵)	S (SO ³)	Cl (Cl ² O ⁷)	
Si (Si H ⁴)	P (PH ³)	S (SH ²)	Cl (ClH)	Ar	K (K ² O)	Ca (Ca O)	Sc (Sc ² O ³)	Ti (Ti O ²)	V (V ² O ⁵)	Cr (Cr O ³)	Mn (Mn ² O ⁷)	
Ge (Ge H ⁴) (?)	As (As H ³)	Se (Se H ²)	Br (Br H)	Kr	Rb (Rb ² O)	Sr (Sr O)	Y (Y ² O ³)	Zr (Zr O ²)	Nb (Nb ² O ⁵)	Mo (Mo O ³)	inconnu	Ru (Ru O ⁴)
	Sb (Sb H ³)	Te (Te H ²)	I (IH)	Xe	Cs (Cs ² O)	Ba (Ba O)	La (La ² O ³)	Ce (Ce O ²)	Pr (Pr ² O ⁵) (?)	Nd (Nd ² O ⁶) (?)		
				Em		Ra (Ra Cl ²)		Th (Th O ²)				

d'éléments de propriétés chimiques (et physiques) analogues malgré l'augmentation progressive de leur nombre atomique :

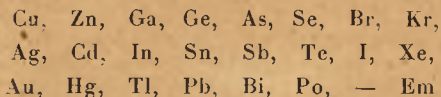


Il est difficile de dire avec précision quel est l'arrangement électronique chez ces éléments. On a émis l'hypothèse que l'addition de l'électron, correspondant au passage d'un élément au suivant, se ferait non plus sur la couche la plus externe mais sur la couche sous-jacente. Le nombre des électrons périphériques restant le même, les caractères chimiques seraient analogues. Toutefois les électrons de la couche sous-jacente pourraient entrer en jeu dans certains processus chimiques et par là s'expliquerait la variabilité de valence de ces éléments. M. Dauvillier a observé dans les spectres de rayons X des particularités qui s'expliqueraient assez bien par cet enrichissement de la couche sous-jacente.

On interprète de la même façon la structure électronique des nombreux éléments des terres rares de propriétés chimiques si voisines qu'on a eu les plus grandes peines à les séparer.

Il semblerait même, d'après l'examen des spectres de rayons X, qu'ici les nouveaux électrons ne se placeraient ni dans la couche périphérique, ni dans la couche sous-jacente, mais dans une couche plus profonde. Mais tous ces résultats sont encore bien incertains et ne pourront être précisés que lorsque la comparaison méthodique des raies spectrales aura été poussée plus avant.

Formation des sous-périodes. — Un résultat qui paraît mieux établi est l'apparition au delà du dixième élément des longues périodes, et au delà du vingt-quatrième élément de la période des terres rares, d'une nouvelle couche électronique responsable des valences des éléments :



qui forment comme des sortes de sous-périodes de huit éléments qu'on peut rapprocher des courtes périodes décrites en premier lieu.

Comme ces sous-périodes se terminent par des gaz rares Kr, Xe, Em (avec 8 électrons périphériques), leurs derniers éléments Br, Se, As ou I, Te, Sb sont bien analogues aux derniers éléments des courtes périodes Cl, S, P.

L'analogie est moins grande pour les éléments du début des périodes, ce qui est vraisemblablement une conséquence du fait que ces sous-périodes ne sont pas, comme les courtes périodes, précédées d'un gaz rare : les métaux Cu (uni et bivalent), Ag (univalent), Au (uni et trivalent) sont en effet assez différents des métaux alcalins; ajoutons qu'ils ne forment d'ailleurs pas entre eux une famille bien homogène. Les familles dont les caractères chimiques sont le plus nettement affirmés se trouvent au voisinage immédiat des gaz rares :

Métaux alcalins : Li, Na, K, Rb, Cs;

Halogènes : F, Cl, Br, I.

Tableau de la répartition intra-atomique des électrons. — On a résumé les résultats qui précèdent dans le tableau II ⁽¹⁾ qui donne la répartition des électrons dans les couches successives K, L, M, N, O, P, Q, pour tous les atomes, sauf pourtant pour les groupes Fe, Ni, Co; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt et les métaux des terres rares pour lesquelles l'incertitude est vraiment trop grande. Il ne s'agit évidemment que d'une esquisse provisoire que les recherches futures corrigeront probablement sur plus d'un point. On a indiqué en outre le poids atomique de chaque élément, ou les poids atomiques des différents isotopes quand il y a lieu.

Le tableau III donne la répartition des électrons dans les atomes des gaz rares, d'après un Mémoire récent où Bohr ⁽²⁾ a essayé de tenir compte à la fois des faits chimiques, des données

⁽¹⁾ On trouvera des tableaux un peu différents dans LADENBURG (*Zeitsch. für Elektroch.*, 1920, p. 264); KIRCHHOFF (*Ztsch. f. Phys. Chem.*, 1919, p. 626); DE BROGLIE et DAUVILLIER (*Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 172, 1921, p. 1650).

Il importe de signaler une hypothèse intéressante émise par BURY (*Journal Am. Chem. Soc.*, t. 43, 1921, p. 1602-1609) qui interprète les changements de valence observés chez un grand nombre d'éléments (notamment ceux des groupes du fer, du palladium, du platine) par le passage d'électrons de la couche périphérique à la couche sous-jacente ou vice versa.

⁽²⁾ Bohr *Atomernes Bygning of Stoffernes fysike of kemiske Egenskaber*, Copenhagen, 1921.

K		(1) H 1,008 1			
KL	(2) He 4,00 2	(3) Li { 6,0 7,0 2+1	(4) Gl 9,1 2+2	(5) B { 10,0 11,0 2+3	(6) C 12,0 2+4
KLM	(10) Ne { 20,0 22,0 2+8	(11) Na 23,00 2+8+1	(12) Mg { 24,0 25,0 26,0 2+8+2	(13) Al 27,1 2+8+3	(14) Si { 28,0 29,0 2+8+4
KLMN	(18) A { 40,00 36,00 2+8+8	(19) K { 39 41 2+8+8+1	(20) Ca 40,07 2+8+8+2	(21) Sc 44,1 2+8+8+3	(22) Ti 48,1 2+8+8+4
		(29) Cu 63,57 2+8+18+1	(30) Zn 65,37 2+8+18+2	(31) Ga 69,9 2+8+18+3	(32) Ge 72,5 2+8+18+4
KLMNO	(36) Kr { 78 80 82 83 84 86 2+8+18+8	(37) Rb { 85 87 2+8+18+8+1	(38) Sr 87,83 2+8+18+8+2	(39) Y 87,7 2+8+18+8+3	(40) Zr 90,6 2+8+18+8+4
		(47) Ag 107,88 2+8+18+18+1	(48) Cd 112,40 2+8+18+18+2	(49) In 114,8 2+8+18+18+3	(50) Sn 118,7 2+8+18+18+4
KLMNOP	(54) Xe { 129 131 132 134 136 2+8+18+18+8	(55) Cs 132,81 2+8+18+18+8+1	(56) Ba 137,37 2+8+18+18+8+2	(57 à 72) Métaux rares.	
		(79) Au 197,2 2+8+18+32+18+1	(80) Hg { 197 à 204 2+8+18+32+18+2	(81) Tl { 204 à 210 2+8+18+32+18+3	(82) Pb { 206 à 214 2+8+18+32+18+4
KLMNOPQ	(86) Em { 218 220 222 2+8+18+32+18+8	(87) — 2+8+18+32+18+8+1	(88) Ra { 222 à 228 2+8+18+32+18+8+2	(89) Ac { 226 à 228 2+8+18+32+18+8+3	(90) Th { 226 à 234 2+8+18+32+18+8+4

II.

(7) N 14,01 2+5	(8) O 16,00 2+6	(9) F 19,00 2+7			
(15) P 31,04 2+8+5	(16) S 32,06 2+8+6	(17) Cl } 35,0 } 37,0 2+8+7			
(23) V 51,0 2+8+8+5	(24) Cr 52,0 2+8+8+6	(25) Mn 54,93 2+8+8+7	(26) Fe 55,84	(27) Co 58,97	(28) Ni 58,68
(33) As 74,96 2+8+18+5	(34) Se 79,2 2+8+18+6	(35) Br } 79 } 81 2+8+18+7			
(41) Nb 93,5 2+8+18+8+5	(42) Mo 96,0 2+8+18+18+6	(43) — 2+8+18+8+7	(44) Ru 101,7	(45) Rh 102,9	(46) Pd 106,7
(51) Sb 120,2 2+8+18+18+5	(52) Te 127,5 2+8+18+18+6	(53) I 126,92 2+8+18+18+7			
(73) Ta 181,5 2+ 8+18+32 + 8+ 5	(74) W 184,0 2+ 8+18+32 + 8+ 6	(75) — 2+ 8+18+32 + 8+ 7	(76) Os 190,9	(77) Ir 193,1	(78) Pt 195,2
(83) Bi { 208 à 214 2+ 8+18+32 +18+ 5	(84) Po { 210 à 218 2+ 8+18+32 +18+ 6	(85) — 2+ 8+18+32 +18+ 7			
(91) Pa { 230 à 234 2+ 8+18+32 +18+ 8+ 5	(92) U _R { 234 à 238 2+ 8+18+32 +18+ 8+ 6				

spectroscopiques et des conditions de quanta. Les couches L, M, ... y sont divisées en *niveaux*, la forme des trajectoires des électrons variant d'un niveau à l'autre.

TABLEAU III.

COUCHES ÉLECTRONIQUES DANS LES ATOMES DES GAZ RARES D'APRÈS BOHR.

	K.	L.		M.			N.				O.					P.						Q.			
	1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁	3 ₂	3 ₃	4 ₁	4 ₂	4 ₃	4 ₄	5 ₁	5 ₂	5 ₃	5 ₄	5 ₅	6 ₁	6 ₂	6 ₃	6 ₄	6 ₅	6 ₆	7 ₁	7 ₂	7 ₃	
Hélium	2	2																							
Néon	10	2	4	4																					
Argon	18	2	4	4	4	4	—																		
Krypton	36	2	4	4	6	6	6	4	4	—	—														
Xénon	54	2	4	4	6	6	6	6	6	6	—	4	4	—	—	—									
Niton	86	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	—	—	4	4	—	—	—	—			
?	118	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	8	8	8	8	—	6	6	6	—	—	—	4	4	—

DEUXIÈME PARTIE.

La théorie des octets de Lewis-Langmuir.

Les considérations développées dans les pages précédentes nous ont conduit à attribuer 8 électrons périphériques aux atomes de chacun des gaz rares (hélium exclu). Nous avons signalé d'autre part la tendance des éléments dont le nombre atomique est voisin de celui d'un gaz rare à s'entourer d'une couche électronique de même teneur. Il faut donc admettre que le groupe de 8 électrons présente des conditions de stabilité particulières. Pour certains physiciens, cette stabilité serait due à une grande régularité de l'assemblage, soit que les 8 électrons soient immobiles aux sommets d'un cube, soit qu'ils décrivent des trajectoires dont l'ensemble a la symétrie cubique (voir Lewis, Langmuir, Born, Landé, etc.) (1).

(1) LEWIS, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 35, 1913, p. 1448; t. 38, 1916, p. 762.
LANGMUIR, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 41, 1919, p. 868 et 1543; t. 42, 1920, p. 274.

BORN, *Ber. d. d. Phys. Ges.*, 1918, p. 230; LANDÉ, *ibid.*, 1919, p. 2. 644, 653.

LANDÉ, *Ztsch. f. Phys.*, t. 1, 1920, p. 191; t. 2, 1920, p. 83, 380.

MADLUNG et LANDÉ, *ibid.*, t. 2, 1920, p. 230.

Langmuir a donné le nom d'*octet* à la couche périphérique stable de 8 électrons et développé une théorie de la combinaison chimique fondée sur l'aptitude des atomes à s'entourer d'octets dans des conditions variées. Nous exposerons ici les principes essentiels de cette théorie.

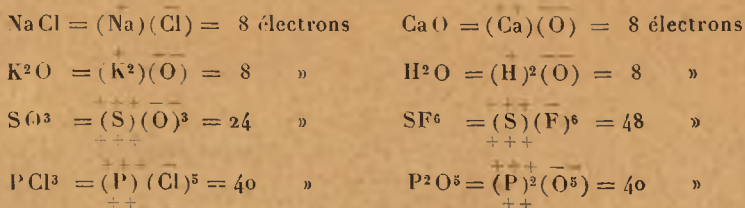
On verra plus loin (4^e partie) que les théories électrostatiques de l'élasticité des cristaux apportent un appui sérieux à la conception de l'atome à symétrie cubique.

D'après Langmuir, la formation des octets peut se concevoir selon deux modes différents à chacun desquels correspond un type particulier d'enchaînement des atomes dans la molécule chimique.

Premier mode de formation des octets. — Un ou plusieurs atomes A se dépouillant de *tous leurs électrons* périphériques arrivent à fournir à un ou plusieurs atomes B assez d'électrons pour que ceux-ci s'enveloppent d'autant d'octets complets indépendants. Les atomes A chargés positivement, les atomes B chargés négativement s'associent ensuite en molécules (ou en cristaux) par simple attraction électrostatique. Prenons pour exemple la formation de P^2O^5 . Le phosphore a cinq électrons périphériques, l'oxygène en a six. Deux atomes de phosphore perdant leurs dix électrons peuvent compléter les octets de cinq atomes d'oxygène. Les atomes chargés $\overset{++}{P}^2$ et $\overset{-}{O}^5$ s'unissent pour former la molécule neutre P^2O^5 .

Ce processus suppose une condition évidente : la somme totale des électrons périphériques de tous les atomes qui entrent en combinaison est un multiple de 8.

Comme Lewis l'a fait remarquer, cette condition est réalisée dans un nombre considérable de composés minéraux. Citons par exemple :



Cette conception qui ramène les liaisons entre atomes à de simples attractions électrostatiques a reçu une confirmation remarquable dans l'étude des structures cristallines par les rayons X. Considérons, par exemple, le cas du fluorure de lithium, pour lequel les expériences sont particulièrement concluantes. D'après Bragg, les cristaux de ce sel sont construits selon le schéma suivant :



les atomes de lithium (points noirs de la figure) sont aux sommets et aux centres des faces de chaque maille d'un réseau cubique; les atomes de fluor (points blancs de la figure) sont au milieu des arêtes et au centre de la maille ⁽¹⁾. On voit facilement que les plans réticulaires (111) parallèles aux faces de l'octaèdre régulier sont alternativement chargés d'atomes Li et d'atomes F. Un faisceau de rayons X qui tombe sur ces plans est réfléchi avec une amplitude proportionnelle au nombre d'électrons contenus dans l'unité d'aire de la surface réfléchissante. Si les atomes qui constituent le cristal étaient neutres, ces amplitudes seraient dans le rapport du nombre des électrons de Li et F, c'est-à-dire 3 et 9. Si les atomes sont chargés, ces amplitudes seront entre elles dans le rapport du nombre des électrons des ions Li et F, soit 2 et 10. L'interférence des rayons réfléchis par les deux séries de plans montre que c'est ce dernier cas qui est réalisé (Debye et Scherrer) ⁽²⁾.

⁽¹⁾ L'arrangement des atomes de fluor est d'ailleurs identique à celui des atomes de lithium; on passe des uns aux autres par une translation égale à la demi-diagonale de la maille cubique.

⁽²⁾ DEBYE et SCHERRER, *Phys. Ztsch.*, t. 19, 1918, p. 474.

Ce résultat important est encore confirmé par l'étude des *rayons restants* : un grand nombre de cristaux (Na Cl, KCl, etc.) ont une absorption et une réflexion sélective pour des radiations infrarouges de grande longueur d'onde. Le calcul montre que la fréquence de ces vibrations est précisément celle avec laquelle des atomes chargés rappelés à leur place par leurs actions électrostatiques mutuelles doivent osciller dans l'édifice cristallin.

Nous pouvons donc considérer comme établi par l'expérience que les éléments qui constituent les cristaux des halogénures alcalins, par exemple le sel gemme, ne sont ni la molécule chimique Na Cl, ni les atomes neutres Na, Cl, mais bien les atomes chargés Na et Cl.

Ces mêmes éléments Na⁺ et Cl⁻ se retrouvent comme ions conducteurs du courant électrique dans le sel fondu et dans ses solutions. On pourrait être tenté de conclure de là que la molécule Na Cl n'existe jamais. En réalité, dans le corps liquéfié, dissous, ou vaporisé, il se forme certainement par attraction électrostatique des groupes neutres (Na⁺ Cl⁻) qui persistent tant que l'énergie mise en jeu dans les chocs dus à l'agitation thermique reste inférieure au travail nécessaire pour vaincre l'attraction électrostatique des atomes.

On peut se faire une idée de la valeur de ce travail en assimilant les ions Na et Cl à des sphères de rayons r_{Na} et r_{Cl} portant chacun la charge $\pm e$ de l'électron, on trouve pour l'énergie potentielle des deux sphères l'expression $\frac{e^2}{r_{\text{Na}} + r_{\text{Cl}}}$.

En admettant pour r_{Na} et r_{Cl} les valeurs déduites par Bragg des structures cristallines

$$r_{\text{Na}} = 1.77 \times 10^{-8} \text{ cm},$$

$$r_{\text{Cl}} = 1.05 \times 10^{-8} \text{ cm},$$

et prenant pour e la valeur 4.65×10^{-10} C. G. S., on trouve

$$\frac{e^2}{r_{\text{Na}} + r_{\text{Cl}}} = 7.7 \times 10^{-12} \text{ erg}.$$

Ce travail est bien supérieur à l'énergie moyenne de translation des molécules soumises à l'agitation thermique, énergie égale à

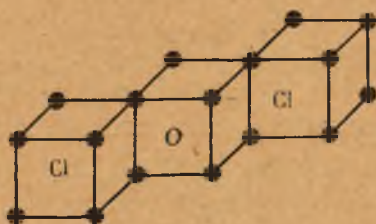
6×10^{-14} erg à 300° abs., 2×10^{-13} erg à 1000° abs. De sorte que nous voyons que dans la vapeur les molécules ($\text{Na} + \text{Cl}$) sont assurées d'une vie prolongée.

Si le corps est dissous dans l'eau, le travail de séparation des ions Na et Cl est divisé par 80, constante diélectrique de l'eau. Il devient alors 9×10^{-14} erg, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu dans les chocs moléculaires. La vie des molécules sera donc assez brève; un grand nombre seront dissociées.

Ces calculs n'ont pas la prétention d'être rigoureux, mais ils montrent que les hypothèses faites sont raisonnables et qu'il n'y a pas lieu de chercher autre chose que l'attraction électrostatique des atomes chargés pour expliquer la formation des molécules du type de Na Cl .

Deuxième mode de formation des octets.— Lorsque le nombre total des électrons périphériques présents dans les atomes qui entrent en combinaison n'est pas un multiple de 8, la formation des octets selon le premier mode n'est évidemment plus possible. Lewis et Langmuir admettent qu'il se forme encore des octets mais que ceux-ci ne sont plus indépendants, certains électrons faisant partie simultanément de deux octets voisins. L'économie d'électrons ainsi réalisée permet de constituer n octets avec moins de $8n$ électrons.

D



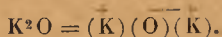
Considérons par exemple le cas de Cl_2O ; le nombre d'électrons périphériques est ici égal à 20 (7 pour chaque atome de chlore, 6 pour l'atome d'oxygène); il manque 4 électrons pour permettre la formation de 3 octets indépendants; mais on pourra former 3 octets si l'on admet que 4 électrons puissent appartenir à deux de ces octets à la fois.

Supposons, pour fixer les idées, les électrons des octets répartis aux sommets de cubes, on aura une solution satisfaisante en associant les atomes conformément au schéma D de la page 228.

Les points noirs représentent les électrons (les arêtes des cubes ne sont tracées que pour la clarté de la figure). On voit que chacun des octets Cl contient une paire d'électrons qui appartient en même temps à l'octet O.

La théorie des octets conduit donc à attribuer des structures différentes aux molécules Cl^2O et K^2O dont les formules sont identiques au point de vue des théories ordinaires de la valence.

K^2O est formé d'atomes chargés indépendants associés par simple attraction électrostatique



Dans Cl^2O les atomes sont *liés* par des paires d'électrons. Il paraît assez naturel, étant données les différences des fonctions chimiques de ces deux substances (il n'y a aucune analogie chimique entre KOH et Cl OH) qu'on soit amené à leur attribuer des constitutions distinctes.

Chaque paire d'électrons commune aux octets O et Cl représente l'équivalent d'une *liaison de valence* habituelle; le schéma donné plus haut correspond à la formule classique



Cas de l'hydrogène. — On a vu plus haut (première partie) que l'hydrogène tantôt perd son unique électron pour engendrer l'ion H, tantôt au contraire, fixant un électron étranger H, s'entoure d'un *doublet électronique* analogue à celui de l'atome d'hélium (cas de l'hydrure de lithium).

Si l'on admet avec Langmuir que le doublet électronique puisse faire partie de l'octet d'un autre atome on aura un schéma de la liaison $\text{R} - \text{H}$. Considérons par exemple le cas du méthane CH^4 . Le carbone a 4 électrons périphériques; les 4 atomes d'hydrogène apportant 4 électrons nouveaux permettent la constitution d'un octet autour du carbone. On peut admettre que cet octet a charge négative quadruple, et les 4 noyaux d'hydrogène positifs sont maintenus par simple attraction électrostatique, c'est ce

que fait Kossel pour qui CH^4 a la structure $\overline{\overline{\text{C}}}(\text{H})^4$. Langmuir préfère admettre que, de même que le carbone tend à s'adjoindre 4 électrons supplémentaires pour former un octet, du type néon, chaque atome d'hydrogène tend à s'adjoindre 1 électron pour former un doublet du type hélium. Mais comme il n'y a que 8 électrons en tout, les électrons des 4 doublets sont en même temps les 8 électrons de l'octet. Ce qui revient à dire que chaque noyau H est lié au noyau du carbone par une paire d'électrons. Si l'on admet, ce qui est assez naturel, que les 4 paires d'électrons avec les noyaux H respectifs se placent en raison des répulsions électrostatiques aux 4 sommets d'un tétraèdre régulier, on aura le schéma classique des 4 valences de l'atome de carbone.

Entre l'interprétation de Kossel et celle de Langmuir, la différence n'est d'ailleurs pas essentielle. Langmuir ne fait au fond que préciser quelles sont dans l'édifice quadruplement chargé $\overline{\overline{\text{C}}}$, qu'il admet avec Kossel, les parties qui attirent plus spécialement chaque noyau H^+ .

Ce mode d'enchaînement des atomes par une paire d'électrons n'est qu'une généralisation du schéma bien connu par lequel Bohr représente la structure de la molécule d'hydrogène. On sait que, d'après lui, celle-ci serait formée de 2 électrons gravitant sur une trajectoire commune de part et d'autre de laquelle se trouvent les deux noyaux positifs :



les électrons sont maintenus sur leur trajectoire par l'attraction des noyaux ; les noyaux sont maintenus à distance fixe par l'attraction des électrons.

J.-J. Thomson ⁽¹⁾ a montré qu'on pouvait aussi supposer les électrons fixes à condition d'admettre, pour assurer la stabilité

(1) J.-J. THOMSON, *Phil. Mag.*, (VI), t. 41, p. 510.

de l'édifice, une loi des actions électrostatiques un peu différente de celle de Coulomb aux petites distances.

Quelle que soit la façon de concevoir son mode d'action, cette paire d'électrons fixes (Thomson) ou mobiles (Bohr) maintenant les atomes associés sera pour nous le schéma des liaisons de valence ⁽¹⁾.

Deux octets pourront d'ailleurs avoir une, deux ou trois paires d'électrons en commun, ce qui correspondra aux liaisons simples doubles ou triples des théories habituelles.

L'équation des octets. — Supposons que des atomes renfermant ensemble un nombre total e d'électrons périphériques s'associent pour donner une molécule qui contienne un nombre n d'octets; représentons par p le nombre de paires d'électrons qui appartiennent simultanément à deux octets; on aura la relation simple

$$(1) \quad e = 8n - 2p.$$

Cette formule nous indique d'abord que le nombre total des électrons périphériques des atomes qui entrent en combinaison doit être un nombre pair; Lewis a insisté sur le fait que cette conséquence de la théorie était vérifiée d'une façon presque universelle ⁽²⁾.

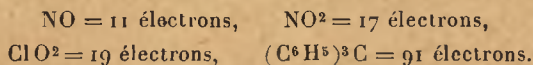
De la formule (1) on déduit le nombre de paires d'électrons qui rattachent les octets les uns aux autres :

$$(2) \quad p = \frac{1}{2}(8n - e).$$

Aux liaisons données par cette équation (liaisons entre les octets), il y a lieu d'ajouter celles qui maintiennent des noyaux

(1) Des recherches récentes ont montré que le schéma de la molécule d'hydrogène proposé par Bohr avait besoin d'être retouché pour représenter convenablement les propriétés physiques de ce gaz.

(2) On ne peut citer parmi les milliers de combinaisons étudiées qu'un nombre infime d'exceptions, telles que :



Ces corps ne rentrent pas directement dans les schémas admis ici.

d'hydrogène. Si H représente le nombre de ces noyaux, le nombre total des liaisons sera

$$(3) \quad v = p + H.$$

Nous allons appliquer cette formule au cas des composés formés de carbone, hydrogène, oxygène, azote, chlore. Soient H , C , N , O , Cl , le nombre des atomes de chaque espèce entrant dans la molécule. Chaque atome apporte la contribution suivante à la somme e :

Hydrogène, 1 électron; carbone, 4 électrons; azote, 5 électrons; oxygène, 6 électrons; chlore, 7 électrons; de sorte que l'on a

$$e = H + 4.C + 5.N + 6.O + 7.Cl.$$

Tous les atomes donnant des octets, sauf l'hydrogène, on a finalement la formule

$$2p = 8[C + N + O + Cl] - [4.C + 5.N + 6.O + 7.Cl + H].$$

En simplifiant et substituant dans (3), on obtient

$$2v = 4.C + 3.N + 2.O + Cl + H.$$

Nous serions conduits à la même équation si nous calculions par la théorie ordinaire de la valence le nombre total des liaisons de la molécule, en admettant les valences respectives 4, 3, 2, 1 pour le carbone, l'azote, l'oxygène, le chlore. Ces valences sont les contre-valences d'Abegg égales à $8 - E$, si l'on désigne par E le nombre d'électrons périphériques de l'atome.

Il est donc démontré que les formules déduites de la théorie des octets sont identiques aux formules écrites selon la théorie ordinaire de la valence si l'on prend la valence de l'hydrogène égale à 1 et celle de chacun des autres atomes égale à $8 - E$.

Il est visible aussi que les formules obtenues seront différentes si les atomes fonctionnent avec une valence différente de $8 - E$. Considérons par exemple le cas de $NaCl$; pour le sodium $8 - E = 7$, alors que la théorie ordinaire lui attribue la valence 1. Le nombre total d'électrons est ici $e = 1 + 7 = 8$. Nous ne pouvons former qu'un seul octet qu'il est raisonnable d'attribuer au chlore qui est déjà enveloppé d'une couche de 7 électrons. Nous poserons donc $n = 1$ et alors $p = 0$; il n'y a pas de liaison de

valence entre Cl et Na ainsi que nous l'avions indiqué précédemment.

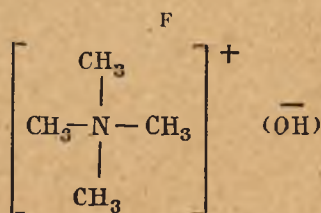
Prenons comme second exemple le chlorhydrate d'ammoniaque NH^1Cl comme cas type, où l'azote n'est certainement pas trivalent. Le nombre des électrons périphériques e est égal à 16 (5 pour l'azote, 7 pour le chlore, 1 pour chaque atome d'hydrogène); le nombre des octets n est égal à 2 puisqu'il ne s'en forme pas autour des atomes d'hydrogène. On a donc par l'équation (2) $p = 0$. C'est-à-dire que les octets azote et chlore n'ont pas d'électrons communs, ou encore qu'il n'y a pas de lien de valence réunissant l'azote au chlore.

Les octets $\overline{\text{Cl}}$ et $\overline{\text{N}}$ portent respectivement une et trois charges négatives élémentaires. Si l'on répartit les 4 noyaux H^+ entre les 2 octets de façon que Cl en reçoive 1 et que N en reçoive 3, on réalisera les molécules neutres NH^3 et HCl . Mais si l'on admet que les 4 noyaux H se portent de préférence sur l'octet N, on réalisera l'ion positif $(\text{NH})^{4+}$ tandis que Cl restera à l'état d'ion négatif. La structure de l'ion ammonium ainsi comprise est exactement semblable à celle de la molécule de méthane, sauf la différence de charge du noyau; l'atome d'azote est attaché par 4 liaisons de valence aux 4 atomes hydrogène.

Nous pourrions dire, conformément à la théorie des octets, que dans NaCl la valence du chlore et celle du sodium sont égales à zéro; que dans NH^1Cl l'azote a la valence 4, le chlore la valence zéro. Pour éviter toute confusion, Langmuir préfère employer un mot nouveau et appelle *covalence* la valence calculée par la formule des octets. D'une façon plus précise, la covalence d'un élément dans une combinaison est le nombre de paires d'électrons que son octet partage avec les octets voisins (ou avec les atomes d'hydrogène).

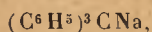
Appliquons encore la formule au cas de l'hydrate d'ammonium quaternaire $(\text{CH}^3)^4\text{NOH}$. Il y a ici 40 électrons; si nous admettons la formation de 6 octets autour des 4 atomes de carbone, de l'atome d'azote et de l'atome d'oxygène, nous calculons $p = 4$. Les octets sont donc liés par 4 paires d'électrons seulement; ces 4 paires correspondent aux liaisons de l'azote et des 4 groupes

méthyle; il n'y a pas de liaison entre le radical ammonium et le groupe hydroxyle, qui existent à l'état d'ions.



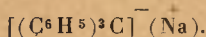
Le corps doit être ionisé en solution; on sait en effet que c'est une base forte.

Pour le triphénylméthyle sodé



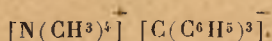
on a $e = 92$ et $n = 19$; l'équation des octets nous donne $p = 30$; c'est-à-dire qu'il y a 30 paires d'électrons représentant autant de liaisons entre les octets. Comme on peut facilement s'en rendre compte en appliquant la formule des octets à la benzine, il intervient 9 de ces liaisons à l'intérieur de chaque groupe C^6H^5 de sorte que finalement il n'en reste que 3 pour rattacher le carbone central, les groupes phényles et l'atome de sodium.

On doit conclure de là que les groupes phényles sont seuls liés au carbone central, le sodium forme un ion indépendant. La structure est la suivante :



Le carbone central a une covalence égale à 3, mais son octet est complet.

Schenk et Holz, en faisant réagir le triphénylméthyle sodé sur le chlorure de tétraméthylammonium sec en solution dans l'éther, ont obtenu un composé, le triphénylméthyl-tétraméthylammonium dans lequel 5 radicaux hydrocarbonés semblent rattachés à l'atome d'azote. Ce composé, par analogie avec le dérivé sodé, doit avoir la constitution



Ce serait un sel dont les ions sont associés par attraction élec-

TABLEAU IV.

Structure des oxydes d'azote d'après Langmuir.

		<i>e.</i>	<i>n.</i>	<i>p.</i>	Formules de structure.
1....	N ² O	16	3	4	N = O = N ou N = N = O
2....	N ² O ²	22	4	5	O = N — N = O
3....	N ² O ³	28	5	6	O = N — O — N = O ou $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} = \text{N} - \text{N} = \text{O} \end{array}$
4....	N ² O ⁴	34	6	7	$\begin{array}{cc} \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{O} = \text{N} - & \text{N} = \text{O} \end{array}$
5....	N ² O ⁵	40	7	8	$\begin{array}{cc} \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{O} = \text{N} - & \text{O} - \text{N} = \text{O} \end{array}$
6....	N ² O ⁶	46	8	9	impossible à moins d'admettre des chaines — O — O —

TABLEAU V.

Structure des acides du phosphore d'après Langmuir.

	Formule.	<i>e.</i>	<i>n.</i>	<i>p.</i>	Constitution.
Acide hypophosphoreux...	PO ² H ³	20	3	2	HO — (PH ²) — O
» phosphoreux.....	PO ³ H ³	26	4	3	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{P} - \text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$
» pyrophosphoreux..	P ² O ⁵ H ⁴	44	7	6	$\begin{array}{cc} \ominus & \text{O} \\ & \\ \text{HO} - \text{P} - \text{O} - & \text{P} - \text{HO} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
» hypophosphorique..	P ² O ⁶ H ⁴	50	8	7	$\begin{array}{cc} \text{HO} & \text{OH} \\ & \\ \text{O} - \text{P} - & \text{P} - \text{O} \\ & \\ \text{HO} & \text{OH} \end{array}$
» métaphosphorique .	PO ³ H	24	4	4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} = \text{P} - \text{OH} \end{array}$
» orthophosphorique.	PO ⁴ H ³	32	5	4	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{HO} - \text{P} - \text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$
» pyrophosphorique..	P ² O ⁷ H ⁴	56	9	8	$\begin{array}{cc} \text{HO} & \text{OH} \\ & \\ \text{O} - \text{P} - \text{O} - & \text{P} - \text{O} \\ & \\ \text{HO} & \text{OH} \end{array}$

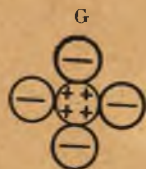
trostatique. La covalence de l'azote est 4, celle du carbone central 3. Le caractère salin du produit n'est pas douteux : sa solution dans la pyridine conduit le courant électrique. L'eau le décompose en triphénylméthane et hydrate de tétraméthylammonium.

Pour donner une idée des différences entre les formules auxquelles conduisent la théorie des octets et la théorie ordinaire de la valence, j'ai reproduit d'autre part les tableaux IV et V empruntés à Langmuir, l'un relatif aux composés oxygénés de l'azote, l'autre aux acides du phosphore. Rappelons que e représente le nombre total des électrons périphériques, n le nombre des octets, p le nombre des liaisons de covalence *entre octets*.

Remarque sur les liaisons entre octets quand le nombre des électrons périphériques est multiple de 8. — Quand le nombre total des électrons n'est pas un multiple de 8, les octets ont nécessairement des électrons communs. Quand ce nombre est multiple de 8, il peut y avoir quelquefois doute sur l'existence ou l'absence de liaisons selon le nombre des octets que l'on admet.

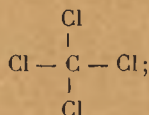
Nous avons déjà vu que dans CH_4 (8 électrons) on peut concevoir à volonté que les atomes d'hydrogène sont liés par des paires d'électrons (Langmuir) ou maintenus par simple attraction électrostatique (Kossel).

C Cl_4 ou CF_4 nous offrent un cas analogue. Le nombre d'électrons ici est 32; si nous supposons 4 octets, il n'y a pas de liaisons entre les atomes; le carbone $\overset{++++}{\text{C}}$ dépouillé de ses 4 électrons périphériques, portant par suite 4 charges positives élémentaires, est entouré de 4 octets Cl qu'il retient par attraction électrostatique.



Si nous supposons 5 octets, la formule de Langmuir nous indique l'existence de 4 paires d'électrons communes à 2 octets, c'est-à-dire de 4 liaisons de valence qui enchaînent les octets les

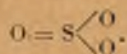
uns aux autres :



c'est la formule classique.

Les différences entre les deux interprétations sont d'ailleurs plus formelles que réelles. Pour passer du schéma de Kossel à celui de Langmuir, il suffit de supposer que les électrons des octets Cl du schéma de Kossel se disposent de façon que deux d'entre eux soient plus voisins de l'atome central $\overset{++}{\text{C}}$; il sera loisible ensuite d'admettre que les quatre paires d'électrons ainsi rapprochées de l'atome de carbone forment un octet autour de lui.

Les mêmes considérations s'appliquent à un grand nombre d'autres cas. Examinons encore celui de SO_3 qui renferme 24 électrons. Si l'on admet l'existence de 4 octets, il y a 4 paires d'électrons communs à deux octets, c'est-à-dire 4 liaisons de covalence entre les octets, ce qui se traduit par la formule



Si l'on admet seulement 3 octets, il n'y a plus d'électrons communs ; l'atome de soufre dépouillé de tous ses électrons portant 6 charges positives élémentaires retient par attraction électrostatique les 3 octets d'oxygène portant chacun deux charges négatives élémentaires selon le schéma de Kossel.



Comme tout à l'heure, il suffira pour passer de ce schéma à celui de Langmuir d'admettre que les électrons se distribuent sur les atomes d'oxygène de façon que 8 d'entre eux soient plus voisins du noyau S ; on pourra alors les considérer si l'on veut comme formant un octet autour de l'atome S.

TROISIÈME PARTIE.

Les complexes envisagés du point de vue de Kossel ⁽¹⁾.

La théorie des octets envisage des molécules de deux types différents : celles où les atomes sont enchaînés par des paires d'électrons communs à deux octets, et celles où les atomes sont associés par simple attraction électrostatique. Les dernières paraissent d'une étude beaucoup plus abordable au point de vue théorique ; c'est sur elles que se sont surtout portés les efforts des physiciens. La théorie en est encore simplifiée par la remarque suivante de Kossel :

Les atomes chargés qui ont perdu tous leurs électrons périphériques ou qui ont au contraire complété leur couche électronique externe ne diffèrent des atomes des gaz rares que par la charge positive de leur noyau. Les champs de force qui les entourent doivent donc se ramener à la superposition du champ d'un atome de gaz rare et du champ d'une charge centrale (différence entre la charge du noyau et la charge totale des électrons). Et, comme le champ de l'atome de gaz rare est très faible (inertie chimique, point d'ébullition très bas), on pourra en première approximation ne tenir compte que du champ de la charge centrale. Ceci revient à assimiler les atomes chargés à des sphères uniformément électrisées.

D'après Bragg ⁽²⁾, ces sphères viendraient au contact dans les édifices cristallins, de sorte qu'on aurait une détermination assez précise de leur dimension par la mesure de la distance entre les centres d'atomes voisins. On trouve ainsi des valeurs de l'ordre de quelques unités Angström (10^{-8} cm) pour tous les atomes.

Seul l'ion H^+ qui représente l'atome d'hydrogène réduit à son noyau positif est beaucoup plus petit (expériences de Rutherford sur la déviation des rayons α). Pour les développements qui

⁽¹⁾ KOSSEL, *Annalen der Phys.*, t. 49, 1916, p. 277 et suiv.

⁽²⁾ W.-L. BRAGG, *Phil. Mag.*, (VI), t. 40, 1920, p. 169.

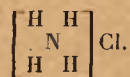
vont suivre, on pourra considérer ses dimensions comme tout à fait négligeables.

L'assimilation des atomes chargés à des sphères électrisées est une simplification certainement excessive. Il est remarquable qu'elle suffit à l'explication au moins qualitative d'un grand nombre de faits chimiques importants. Kossel en a tiré, entre autres, une interprétation simple et tout à fait satisfaisante de ces nombreuses « *combinaisons moléculaires* » connues sous le nom de « *complexes* » dont les travaux de Werner ont fait ressortir l'importance.

Le chlorure d'ammonium. — Comme premier type très simple de complexes, Kossel étudie le chlorure d'ammonium $\text{NH}^4 \text{Cl}$.

Il n'existe pas de composé uniquement formé d'azote et d'hydrogène qui renferme plus de trois atomes d'hydrogène pour un atome d'azote, c'est ce qu'on exprime en disant que la valence maxima de l'azote pour l'hydrogène est égale à trois ou encore que l'ammoniaque NH_3 est un corps saturé.

Ce corps saturé est capable de se combiner à l'acide chlorhydrique H Cl autre corps saturé pour donner le chlorhydrate d'ammoniaque $\text{NH}_3 \text{H Cl}$. L'étude de la structure de ce corps a mis hors de doute que le quatrième atome d'hydrogène y est fixé à l'atome d'azote comme les trois premiers :



On a donné le nom d'ammonium au groupe NH^4 qui fonctionne comme un ion positif univalent ressemblant à l'ion d'un métal alcalin, engendrant un grand nombre de sels analogues aux sels de potassium avec lesquels ils sont souvent isomorphes.

Le même ion $(\text{NH}^4)^+$ se forme dans la solution aqueuse d'ammoniaque par addition d'un ion H^+ de l'eau sur la molécule NH_3 ; les ions OH^- qui représentent le reste de la molécule d'eau donnent à la solution sa réaction alcaline.

Ainsi l'atome d'azote de l'ammoniaque qui paraissait avoir épuisé son affinité pour l'hydrogène quand celui-ci lui était offert isolément est encore capable d'en fixer un atome à condition que

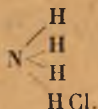
celui-ci lui soit offert à l'état d'ion H^+ ou comme partie constituante d'une molécule HCl .

Ce comportement de l'azote est assez difficile à expliquer du point de vue habituel des théories de la valence.

L'hypothèse de Werner consiste à admettre l'intervention de deux sortes de valences : une première dite *valence principale* entre en jeu dans les combinaisons qui ont lieu d'atome à atome : elle est égale à trois dans le cas actuel, c'est elle qu'on a coutume de représenter par les traits de la formule classique :



l'autre dite *valence secondaire* ne se manifeste que lorsque les atomes font déjà partie de molécules ; on peut la représenter par un trait pointillé :



Toutefois, pour expliquer les résultats de l'étude expérimentale de ce composé, il faut admettre que les trois liaisons de valence principale et la liaison de valence secondaire, bien que se manifestant à des moments différents de la synthèse du corps, sont exactement équivalentes dans l'état final, où rien ne distingue un atome d'hydrogène des trois autres, ce qu'on peut traduire par le symbole du complexe :



A ces considérations assez pénibles, on peut opposer l'interprétation électronique plus simple et plus naturelle :

L'atome d'azote pour se combiner aux atomes d'hydrogène commence par les charger positivement en leur enlevant leur électron, tandis qu'il se charge ainsi lui-même négativement. C'est seulement après cet échange que les atomes peuvent s'associer par attraction électrostatique. L'atome d'azote avec cinq électrons périphériques ne peut fixer plus de trois électrons étrangers qui

le transforment en ion $\overline{\text{N}}$ du type du néon. Il est donc incapable de charger plus de trois atomes d'hydrogène, de sorte que la réaction s'arrête au stade NH^3 .

Il n'est on le voit nullement besoin pour expliquer cette limitation d'admettre l'existence de trois forces séparées émanant de l'atome d'azote capables de retenir chacune un atome d'hydrogène.

La possibilité de fixation d'un quatrième noyau H^+ chargé sur l'édifice électriquement neutre NH^3 s'explique simplement aussi sans intervention de forces nouvelles (valences auxiliaires). La molécule d'ammoniaque peut être réduite au schéma suivant :



une sphère N de rayon r portant la charge $-3e$ en son centre et trois noyaux H^+ de charge $+e$ collés à sa surface (aux sommets d'un triangle équilatéral par raison de symétrie).

A grande distance de la molécule, les champs dus à la charge négative de l'atome d'azote et aux charges positives des atomes d'hydrogène sont parallèles entre eux, et leur somme totale est nulle, ce qu'on exprime en disant que la molécule est électriquement neutre. Mais, au voisinage immédiat de l'édifice, les champs des quatre charges ont des directions divergentes; leur résultante est différente de zéro et l'on conçoit la possibilité d'une action sur les corps électrisés tels qu'un noyau H^+ suffisamment rapproché.

On peut montrer par un calcul simple que la fixation d'un quatrième noyau H^+ sur la molécule NH^3 constituée selon le schéma précédent *donne lieu à la production d'un travail positif* (émission d'une certaine quantité d'énergie, par exemple sous forme de radiation).

Proposons-nous d'abord de calculer le travail que l'on peut recueillir pendant la formation de la molécule NH^3 aux dépens

des ions $\overline{\text{N}}$ et 3 H très éloignés les uns des autres. L'attraction de la charge $-3e$ de l'ion $\overline{\text{N}}$ sur chacune des charges $+e$ des trois ions H^+ s'exerçant depuis l'infini jusqu'à la distance r produit un travail positif égal à $9 \frac{e^2}{r}$; il faut en retrancher le travail dû à la répulsion mutuelle des charges positives $+e$ des ions H^+ qui se rapprochent jusqu'à la distance $r\sqrt{3}$, soit $\frac{3e^2}{r\sqrt{3}}$. Finalement la formation de la molécule NH^3 correspond à la production d'un travail égal à $(9 - \sqrt{3}) \frac{e^2}{r} = 7,268 \frac{e^2}{r}$.

Effectuons le même calcul pour l'ion (NH^+) construit selon le schéma suivant : une charge $-3e$ au centre et quatre charges $+e$ aux sommets d'un tétraèdre régulier inscrit dans une sphère de rayon r . Le terme attractif est ici $12 \frac{e^2}{r}$, le terme répulsif $\frac{6e^2}{r \frac{2}{3} \times \sqrt{6}}$

$(r \times \frac{2}{3} \sqrt{6} = \text{arête du tétraèdre})$. La formation de l'ion (NH^+) se fait donc avec production d'un travail égal à

$$\left(12 - \frac{3\sqrt{6}}{2}\right) \frac{e^2}{r} = 8,526 \frac{e^2}{r}.$$

Si nous comparons les résultats obtenus, nous voyons que la fixation d'un ion H^+ sur la molécule neutre NH^3 se fait avec production d'un travail positif égal à $1,058 \frac{e^2}{r}$ (du même ordre de grandeur que le travail $\frac{e^2}{r_{\text{Cl}}}$ dégagé par la formation d'une molécule HCl aux dépens des ions $\overline{\text{Cl}}$ et H). Il n'y a donc aucune difficulté à admettre que cette fixation s'effectue par le seul jeu des forces électrostatiques des charges en présence.

Le quatrième atome d'hydrogène ne peut naturellement se fixer sur la molécule neutre d'ammoniaque que s'il est chargé. Il en résulte que le groupe (NH^+) est *forcément un ion* (positif univalent). C'est ce qui explique l'insuccès des nombreux essais tentés pour isoler la molécule neutre NH^3 . Dès qu'on neutralise la charge d'un des atomes d'hydrogène (à la cathode d'une cellule électrolytique par exemple) cet atome cesse d'être maintenu ;

(NH^1) se décompose en $\text{NH}^3 + \text{H}$. Il existe un ion $(\text{NH}^1)^+$ analogue à l'ion K; il n'existe pas de molécule d'ammonium analogue à l'atome de potassium.

La molécule $\text{NH}^1 \text{Cl}$ se forme par l'attraction électrostatique entre la charge totale $+e$ de l'ion $(\text{NH}^1)^+$ et la charge $-e$ de l'ion Cl ; on peut la représenter par le schéma :



Les quatre atomes d'hydrogène y jouent exactement le même rôle, car le fait que trois d'entre eux ont cédé leur électron à l'azote, le quatrième au chlore n'entraîne évidemment aucune différence dans leurs propriétés. Leur répulsion mutuelle les amène aux quatre sommets du tétraèdre régulier, c'est alors en effet que leur distance est maxima.

La structure de l'ion $(\text{NH}^1)^+$ est exactement celle du méthane CH^1 à la charge près; le remplacement des quatre atomes d'hydrogène par quatre radicaux alcooliques différents devra donner lieu à la même isomérisie stéréochimique dans les deux cas, ce que l'expérience vérifie.

$\text{NH}^1 \text{Cl}$ est le prototype d'un grand nombre de complexes minéraux dont la formation est interprétée par Kossel comme une lutte entre *atomes concurrents*, porteurs de charges électriques de mêmes signes (N et Cl) qui se disputent des atomes du signe contraire (H). L'atome qui l'emporte est celui dont le champ électrique est le plus intense, soit parce que sa charge est plus grande (cas de N comparé à Cl), soit parce que son diamètre est plus petit. Il s'entoure d'un nombre d'atomes du signe opposé au sien, supérieur à celui qui suffirait à assurer sa neutralisation électrique, donnant ainsi un ion (tel NH^1)⁺ dont il est le *noyau*. (La charge totale de l'ion est donc de signe contraire à la charge de l'atome central.)

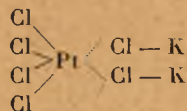
Les complexes où le noyau porte une charge négative comme l'azote N du chlorure d'ammonium sont en nombre très restreint. (On peut citer par exemple les composés du phosphonium, tels que $\left[\overset{+}{\text{P}} (\overset{-}{\text{H}}) \right] \text{I}$). Mais on conçoit que rien n'est changé aux raisonnements qui précèdent si l'on remplace tous les atomes du chlorure d'ammonium par des atomes qui portent des charges égales mais de signe opposé. C'est le cas par exemple pour $[\text{BF}_4]^- \text{Na}^+$ qui résulte de l'association des molécules neutres BF_3 et NaF comme $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ résultait de la condensation de NH_3 et HCl .

Mais alors que les complexes à noyau négatif sont plutôt rares, on connaît un nombre extraordinairement élevé d'ions complexes ayant pour noyau un atome chargé positivement. La charge de l'ion étant du signe opposé à celle de son « noyau », tous les ions seront des *anions*.

Le chloroplatinate de potassium $\text{PtCl}_6 \text{K}_2$. — Comme type de complexe à noyaux positif, on peut choisir le chloroplatinate de potassium dont la structure a été étudiée d'une façon très approfondie. On peut répéter à peu près sur lui tout ce qui a été dit à propos du chlorhydrate d'ammoniaque.

Le composé saturé PtCl_4 (il n'existe pas de combinaison de platine et de chlore seuls où la proportion d'halogène soit plus élevée) donne un grand nombre de produits d'addition avec d'autres molécules elles-mêmes saturées; par exemple il se combine à deux molécules de chlorure de potassium pour donner $\text{PtCl}_6, 2 \text{KCl}$.

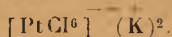
Werner rapporte cette addition à une valence secondaire qui ne se manifeste que lorsque le platine et le chlore sont déjà engagés dans une combinaison :



L'étude approfondie des isoméries dans les produits de substitution du chlore par différents groupements (NH_3 , etc.) a prouvé que les six atomes de chlore jouent exactement le même rôle dans la molécule et sont placés aux sommets d'un octaèdre

régulier dont le platine occupe le centre. De sorte qu'ici encore le fait que quatre atomes de chlore sont liés par des valences principales, les deux autres par des valences secondaires n'établit aucune différence entre eux.

L'atome de platine entouré des six atomes de chlore se comporte en solution comme un ion négatif bivalent $[\text{PtCl}_6]^{--}$. Werner adopte finalement la formule



L'interprétation électronique est la même que dans le cas du chlorhydrate d'ammoniaque. Le platine ayant quatre électrons périphériques est capable de charger négativement quatre atomes de chlore, en se transformant en Pt^{++++} , mais ne peut en charger davantage. La réaction du platine sur le chlore s'arrête au stade PtCl_4 .

Le champ dû à la charge $+4e$ de l'ion Pt et aux quatre charges $-e$ des ions Cl , champ qui n'est pas nul au voisinage immédiat de la molécule, permet la fixation de nouveaux ions Cl .

Un calcul analogue à celui qui a été développé dans le cas de NH_3 permet de déterminer le travail produit pendant la formation de la molécule PtCl_4 , ou de l'ion $[\text{PtCl}_6]^{--}$ aux dépens des ions Pt^{++++} et Cl^- séparés.

On trouve :

pour PtCl_4 (quatre ions Cl aux sommets d'un tétraèdre régulier) :

$$\frac{e^2}{r_{\text{Pt}} + r_{\text{Cl}}} \left(16 - \frac{3}{2} \sqrt{6} \right) = \frac{e^2}{r_{\text{Pt}} + r_{\text{Cl}}} \times 12,325,$$

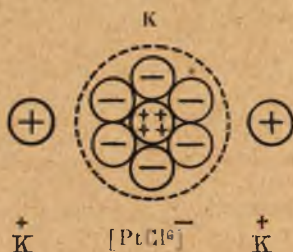
et pour PtCl_6 (six ions Cl aux sommets d'un octaèdre régulier) :

$$\frac{e^2}{r_{\text{Pt}} + r_{\text{Cl}}} \left(24 - \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{3}{2} \right) = \frac{e^2}{r_{\text{Pt}} + r_{\text{Cl}}} \times 14,015.$$

Finalement, la fixation de deux ions Cl sur la molécule neutre PtCl_4 se fait avec un dégagement d'énergie égal à

$$\frac{e^2}{r_{\text{Pt}} + r_{\text{Cl}}} \times 1.690.$$

Quatre des atomes de chlore de la molécule $[\text{PtCl}_6] \text{K}^2$ ont reçu leur charge de l'atome du platine, les deux autres, des atomes de potassium, mais cela n'établit aucune différence entre eux. Ils jouent tous le même rôle dans l'édifice. Obéissant à leur répulsion mutuelle, ils se placent aux sommets d'un octaèdre régulier. Le complexe (PtCl_6) dans son ensemble ayant un excès de deux charges négatives élémentaires maintiendra deux ions K facilement séparables. On peut donner le schéma suivant (les ions Cl sont figurés dans le plan pour simplifier) :



Le complexe joue le rôle d'ion négatif bivalent. Si on le neutralise en lui enlevant deux électrons (à l'anode d'une cellule électrolytique), deux ions Cl qui n'étaient maintenus que grâce à leur charge se séparent; PtCl_6 se dédouble en PtCl_4 et 2 Cl .

L'atome central, noyau d'un complexe négatif analogue au précédent, peut porter des charges positives variables; on connaît par exemple les complexes suivants :

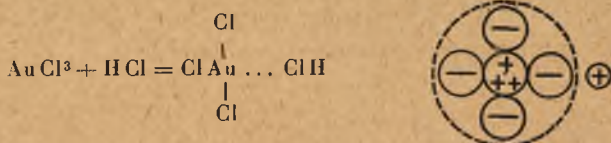
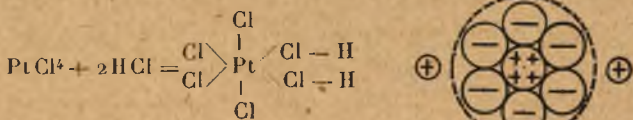
Noyau quinquivalent....	$[\text{SbCl}_6] \text{K}$	
» quadrivalent.....	$[\text{PtCl}_6] \text{K}^2$	$[\text{SiF}_6] \text{K}^2$
» trivalent.....	$[\text{AlF}_6] \text{Na}^3$	$[\text{AuCl}_4] \text{K}$
» bivalent.....	$[\text{CdCl}_6] \text{K}^4$	$[\text{MgCl}_3] \text{K}$
» univalent.....	$[\text{CuCl}_3] \text{K}^2$	$[\text{AgCl}_2] \text{Cs}$

On a pu isoler un certain nombre d'acides correspondant à ces complexes; leur structure est la même que celle des sels. Ainsi les acides chloroplatinique ou chloroaurique sont construits sur les

schémas suivants :

L

WERNER



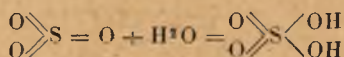
KOSSEL

Les acides oxygénés.— Dans le chlorure d'ammonium et dans le chloroplatinate de potassium, les atomes qui entourent le noyau du complexe sont univalents H ou Cl. Mais on conçoit sans peine la formation de complexes analogues où le noyau est entouré d'atomes bivalents. Les plus importants sont les acides et sels oxygénés.

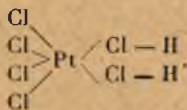
Soit par exemple l'acide sulfurique SO^4H^2 . Sa formation par combinaison de SO^3 et H^2O est de tout point comparable à celle de l'acide chloroplatinique par condensation de PtCl^4 et 2HCl :



Les formules de réaction classiques dérivées des théories habituelles de la valence sont impuissantes à exprimer cette analogie. On écrit sans peine la réaction de l'eau sur l'anhydride sulfurique



en faisant jouer le rôle essentiel à la bivalence de l'oxygène pour expliquer la liaison de l'hydrogène. Mais l'univalence du chlore interdit l'emploi d'une formule analogue dans le cas de l'acide chloroplatinique. On se tire d'affaire, plutôt mal d'ailleurs, en faisant appel aux valences auxiliaires :



dant la formation de l'ion SO^{4-} par fixation de l'atome d'oxygène chargé O sur la molécule neutre SO^3 , on obtient un nombre :

$$5.77 \frac{e^2}{r_s + r_o}$$

bien supérieur à ceux qu'on a trouvés pour les ions NH^+ et PtCl^6 . Ceci explique la grande stabilité de l'acide SO^3H^2 qui n'a qu'une tendance extrêmement faible à se dédoubler en SO^3 et H^2O .

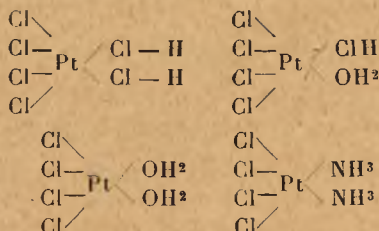
Indices de coordination. — Le nombre des atomes chargés (ou déjà combinés) qui peuvent se fixer sur un atome donné pour former un ion ou une molécule complexes est limité. Ainsi l'azote ne peut fixer plus de quatre atomes H (ion NH^+), le soufre plus de quatre atomes O (ion SO^4), le platine plus de 6 atomes Cl (ion PtCl^6).

Cette *saturation* à l'égard des atomes chargés (ou combinés) présente des caractères très différents de ceux de la saturation à l'égard des atomes neutres et doit être attribuée à une toute autre cause. On a vu plus haut qu'un atome A est saturé à l'égard des atomes neutres B quand il a épuisé son aptitude à charger les atomes B par échange d'électrons. Le nombre maximum des atomes neutres B qui peuvent se fixer sur A dépend du nombre d'électrons nécessaires pour les charger, c'est-à-dire de leur valence. Par exemple l'atome d'aluminium porteur de trois électrons peut se combiner à trois atomes de chlore, chacun de ceux-ci n'exigeant qu'un électron pour se charger (valence 1), tandis qu'il ne se combinerait qu'à un atome d'azote auquel il faut trois électrons pour être chargé (valence 3).

Le nombre maximum d'atomes B chargés ou combinés qui peuvent être liés directement à un atome A (dans un ion ou une molécule complexes) paraît au contraire déterminé indépendamment de la valence de ces atomes B (ou du moins cette valence ne joue qu'un rôle très effacé).

Ce nombre est appelé d'après Werner l'*indice de coordination* de l'atome A. Il est égal à 4 pour l'azote dans $[\text{NH}_4]\text{Cl}$, ou

pour le soufre dans $[\text{SO}^+]\text{H}^2$; il est égal à 6 pour le platine dans chacun des composés :



malgré la différence des valences des atomes Cl, O, N.

Les indices de coordination 4 et 6 sont de beaucoup les plus fréquents. On a expliqué le fait en admettant que l'atome central a tantôt une forme tétraédrique, tantôt une forme cubique, et que les atomes qui viennent se fixer sur lui ont tendance à se placer vis-à-vis des faces de ces polyèdres réguliers. Il faut bien avouer que cette interprétation géométrique n'explique pas grand'chose.

L'indice de coordination 4 se comprendrait assez naturellement dans la théorie de Langmuir, en admettant avec lui que l'atome central est entouré d'un octet d'électrons et que chacun des atomes périphériques lui est lié par une paire d'électrons. Comme il n'y a que quatre paires d'électrons disponibles, il n'y a possibilité de liaison que pour quatre atomes.

Mais cette explication est en défaut pour l'indice de coordination 6, à moins d'admettre avec Langmuir l'hypothèse assez arbitraire d'un « bioctet » à 12 électrons entourant l'atome central.

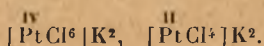
Kossel a essayé une autre explication :

Soit, par exemple, le cas de la combinaison des ions $\overline{\text{Cl}}$ (libres ou combinés) avec le noyau ^{++++}Pt . La fixation du premier ion $\overline{\text{Cl}}$ dégage une certaine quantité d'énergie $\frac{e^2}{r_{\text{Pt}} + r_{\text{Cl}}}$. Pour le deuxième ion $\overline{\text{Cl}}$, l'énergie dégagée est moindre, car l'attraction par le platine ^{++++}Pt est en partie compensée par la répulsion due au premier ion $\overline{\text{Cl}}$. L'énergie diminuera encore pour chacun des ions

suivants, et il arrivera un moment où la répulsion par les ions déjà fixés sera telle qu'au lieu de dégager de l'énergie, l'entrée d'un ion supplémentaire dans la molécule exigerait la consommation d'un certain travail; Kossel admet que c'est à ce moment précis que s'arrête la fixation des ions Cl.

Le calcul (conduit comme dans les cas précédents) montre que, pour le platine quadrivalent (charge $+4e$), c'est après la fixation du sixième ion Cl que se produit le changement de signe du travail; et après la fixation du quatrième ion Cl dans le cas du platine bivalent (charge $+2e$).

Ceci correspond bien au fait que le platine quadrivalent et le platine bivalent ont respectivement 6 et 4 pour indices de coordination :



Malheureusement ces raisonnements sont en défaut dans le cas du carbone; celui-ci ayant la valence 4 (C porte la charge $-4e$ dans le méthane) devrait avoir un indice de coordination égal à 6, alors qu'en réalité l'indice de coordination du carbone ne dépasse jamais 4.

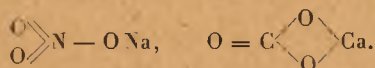
Il est possible que selon le cas on doive admettre tantôt l'explication de Kossel et tantôt celle de Langmuir. Mais il faut bien avouer que cette importante question réclame de nouveaux éclaircissements.

Remarque sur l'atome de carbone. — L'atome de carbone présente une particularité unique dans l'ensemble des éléments :

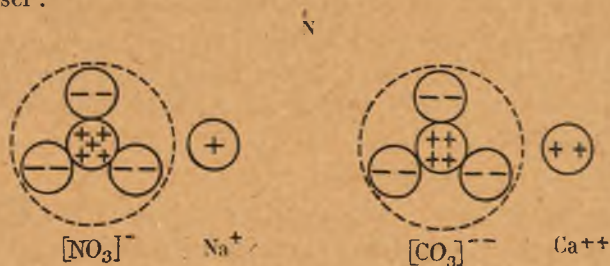
Sa valence positive (dans CCl_4) sa valence négative (dans CH_4) et son indice de coordination maximum sont exprimés par le même nombre 4. C'est cette concordance qui, permettant l'application régulière des théories ordinaires de la valence, a donné à la chimie organique sa belle ordonnance. Mais on s'est trompé lorsqu'on a essayé d'étendre les formules structurales de la chimie organique aux composés minéraux. Nous avons vu combien là les choses sont plus variées exigeant la considération de valence positive, valence négative, covalence, indice de coordination.

Confirmation des schémas de Kossel et de Langmuir par la cristallographie. — La cristallographie confirme les formules structurales de Langmuir et Kossel d'une façon intéressante. On a remarqué depuis longtemps que les cristaux de nitrate de sodium ont une analogie extrêmement étroite avec les cristaux de carbonate de calcium (calcite) : paramètres cristallins très voisins, mêmes clivages rhomboédriques parfaits, caractères optiques semblables (très forte biréfringence et signe négatif), mêmes macles par action mécanique, etc.

Cette analogie était inexplicable du point de vue des théories habituelles de la valence qui conduisent à attribuer aux deux corps des formules de types tout à fait différents :



L'analogie est au contraire évidente si l'on adopte les schémas de Kossel :



la seule différence est dans la charge des ions, simple dans le nitrate de sodium $(\text{NO}_3)^- \text{Na}^+$, double dans le carbonate de calcium $[\text{CO}_3]^{--} \text{Ca}^{++}$.

La connaissance des structures des cristaux telle qu'elle a été établie par Bragg permet de préciser encore davantage la signification des schémas. Le nitrate de sodium a comme maille cristalline élémentaire un rhomboèdre dont chaque sommet est occupé par un atome de sodium. Le centre du rhomboèdre est occupé par un atome d'azote entouré de trois atomes d'oxygène placés symétriquement à 120° l'un de l'autre sur les axes de symétrie binaires du rhomboèdre.

Les trois atomes d'oxygène se substituent l'un à l'autre par rotation autour de l'axe ternaire du rhomboèdre; ils sont donc exactement équivalents, contrairement aux indications tirées des formules classiques, mais en accord avec les schémas de Kossel.

La molécule $\text{NO}^3 \text{Na}$ n'existe pas plus dans le cristal de nitrate de sodium que la molécule Na Cl dans le cristal de sel gemme. On a le long de chaque axe ternaire du réseau un alignement d'ions $[\text{NO}^3]^-$, Na^+ équidistants alternés, disposés comme les ions Cl et Na dans le chlorure de sodium. La cohésion de l'édifice est assurée par les attractions électrostatiques entre tous ces ions.

La structure du carbonate de calcium est exactement analogue, les ions Ca^{++} occupant la place des ions Na^+ , les ions CO_3^{--} remplaçant les ions NO^3 . Les attractions électrostatiques doivent être plus grandes dans le carbonate de calcium à cause de la charge double des ions. C'est probablement pour cette raison que le sel est moins soluble.

Langmuir a étudié un grand nombre de cas comparables au précédent dans son important Mémoire ⁽¹⁾ : *Isomorphisme, isostérisme et covalence*. L'analogie dans l'arrangement électronique permet par exemple de prévoir la similitude des couples énumérés dans le tableau VI.

TABLEAU VI.

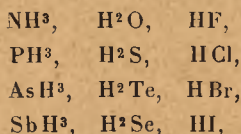
Couples dont l'analogie cristallographique peut être prévue d'après la similitude des arrangements électroniques.

$\text{NaF} - \text{MgO}$	$\text{MgF}^2 - \text{Na}^2\text{O}$
$\text{KCl} - \text{CaS}$	$\text{CaCl}^2 - \text{K}^2\text{S}$
$\text{RbBr} - \text{SrSe}$	$\text{SrBr}^2 - \text{Rb}^2\text{Se}$
$\text{CsI} - \text{BaTe}$	$\text{BaI}^2 - \text{Cs}^2\text{Te}$
$\text{KNCO} - \text{KN}^3$	
$\text{NaNO}^3 - \text{CaCO}^3$	$\text{KNO}^3 - \text{SrCO}^3$
$\text{KClO}^4 - \text{SrSO}^4$	$\text{NaHSO}^4 - \text{CaHPO}^4$ $\text{KHSO}^4 - \text{SrHPO}^4$
$\text{NaClO}^3 - \text{CaSO}^3$	$\text{KHSO}^3 - \text{SrHPO}^3$
$\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^6 - \text{Ca}^2\text{P}^2\text{O}^6$	
$\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^7 - \text{Ca}^2\text{P}^2\text{O}^7$	
$\text{RbMnO}^4 - \text{BaCrO}^4$	
$\text{MnSeO}^4, 2\text{H}^2\text{O} - \text{FeAsO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$	

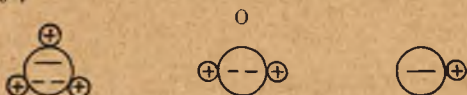
⁽¹⁾ LANGMUIR, J., *Am. Chem. Soc.*, t. 41, 1919, p. 1543.

Propriétés chimiques des hydrures de métalloïdes. — Kossel a tiré de ses schémas une explication simple des propriétés acides ou basiques des hydrures et des hydroxydes qui mérite d'être rapportée ici.

Le schéma des charges dans les hydrures :



est le suivant :



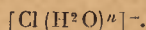
On sait que ces corps *purs* liquéfiés sont très légèrement ionisés : les chocs dus à l'agitation thermique détachent quelques ions H^+ des molécules. Le degré d'ionisation peut être déterminé par des mesures de conductibilité.

Si l'on admet que les ions H^+ sont retenus par les atomes négatifs avec une énergie d'autant plus grande que la charge de ces atomes est plus élevée et leur diamètre plus petit, on doit s'attendre à voir la dissociation électrolytique décroître de la droite vers la gauche pour les éléments d'une même ligne (augmentation de la charge de l'atome négatif) et croître du haut vers le bas pour les éléments d'une même colonne (augmentation du diamètre de l'atome négatif). C'est bien ce que l'expérience vérifie. Les conductibilités restent d'ailleurs extrêmement faibles.

Mais ce qui est beaucoup plus intéressant, c'est la façon dont ces corps se comportent lorsqu'on les mélange deux à deux. Les atomes négatifs se disputent les ions H^+ ; l'atome qui l'emporte est celui qui est le plus chargé ou a le plus petit diamètre. Nous avons déjà indiqué ce qui se passe dans la solution aqueuse d'ammoniaque; l'atome d'azote N^- à cause de sa charge triple enlève un ion H^+ à l'atome d'oxygène O^- qui n'a qu'une charge

double, et forme comme on l'a vu plus haut l'ion $[\text{NH}^+]$; les résidus des molécules d'eau dépouillées d'un ion H^+ constituent des groupes négatifs $[\text{OH}]^-$ qui donnent à la solution sa réaction alcaline. L'attraction entre $[\text{NH}^+]$ et OH^- doit donner naissance à un certain nombre de molécules $\text{NH}^+ \text{OH}^-$.

Dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, le résultat est opposé; l'atome d'oxygène O à cause de sa charge double l'emporte sur l'atome de chlore Cl . Un ion H^+ , se fixant sur la molécule neutre H_2O , donne naissance à un hydrate d'ion $[\text{H} \text{O} \text{H}^+]$ ou plus probablement $[\text{H} (\text{OH}^2)^+]$ par un processus analogue à celui qui permet la formation de l'ion $[\text{NH}^+]$ par fixation d'un ion H^+ sur la molécule neutre NH_3 . Un certain nombre d'ions Cl^- sont alors libérés. La solution présente une réaction acide. Il n'est pas impossible d'ailleurs que l'ion Cl^- forme aussi des hydrates en s'associant des molécules d'eau dont les atomes d'hydrogène positifs H se tournent vers l'atome Cl selon la formule



Ainsi les dérivés hydrogénés qui sont de part et d'autre de l'eau ont des fonctions chimiques opposées (basique ou acide) parce que l'un (NH_3) renferme un atome négatif N plus chargé, l'autre (HCl) un atome négatif Cl moins chargé que l'atome d'oxygène O de l'eau.

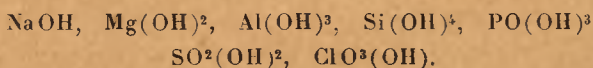
L'influence des charges n'est pas seule à envisager; il faut encore tenir compte des diamètres des atomes négatifs. Citons par exemple les trois remarques suivantes :

1° L'atome F de l'acide fluorhydrique cède moins facilement son noyau H^+ que ne le fait l'atome Cl de l'acide chlorhydrique parce que le premier atome a un diamètre plus petit que le dernier : l'acide fluorhydrique sera donc un acide moins dissocié, ou ce qui revient au même, un acide moins fort que l'acide chlorhydrique.

2^o H^2S donne une solution aqueuse à réaction acide parce que les ions $\overset{+}{H}$ sont retenus moins énergiquement par l'atome de soufre $\overline{S}$ que par l'atome d'oxygène $\overline{O}$ d'un diamètre plus petit.

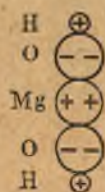
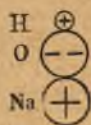
3^o L'atome de phosphore $\overline{P}$ d'un diamètre supérieur à celui de l'atome d'azote $\overline{N}$ attire moins énergiquement les ions H que ne le fait ce dernier. Il se formera donc beaucoup moins d'ions $[PH]^+$ dans la solution aqueuse de PH^3 que d'ions $[NH]^+$ dans la solution aqueuse de NH^3 . Corrélativement, il y aura beaucoup moins d'ions $(OH)^-$ libérés, d'où un affaiblissement considérable du caractère basique de la solution.

Explication des fonctions acides et basiques des hydroxydes. — Une autre application intéressante des schémas simplifiés de Kossel demandant un examen plus complet des conditions dans lesquelles s'exercent les actions électrostatiques entre atomes chargés est celle qu'il a faite pour expliquer les variations progressives des propriétés chimiques des hydroxydes dérivés des éléments d'une même période, par exemple



Le schéma des charges dans ces différents corps est donné ci-contre (p. 257).

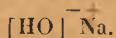
Chacun de ces hydroxydes, en solution, peut être dissocié électrolytiquement sous l'action des chocs dus à l'agitation thermique. La rupture de la molécule peut se produire en deux endroits différents, soit entre l'atome central positif et l'atome d'oxygène, ce qui donne lieu à la production d'ions OH , soit entre l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène d'un groupe hydroxyle, ce qui libère des ions $\overset{+}{H}$. Les deux sortes de rupture se produisent côte à côte dans la même solution; *mais leur fréquence relative varie d'un hydroxyde à l'autre.* Toute rupture suppose en effet un certain travail effectué contre les forces d'attraction entre les atomes chargés; elle ne peut être produite que par un choc qui apporte une énergie au moins égale à ce travail. Les chocs capables



d'effectuer une rupture seront d'autant plus nombreux, la proportion des fragments dissociés rapportée au nombre total des molécules présentes sera d'autant plus grande, que le travail de séparation est plus faible.

La solution sera acide ou basique selon que la rupture la plus fréquente aura lieu entre oxygène et hydrogène, ou entre métal et oxhydyle.

Considérons d'abord le premier terme Na OH . La distance entre les charges électriques du métal et de l'oxygène (supposées placées au centre des atomes) est égale à la somme des rayons des deux ions Na^+ et O^- ; tandis que la charge de l'hydrogène n'est séparée de celle de l'oxygène que par une distance égale au rayon de l'ion O^- , la dimension du noyau H est en effet négligeable (voir plus haut). L'oxygène retiendra donc plus solidement l'hydrogène que le sodium et la rupture $\text{Na} | \text{OH}$ sera de beaucoup la plus fréquente : *la soude est une base forte*. On peut jusqu'à un certain point considérer la soude comme un complexe dont l'hydrogène serait le noyau et la représenter par le schéma



Passons maintenant à la magnésie Mg (OH)^2 . La charge positive du métal étant double, l'oxygène négatif sera maintenu par une force plus grande. La rupture de la liaison métal-oxygène sera donc moins fréquente que dans le cas de la soude.

L'oxygène et l'hydrogène s'attireront avec la même force que précédemment, puisque leurs charges sont restées les mêmes. Mais il importe de remarquer que l'atome d'hydrogène n'est pas seulement sous la dépendance de l'atome d'oxygène en contact immédiat avec lui; pour définir la solidité de sa liaison, il faut faire intervenir encore l'action de tous les autres atomes de la molécule, au premier chef l'action répulsive de l'atome positif du métal. Cette action répulsive s'est accrue en passant de Na OH à Mg (OH)^2 puisque la charge du métal a doublé. La rupture O H est donc devenue plus facile.

Les deux effets produits par l'accroissement de la charge du métal, renforcement de la liaison métal-oxygène, affaiblissement

de la liaison oxygène-hydrogène, concordent pour faire de la magnésie une base beaucoup plus faible que la soude.

Les mêmes considérations s'appliquent aux termes suivants. L'accroissement progressif de la charge de l'atome central a comme double effet de diminuer la fréquence des ruptures atome central oxygène et d'augmenter celle des ruptures oxygène-hydrogène; c'est-à-dire d'affaiblir le caractère basique de la molécule et d'exalter son caractère acide.

Pour le troisième terme $\text{Al}(\text{OH})^3$, les deux sortes de ruptures se font à peu près avec la même facilité, ce qui explique le caractère amphotère de cet hydroxyde capable de fonctionner tantôt comme base, tantôt comme acide.

A partir du quatrième terme $\text{Si}(\text{OH})^4$, les ions H^+ sont produits en plus grande abondance que les ions OH; la molécule est acide. Le caractère acide s'accroît dans les termes suivants; il est maximum dans le dernier $\text{ClO}^3(\text{OH})$.

QUATRIÈME PARTIE.

L'affinité chimique calculée à partir des actions électrostatiques entre atomes chargés.

Si les théories développées dans les pages précédentes qui font dépendre les phénomènes chimiques des seules actions électriques entre les charges des atomes sont exactes, il doit être possible, en appliquant les lois de l'électrostatique (ou de l'électrodynamique), de calculer la valeur des forces dites d'*affinité chimique* qui sollicitent les atomes les uns vers les autres et décident du cours des réactions.

Malheureusement nos connaissances sur l'arrangement électronique intra-atomique, empruntées surtout à l'étude des spectres de rayons X, sont encore trop fragmentaires pour que le calcul puisse être abordé d'emblée.

Born et Landé ⁽¹⁾ ont eu l'idée de déduire les lois des attrac-

⁽¹⁾ BORN et LANDÉ, *Ber. d. d. Phys. Ges.*, 1918, p. 210; BORN, *ibid.*, 1919, p. 533.

tions ou répulsions entre atomes que nous sommes momentanément encore incapables d'obtenir par le calcul seul, de l'étude des propriétés élastiques des cristaux. Ils se sont plus particulièrement adressés aux halogénures alcalins dont la structure relativement simple a été rappelée plus haut : réseaux d'ions des deux signes, par exemple Na^+ et Cl^- distribués selon une sorte d'échiquier à trois dimensions.

L'hypothèse fondamentale est d'attribuer à une même cause la cohésion qui maintient les ions Na^+ et Cl^- dans le cristal de sel gemme et l'affinité qui les associe en molécules NaCl dans le corps à l'état de vapeur ; l'une et l'autre n'étant que la résultante des attractions (ou répulsions) électriques qui s'exercent entre les charges des ions.

Le premier problème qui se présente est de déterminer l'énergie de formation du cristal à partir des ions supposés très éloignés les uns des autres. Madelung ⁽¹⁾ l'a résolu en admettant que les ions s'attirent ou se repoussent proportionnellement à leur charge totale e , inversement au carré de leur distance. Il a trouvé que le travail des forces qui s'exercent entre N ions positifs et N ions négatifs qui se rapprochent jusqu'à réaliser l'édifice du type NaCl de Bragg où deux ions voisins sont séparés par la distance minima r est égal à

$$N \cdot 1.74 \frac{e^2}{r} \text{ ergs.}$$

Mais Born fait remarquer que l'application de la loi de Coulomb ne doit être acceptée que comme première approximation. Puisque les ions ne se rapprochent pas indéfiniment, il faut bien admettre qu'aux petites distances une force répulsive les maintient écartés, à moins de les assimiler à des sphères rigides impénétrables, hypothèse incompatible avec l'existence de la compressibilité du cristal.

L'existence de forces répulsives entre ions de signes contraires tels que Na^+ et Cl^- peut d'ailleurs se concevoir sans faire intervenir de forces autres que les actions électrostatiques à condition de

(1) MADELUNG, *Phys. Ztsch.*, t. 19, 1918, p. 524.

tenir compte de l'arrangement des grains d'électricité à l'intérieur des ions.

A grande distance cet arrangement n'intervient pas, les forces sont déterminées par la charge totale des ions. Mais lorsque l'intervalle entre les ions est comparable aux distances qui séparent les grains d'électricité à l'intérieur de chacun d'eux, la considération d'une action globale des deux ions est insuffisante, il faut envisager l'action individuelle de la charge $+11e$ du noyau et de chacun des $(2+8)$ électrons de l'ion Na sur la charge $+17e$ du noyau et les $(2+8+8)$ électrons de l'ion Cl. Il n'est pas difficile de concevoir des modes d'arrangement où la résultante de toutes les actions soit répulsive aux petites distances.

Sans faire aucune hypothèse spéciale, Born propose d'ajouter à l'expression du potentiel électrostatique calculé par Madelung un terme correctif en $\frac{1}{r^n}$ correspondant à une répulsion qui décroît d'autant plus vite avec la distance que n est plus grand. Il pose alors

$$U = N \left[\frac{a}{r} - \frac{b}{r^n} \right] \quad (a = 1,74 e^2),$$

b et n sont deux inconnues.

On peut éliminer b en remarquant que, dans l'état d'équilibre (en l'absence de forces extérieures), l'énergie U est maxima, ce qui s'exprime par la condition $\frac{\partial U}{\partial r} = 0$ de laquelle on tire $b = \frac{a r^{n-1}}{n}$. On a ainsi

$$U = \frac{Na}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right),$$

r , distance minima de deux ions voisins, peut se déduire du poids moléculaire et de la densité du cristal : le cube d'arête r a ses sommets occupés par 4 ions Na^+ et 4 ions Cl^- ; mais comme chacun de ceux-ci appartient à 8 cubes à la fois, il ne correspond qu'une demi-molécule NaCl au volume r^3 ; la masse du cube peut alors s'écrire

$$\rho r^3 \quad \text{ou} \quad \frac{\mu}{2N},$$

ρ étant la densité du sel, μ son poids moléculaire, N la constante d'Avogadro ($N = 6,06 \times 10^{23}$).

De là, on tire

$$r = \sqrt[3]{\frac{\mu}{2N\varepsilon}}$$

Détermination de l'exposant n par la mesure du coefficient de compressibilité du cristal. — Born et Landé ont montré qu'on peut déduire l'exposant n de la mesure du coefficient de compressibilité du cristal $k = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dp}$. Il suffit de remarquer que le travail dépensé pour comprimer le cristal se retrouve sous forme d'énergie potentielle électrostatique correspondant à la diminution de la distance r des ions Na^+ et Cl^- .

Le travail de compression s'exprime au moyen du coefficient k , la variation d'énergie potentielle se déduit de l'expression admise pour U. En égalant les deux valeurs, on obtient sans peine ⁽¹⁾ la relation

$$k = \frac{18r^4}{(n-1)a}$$

Le coefficient de compressibilité k de chacun des halogénures alcalins ayant été déterminé par des mesures directes, la formule précédente fournit les valeurs correspondantes de n . Ces valeurs varient un peu d'un sel à l'autre, mais oscillent autour de 9. Si l'on calcule le coefficient de compressibilité avec cette valeur $n = 9$:

$$k = \frac{9r^4}{4a} \quad (n=9),$$

on trouve les résultats suivants ⁽²⁾ :

	$10^{12} k$	
	calculé.	mesuré.
Na Cl.....	3,54	4,1
Na Br.....	4,86	5,1
Na I.....	6,44	6,9
K Cl.....	5,53	5,0
K Br.....	6,82	6,2
KI.....	8,96	8,6

⁽¹⁾ BORN et LANDÉ, *Ber. d. d. Phys. Ges.*, 1918, p. 212.

⁽²⁾ BORN, *Ber. d. d. Phys. Ges.*, 1919, p. 537.

Ainsi, on doit admettre comme une conséquence de l'expérience que les ions des métaux alcalins et des halogènes, tels que Na^+ et Cl^- , qui s'attirent suivant la loi de Coulomb quand ils sont suffisamment éloignés, se repoussent avec une force sensiblement proportionnelle à l'inverse de la 9^e puissance de leur distance quand ils sont très près l'un de l'autre.

Signification théorique de l'égalité $n = 9$. — On peut imaginer à priori différents types d'arrangement électroniques à l'intérieur des ions Na^+ et Cl^- et calculer dans chaque cas les premiers termes du potentiel $N \left(\frac{a}{r} - \frac{b}{r^9} \right)$. L'exposant n que l'on trouve est généralement inférieur à 9. Il y a pourtant un cas qui donne précisément $n = 9$; c'est celui de deux ions de mêmes dimensions dans lesquels la répartition des électrons a une *symétrie cubique*.

On voit que l'étude expérimentale de l'élasticité des cristaux apporte un appui sérieux à l'hypothèse de l'*atome cubique* dont il a été question dans un paragraphe précédent.

Chaleur de formation des halogénures alcalins. — Tous les termes qui entrent dans l'expression du potentiel U du réseau cristallin sont maintenant connus. En faisant $n = 9$, on trouve ⁽¹⁾:

$$U = \frac{8}{9} \frac{\text{Na}}{r} \text{ ergs} \quad \text{ou} \quad U = \frac{8}{9} \frac{\text{Na}}{r} 2.39 \times 10^{-11} \text{ calories,}$$

$$U = 545 \left(\frac{\rho}{\mu_+ + \mu_-} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ calories}$$

(ρ = densités du cristal; μ_+ et μ_- poids atomiques des deux ions).

Cette formule permet de calculer la quantité de chaleur (en grandes calories) dégagée pendant la formation d'une molécule-gramme de sel cristallisé aux dépens de ses ions. Les résultats qui

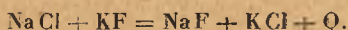
(1) FAJANS, *Ber. d. d. Phys. Ges.*, 1919, p. 541.

figurent dans le tableau suivant ont été calculés avec une formule un peu améliorée par Fajans ⁽¹⁾ pour tenir compte de termes négligés ici. :

	F.	Cl.	Br.	I.
Na	210,4	170,0	159,7	146,7
K	192,2	159,0	150,6	139,1
⁺ Rb		154,6	146,5	135,8

Chaleurs de formation des halogénures
alcalins à partir des ions ⁽¹⁾

On peut déduire de ces nombres certaines chaleurs de réaction, par exemple celles qui correspondent à une double décomposition entre halogénures alcalins telle que



Pour réaliser la transformation, on peut par exemple dissocier complètement en leurs ions les deux sels primitifs, puis réunir ensuite ces ions de façon à former les sels nouveaux; l'énergie dégagée est alors

$$Q = -U_{\text{Na Cl}} - U_{\text{KF}} + N_{\text{Na F}} + U_{\text{K Cl}}.$$

La valeur de Q peut être trouvée expérimentalement par l'intermédiaire des chaleurs de dissolution des sels. Si les dilutions sont assez grandes pour que l'ionisation soit complète, on arrive au même état final en dissolvant le couple Na Cl + KF ou le couple Na F + K Cl. De sorte que l'on a, les D désignant les chaleurs de dissolution,

$$Q = D_{\text{Na Cl}} + D_{\text{KF}} - D_{\text{Na F}} - D_{\text{K Cl}}.$$

Voici deux exemples de ces calculs :

	Q	
	calculé.	mesuré.
Na Cl + KF = Na F + K Cl +	7,2	7,1
Na Br + K Cl = Na Cl + K Br	1,9	1,3

La concordance n'est pas toujours aussi bonne, mais il ne faut pas s'en étonner; les valeurs théoriques étant obtenues par diffé-

(1) FAJANS, *Ztsch. f. Phys.*, II, p. 326.

rence entre des nombres environ cent fois plus grands ne peuvent en effet être très précises.

Chaleur d'hydratation des ions. — Les quantités de chaleur U_{NaCl} et D_{NaCl} se rapportent à des phénomènes en quelque sorte opposés; U_{NaCl} représente la chaleur de formation du cristal à partir des ions écartés *dans le vide*; D_{NaCl} est la chaleur de dissociation complète du cristal en ions dans l'eau. On peut dire avec Fajans que la somme $U_{\text{NaCl}} + D_{\text{NaCl}}$ représente la *chaleur d'hydratation* des ions. Si l'on représente par W_{Na}^+ et W_{Cl}^- la chaleur d'hydratation de chacun des ions, on pourra écrire

$$W_{\text{Na}}^+ + W_{\text{Cl}}^- = U_{\text{NaCl}} + D_{\text{NaCl}} = 170 - 1,5 = 168,5 \text{ calories.}$$

Le même calcul appliqué au fluorure de sodium donne

$$W_{\text{Na}}^+ + W_{\text{F}}^- = U_{\text{NaF}} + D_{\text{NaF}} = 210,4 - 0,6 = 209,8 \text{ calories.}$$

En retranchant membre à membre on obtient la différence des chaleurs d'hydratation des deux ions halogènes :

$$W_{\text{F}}^- - W_{\text{Cl}}^- = 41,3 \text{ calories.}$$

La même différence peut être calculée à partir d'un autre couple de sels. Si les valeurs de U et des D sont correctes, on doit chaque fois trouver le même résultat.

Le tableau suivant, emprunté à Fajans ⁽¹⁾ donne les sommes $U + D$ pour les différents halogénures alcalins ($U_{\text{KCl}} + D_{\text{KCl}}$ par exemple est au point de rencontre de la ligne K et de la colonne Cl) et permet de se rendre compte de la concordance obtenue dans le calcul des différences des chaleurs d'hydratation :

	F.	$W_{\text{F}}^- - W_{\text{Cl}}^-$	Cl.	$W_{\text{Cl}}^- - W_{\text{Br}}^-$	Br.	$W_{\text{Br}}^- - W_{\text{I}}^-$	I.
Na.....	209,8	41,3	168,5	9,0	159,5	11,6	147,9
$W_{\text{Na}}^+ - W_{\text{K}}^+$	14,0	—	13,9	—	14,2	—	13,1
K.....	195,8	41,2	154,6	9,3	145,3	11,3	134,1
$W_{\text{K}}^+ - W_{\text{Rb}}^+$	—	—	4,8	—	—	—	—
Rb.....	—	—	149,8	—	—	—	—

Chaleur d'hydratation des ions en grandes calories.

(1) FAJANS, *Ztsch. f. Phys.*, t. 2, p. 327.

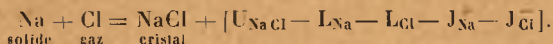
Les résultats précédents ne permettent pas d'atteindre les chaleurs de réactions qui intéresseraient le plus les chimistes : chaleur de formation du sel aux dépens du métal et de l'halogène pris dans un état physique déterminé. Pour former par exemple le sel gemme à partir du sodium solide et du chlore gazeux, nous pouvons imaginer la suite des opérations suivantes :

1^o Vaporisation du métal et ionisation des atomes Na de la vapeur ;

2^o Dissociation des molécules Cl² du chlore gazeux en atomes Cl et ionisation de ces atomes ;

3^o Réunion des ions Na⁺ et Cl⁻.

Si nous représentons par L_{Na} et L_{Cl} les chaleurs latentes de vaporisation du sodium et de dissociation du chlore, par J_{Na}⁺ et J_{Cl}⁻ les chaleurs d'ionisation des atomes des deux corps, nous aurons finalement l'expression suivante de la chaleur de réaction :



Les chaleurs latentes L sont connues. Il ne nous manque que les chaleurs d'ionisation pour achever le calcul.

Les chaleurs d'ionisation des atomes alcalins ont pu être déduites avec une très grande précision de mesures spectroscopiques par application de la théorie des quanta. Un travail récent ⁽¹⁾ permet d'espérer qu'on aura bientôt par une voie analogue l'énergie d'ionisation des atomes halogènes.

Énergie d'ionisation des atomes des métaux alcalins. — Le spectre d'absorption de la vapeur d'un métal alcalin se compose d'une série de raies dont les fréquences suivent une loi régulière de la forme

$$\nu = \nu_{\infty} - f(n);$$

n est le rang de la raie, f(n) une fonction qui tend vers zéro

(1) J. FRANCK, *Ueber eine optische Messung der Elektronenaffinität* (Ztsch. f. Phys., V. 1921, p. 428).

quand n s'accroît; les raies sont de plus en plus serrées à mesure que leur numéro d'ordre (et leur fréquence) augmente; elles s'accumulent en grand nombre dans l'ultraviolet au voisinage d'une limite de fréquence ν_∞ (tête de la série). A partir de cette limite commence brusquement une bande d'absorption qui s'étend du côté des courtes longueurs d'ondes.

C'est l'électron périphérique unique de l'atome qui est responsable de cette absorption. Cet électron, d'après Bohr, est astreint à se mouvoir sur certaines trajectoires définies auxquelles correspondent les énergies atomiques croissantes $W_0, W_1, \dots, W_i, \dots$. Le passage de la trajectoire zéro à la trajectoire i exige une certaine énergie $W_i - W_0$ que l'électron emprunte à la *radiation lumineuse* dont la fréquence ν est déterminée par la relation des quanta

$$h\nu = W_i - W_0 \quad [h = 6.6 \cdot 10^{-27} \text{ ergs-sec}].$$

Les raies successives correspondent aux différentes valeurs de W_i .

A partir de la fréquence ν_∞ (tête de la série) l'électron est complètement arraché et expulsé hors du domaine de l'atome (effet photo-électrique); la fréquence ν_∞ est la fréquence minima nécessaire pour ioniser l'atome. L'énergie d'ionisation E est fournie par la relation

$$h\nu_\infty = E \quad (\text{en ergs pour un atome}).$$

En multipliant par le nombre d'Avogadro N et par $2,39 \cdot 10^{-11}$ (équivalent calorifique de l'erg), on trouve la chaleur d'ionisation d'un atome-gramme en grandes calories.

Le tableau suivant ⁽¹⁾ donne les fréquences ν_∞ (plus exactement les quotients de ces fréquences par la vitesse c de la lumière) et les chaleurs d'ionisation correspondantes J_{Me}^+ pour chacun des métaux alcalins :

	$\frac{\nu_\infty}{c}$	J_{Me}^+
Li.....	43 484	123,0
Na.....	41 445	117,0
K.....	35 006	99,0
Rb.....	33 685	95,1
Cs.....	31 407	88,6

(1) BORN, *Ber. d. d. Phys. Ges.*, 1919, p. 22.

Affinité des atomes halogènes pour les électrons. — Le processus d'ionisation des atomes halogènes (introduction d'un électron étranger dans la couche externe à 7 électrons) est tout différent de celui qui conduit à l'ionisation des atomes alcalins (arrachement de l'unique électron périphérique), et les phénomènes optiques qui l'accompagnent sont encore mal connus. D'après Franck (1), certaines particularités du spectre d'émission de la vapeur d'iode pourraient s'interpréter comme une conséquence de la fixation d'un électron sur l'atome halogène, et conduire par application de la règle des quanta à une mesure de l'énergie d'ionisation. Mais cette manière de voir demande confirmation.

Actuellement, pour obtenir l'énergie d'ionisation des halogènes, par exemple du chlore, il faut recourir à la formule écrite plus haut :

$$\begin{array}{c} \text{Na} + \text{Cl} = \text{Na Cl} + Q, \\ \text{solide} \quad \text{gaz} \quad \text{cristal} \\ Q = U_{\text{Na Cl}} - L_{\text{Na}} - L_{\text{Cl}} - J_{\text{Na}} - J_{\text{Cl}}^+ \end{array}$$

où l'on introduit la valeur expérimentale de Q . On aura un contrôle de la méthode en répétant le calcul sur les divers chlorures. On devra toujours retrouver les mêmes valeurs. C'est bien en effet ce qui a lieu.

Le résultat auquel on arrive (2) ainsi est particulièrement remarquable. La fixation d'un électron sur l'atome d'halogène correspond à la *production d'une certaine quantité d'énergie positive* :

$$\text{Cl} = \bar{\text{Cl}} + 119 \text{ calories}, \quad \text{Br} = \bar{\text{Br}} + 84 \text{ calories}, \quad \text{I} = \bar{\text{I}} + 77 \text{ calories}.$$

L'ion halogène aurait donc une stabilité plus grande que l'atome neutre correspondant et l'on serait en droit de parler d'une véritable affinité de l'atome halogène pour l'électron.

Des calculs analogues (3) conduits à partir des cristaux de

(1) FRANCK, *Ztsch. f. Phys.*, t. V, 1921, p. 428.

(2) BORN, *Ber. d. d. Phys. Ges.*, 1919, p. 683. Voir aussi FAJANS, *ibid.*, p. 714 et 723.

(3) BORN et ELISABETH BORNEMANN, *Ztsch. f. Phys.*, t. I, 1921, p. 250. — BORN et GERLACH, *Ztsch. f. Phys.*, t. I, 1921, p. 423.

blende ZnS , de galène PbS ont montré que les atomes de soufre ont aussi une affinité pour les électrons; la fixation de deux électrons conduirait à un dégagement de chaleur de 45 calories par atome-gramme :

$$\text{S} = \text{S} + 45 \text{ calories.}$$

Il serait excessif de considérer comme définitifs les calculs développés dans les pages précédentes. On doit plutôt les considérer comme de premiers tâtonnements encore très imparfaits qui demanderont certainement des retouches importantes sur beaucoup de points. Pourtant les résultats obtenus sont déjà suffisamment cohérents pour affermir notre confiance dans la théorie électronique de la matière.

Il nous a fallu pour mener à bien ces calculs faire appel encore à de nombreuses données empiriques. Mais on peut espérer que les efforts combinés des spectroscopistes des rayons X et des théoriciens de l'école de Bohr nous donneront dans un avenir pas trop éloigné l'exacte répartition et les lois des mouvements des grains d'électricité à l'intérieur des atomes, et qu'on pourra, partant de ces données, calculer la valeur des forces d'affinité qui nous permettront de prévoir le cours des réactions chimiques.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. CH. MAUGUIN.

M. H.-E. ARMSTRONG. — La Conférence doit des remerciements spéciaux à M. Mauguin pour son exposé des plus utiles.

Il est visible qu'il a étudié la littérature du sujet avec grand soin; son exposé est conçu dans des termes aussi clairs qu'heureux et si Berzélius avait pu l'entendre, il s'en serait réjoui sans nul doute.

Je voudrais exprimer l'espoir que M. Mauguin donne comme préface à son rapport un rappel de la théorie électrochimique de Berzélius car la génération contemporaine n'est guère au fait du fondement donné à la chimie par ce pionnier fameux, ni de la mesure dans laquelle il a su anticiper largement les théories modernes.

L'hypothèse électrochimique de la valence était évidemment dans son enfance et notre position n'est plus la même, maintenant que depuis, 50 à 60 ans, la chimie organique structurale a commencé à prendre son essor.

Le sujet a été discuté d'un seul point de vue et il y a beaucoup de directions dans lesquelles les conséquences de l'hypothèse devraient être envisagées. On y trouverait de nombreuses anomalies, car, par exemple pour prendre des cas simples :

Comment expliquer la différence entre l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium? le premier n'est pas conducteur, le second électrolyte; ils seraient représentés comme semblables dans la constitution électrolytique.

Pourquoi le chlorure de lithium serait-il électrolyte tandis que les chlorures de bore, de glucinium, de carbone ne le sont pas?

Pourquoi le chlorure stanneux conduit-il et le sel stannique pas?

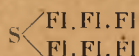
Pourquoi le tétrachlorure de carbone est-il si stable en présence de l'eau tandis que celui de silicium est aisément déposé par elle?

Pourquoi des chlorures conducteurs et des oxydes non conducteurs?

La grande difficulté est de comprendre pourquoi la valence varie d'une manière si mystérieuse.

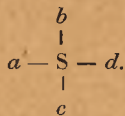
La vieille querelle entre l'école de Frankland et celle de Kékulé n'est pas encore jugée.

M. Mauguin a représenté le soufre dans l'hexafluorure comme hexavalent, mais nous ne connaissons pas la constitution de ce composé et ce peut être un système à chaîne fermée où le soufre et le fluor seraient tous deux bivalents



Pourquoi si le soufre est hexavalent se combine-t-il avec deux atomes d'hydrogène ?

La seule preuve que le soufre peut fonctionner comme tétravalent a été donnée par Sir William Pope quand il a préparé des composés actifs de la forme



L'anhydride sulfureux et l'anhydride sulfurique sont souvent représentés par des formules fermées



Aujourd'hui nous ne connaissons même pas la constitution de l'acide sulfurique malgré qu'il soit fabriqué en quantité plus grande que presque tout autre composé. Il faut employer maintenant des méthodes directes comme celle de Sir Bragg pour résoudre ces problèmes.

M. MAUGUIN. — La théorie de Langmuir explique de façon satisfaisante la différence de conductivité de l'acide chlorhydrique et du chlorure de sodium puisqu'elle admet dans le premier l'existence d'une liaison de covalence entre le chlore et l'hydrogène tandis qu'elle ne prévoit dans le second qu'une simple attraction électrostatique. On pourrait expliquer le caractère de non-électrolytes des chlorures de carbone, de glucinium et de bore par la

petitesse du volume des noyaux positifs $\overset{+}{C}$, $\overset{++}{Cl}$, $\overset{+++}{B}$ qui doivent attirer énergiquement les atomes $\overset{-}{Cl}$.

La différence d'action de l'eau sur $\overset{-}{C}Cl^+$ et $\overset{-}{Si}Cl^+$ peut s'expliquer de même par la différence des volumes des noyaux $\overset{+}{C}$ et $\overset{+}{Si}$, le noyau $\overset{+}{C}$ plus petit attirant plus fortement les atomes halogènes.

Il est difficile de prévoir ce qui doit se passer dans le cas des molécules, $\overset{-}{Sn}Cl^2$ et $\overset{-}{Sn}Cl^+$ où interviennent des changements de valence sur lesquels la théorie ne nous fournit aucun renseignement.

Il me semble peu probable que l'hexafluorure de soufre ait une structure cyclique du type envisagé par M. Armstrong. La grande volatilité et l'inertie chimique remarquable de ce corps indiquent que ses molécules doivent être environnées d'un champ extrêmement faible. Ceci s'expliquera mieux en admettant une constitution très symétrique, les six atomes $\overset{-}{F}$ étant par exemple aux sommets d'un octaèdre régulier dont l'atome $\overset{+++}{S}$ occupe le centre.

La théorie électronique fournit une explication très simple de la différence des valences du soufre dans H^2S et SF_6 . Placé au sixième rang dans la deuxième période du tableau de Mendelejeff, le soufre peut, selon les circonstances, perdre ses six électrons périphériques et revenir au type néon ou bien fixer deux électrons supplémentaires et passer au type argon.

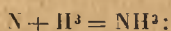
Il cédera par exemple ses six électrons à six atomes de fluor $\overset{+++}{S}$ ou à trois atomes d'oxygène et l'atome $\overset{+++}{S}$ porteur de la charge $+6e$ se combinera par attraction électrostatique aux six atomes $\overset{-}{F}$ ou aux trois atomes $\overset{-}{O}$ chargés négativement donnant les molécules neutres SF_6 ou SO_3 .

Au contraire, il peut emprunter deux électrons à deux atomes d'hydrogène et porteur cette fois de la charge négative $-2e$, l'atome $\overset{-}{S}$ fixera les noyaux $\overset{+}{H}$ pour former la molécule neutre H^2S .

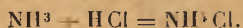
Nous voyons se manifester ici deux types de valence : valence positive, aptitude à perdre des électrons, valence négative, aptitude à fixer des électrons; ces valences ayant ici respectivement 6 et 2 pour valeurs maxima.

Quand je parle de valence maxima, j'applique cette expres-

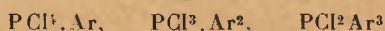
soin aux combinaisons des *éléments pris à l'état libre*



une combinaison ou un atome saturé à l'égard d'atomes libres peut encore fixer des éléments qui leur sont offerts à l'état d'ion ou d'atomes combinés



M. F. SWARTS. — La théorie de Langmuir me paraît supérieure à celle de Kossel. Comment par exemple à la lumière de la théorie de Kossel expliquer les différences des composés à différents degrés de saturation tels que PCl^3 ou PCl^5 ? Dans la formation de PCl^5 , l'atome de P abandonne 5 électrons; pour PCl^3 nous sommes presque forcés d'admettre qu'il prend des électrons au chlore et qu'il est analogue à NH^3 . En effet, entre PCl^3 et PH^3 , il y a une série de termes intermédiaires représentés par des dérivés alkylés. Mais il me paraît impossible d'admettre que les cinq atomes Cl de PCl^5 aient des propriétés différentes des trois atomes Cl de PCl^3 , car, sous l'action de l'eau, ils se comportent au fond de la même manière. De même dans les dérivés pentavalents de P, nous connaissons des corps tels que



qui vis-à-vis de l'eau se comportent exactement comme PCl^5 .

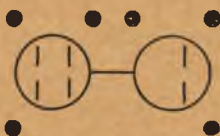
Si, dans le trichlorure de biphénylphosphine, 5 électrons ont été empruntés à l'atome de P, dans la triphénylphosphine, ce sera le contraire. Cependant les radicaux Ar n'ont pas changé de fonction quand on passe de la série des composés trivalents à celle du type pentavalent.

La théorie de Langmuir permet beaucoup mieux l'explication des groupements. Pour Kossel, NH^4 ne peut exister qu'à l'état d'ion. Mais récemment Schlubach aurait isolé NH^4 lui-même; de même que, quelques mois auparavant, il obtenait $(\text{CH}^3)^4\text{N}$. Selon lui, si Moissan et Ruff n'ont pas réussi par électrolyse, c'est qu'ils ont employé des courants trop forts; sous réserve de confirmation, on peut donc supposer que NH^4 existe contrairement aux prévisions de Kossel.

Sa théorie n'explique que la constitution de molécules hétéropolaires, mais les combinaisons homéopolaires de la chimie organique nous intéressent tout autant. Prenons un exemple : Quand deux molécules de méthane se réunissent et qu'on supprime 2 H,



il y aura deux noyaux négatifs, mais comment tiendront-ils l'un à l'autre ? On pourra peut être admettre que le deuxième ait cédé un électron au premier :



mais cette constitution correspondrait-elle à la solidité réelle de l'éthane.

Ces difficultés disparaissent quand nous adoptons l'octet de Langmuir qui n'est pas autre chose que le symbole de la mise en commun de deux électrons dans la réalisation de ce que nous appelons une valence. Je crois bien que ce sont Ramsay et Stark qui ont les premiers interprété les liaisons valentiellles par des liaisons biélectroniques.

Quant à l'explication des fonctions, par le schéma de Kossel, à savoir que Na OH est une base puissante parce que la rupture due à l'agitation thermique se fait de préférence entre O et Na qu'entre H et O à cause des différences de distance, elle me paraît très sujette à caution.

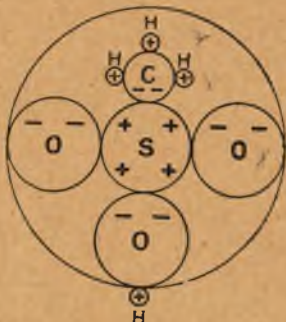
Kossel déduit de sa théorie que $Mg(OH)^2$ est une base assez faible. Je n'en suis pas convaincu, mais ce qui est certain c'est que $Ca(OH)^2$ et $Ba(OH)^2$ sont deux bases très fortes; d'après la théorie de Kossel, elles devraient être des bases plus faibles que NaOH, ce qui n'est pas.

De même pour la fonction acide, Kossel admet que, dans la molécule H^2SO^4 , l'ionisation de l'atome H est due à la répulsion des charges venant de S; mais il néglige l'attraction des charges

de l'oxygène pourtant plus proches



Si ce schéma était exact, en enlevant un atome O, la molécule H^2SO^3 engendrée devrait être un acide plus fort; on sait que le contraire est vrai; on peut objecter que dans H^2SO^3 il n'y a que quatre charges positives sur S et que ce fait diminue la répulsion de l'ion d'hydrogène, mais la diminution de répulsion ne saurait expliquer l'énorme différence entre les fonctions acides de H^2SO^3 et H^2SO^4 . D'autre part, si l'argument avait la valeur qu'on lui prête, les acides sulfoniques, qui, dans le schéma de Kossel, doivent s'écrire :



seraient des acides aussi faibles que H^2SO^3 ; ce sont cependant des acides plus forts que H^2SO^4 .

La théorie de Kossel ne rend aucun compte du retentissement qu'exerce sur une fonction la présence dans un groupement contigu d'éléments à activité chimique prononcée. C'est le cas par exemple dans les acides organiques substitués, par exemple $\text{ICH}^2.\text{COOH}$ et $\text{FICH}^2.\text{COOH}$. Le deuxième a une constante de dissociation quatre fois plus grande que le premier et les actions de voisinage de la chimie organique doivent être dues à des champs extérieurs et peut-être à des champs magnétiques.

On objectera peut-être que ces champs magnétiques sont peu intenses; je n'en suis pas certain. Les champs électrostatiques internes, les seuls que Kossel considère, ne sont d'ailleurs à mon avis que les seuls dont il ait lieu de tenir compte : les charges atomiques exercent également des actions électrostatiques extérieures au groupement dont ils font immédiatement partie et ces actions peuvent affecter l'aptitude, la mobilité des éléments voisins.

La chaleur d'ionisation d'un atome-gramme de Cl calculée d'après Born (119^{cal}) est à peu de chose près la chaleur de dissociation de la molécule de Cl récemment déterminée par Pier (—113^{cal}). Dans la conception de l'octet, la demi-chaleur de formation du chlore doit être sensiblement égale, au signe près, à la chaleur d'ionisation d'un atome; en effet, la dissociation d'une molécule de chlore consiste dans la théorie de l'octet, dans l'arrachement à chacun des octets de l'électron mis en commun pour compléter l'enveloppe à 8 électrons. Le travail absorbé doit être sensiblement égal à la moitié de celui qu'il faut faire pour enlever 2 électrons à deux octets indépendants, c'est-à-dire pour transformer 2 ions de chlore en 2 atomes. La concordance observée est assez curieuse.

M. Perrin nous a signalé la suggestion faite par son fils, que dans l'anneau benzénique, les liaisons seraient réalisées par trois électrons; cette formule du benzène, traduction dans la théorie électronique de la formule de Thiele, a été proposée il y a déjà assez longtemps par Stark.

M. URBAIN. — Il m'a semblé que les théories de Lewis, de Langmuir et de Kossel ont quelque peu déçu certains chimistes.

Mais que pouvaient faire les chercheurs? sinon transcrire dans un langage nouveau les théories qui existent dans la chimie et qui assurent ainsi un puissant appui aux théories nouvelles. Mais de ce point de vue, M. Armstrong a eu raison de rappeler le souvenir de Berzélius auquel on doit les premières conceptions électrostatiques sur la constitution de la matière. Arrhénius a fait dans les doctrines de la valence le pas décisif en distinguant entre la valence électrolytique et la valence ordinaire. Les chimistes voudraient qu'on leur apporte le moyen de distinguer *a priori* les deux sortes de valences. Mais tel n'est pas le cas pour

la doctrine de Langmuir. Dans son bel exposé, M. Mauguin a parlé de CCl^4 pour lequel il a préconisé un schéma organique et par hasard aussi il a parlé de PtCl^4 pour lequel il a choisi un schéma électrolytique. Mais PtCl^4 se rapproche considérablement par ses propriétés et ses dérivés de SnCl^4 et Sn et C figurent dans la même colonne du tableau de Mendelejeff. Les nouvelles théories ne savent pas encore distinguer le cas où l'une des représentations s'impose. Elles présentent donc quelque chose d'indéterminé. Dans la formule

$$E = 8N - 2p,$$

il y a trois variables et deux inconnues : ce qui souligne l'indétermination dont je parle. En effet, si le calcul de E se faisait à partir des nombres de Moseley, p serait déterminé, mais dans E entrent seulement les nombres d'électrons périphériques qui sont variables sans que nous sachions prévoir comment cette variation peut se produire. Un élément qui admet comme le manganèse ou le chrome de nombreuses valences fournit à E toutes sortes de valeurs entre lesquelles il faut choisir actuellement par tâtonnement. Si par exemple, pour appliquer la formule de Langmuir au cas de complexes du chrome on attribue 6 électrons au métal, la formule n'est plus valable. Dans $p = \frac{1}{2}(8N - E)$ il faut que $8N - E$ soit pair et ce n'est pas le cas. Pour que la formule s'applique, il faut attribuer 3 électrons au chrome, sans que l'on trouve dans la théorie les raisons qui imposent ce choix.

La classification de Mendelejeff sert de base à toutes les théories électroniques visant la chimie et je n'entends pas la critiquer. Si l'atome était quelque chose d'invariable, la classification de Mendelejeff serait suffisante pour le but proposé, mais l'atome est un peu en caoutchouc. A ses déformations correspondent des analogies que la table périodique ne met pas en relief. Si l'on veut faire progresser ces théories et ce doit être notre but, cherchons ce qui leur manque. Il faut que nous arrivions à des idées précises sur la façon dont les électrons périphériques peuvent se changer. Il faut donc édifier une chimie comparée. Je pense que celle-ci doit être fondée sur l'énergétique. Au moins en grande partie il n'y a pas de contradiction entre l'atomistique et l'énergétique ; j'ai, il y a un an, exprimé mes idées sur ce sujet et attiré

l'attention sur la nécessité d'une systématisation des analogies chimiques. Je crois que ces deux disciplines doivent se porter un appui destiné à combler mutuellement leurs lacunes. Les théories actuelles sont statiques et abstraites. Elles se tiennent guère compte des contingences qui jouent en chimie un si grand rôle, surtout en ce qui concerne les conditions énergétiques qui déterminent la stabilité des espèces et des systèmes chimiques. A des températures très basses on peut accumuler les molécules, la valence est pour ainsi dire très élevée; quand la température s'élève, la valence diminue. Les conditions de température jouent donc tout au moins un rôle essentiel pour les phénomènes dans lesquels interviennent la valence et ses variations.

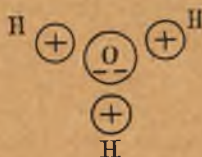
M. ARRHÉNIUS. — L'opinion de Berzélius à l'égard des sels, par exemple du sulfate de potassium, était qu'ils sont composés d'une base K^2O et d'un acide SO^3 , tous deux regardés comme des oxydes dans lesquels l'oxygène est chargé négativement et les autres atomes positivement. Mais il existait encore une charge + résiduel sur la base et une charge — sur l'acide par lesquelles ils se combinent en un sel $K^2O SO^3$. Cette théorie ne peut être conservée d'après nos connaissances présentes, mais elle a une certaine similitude avec la théorie moderne de Werner.

Berzélius regarda tous les acides comme des composés d'oxygène. Pour cela, il ne voulait pas accepter le nom acide chlorhydrique mais appelait cet acide : acide muriatique, supposé être une combinaison contenant de l'oxygène. Il faut concéder maintenant qu'il avait raison en partie, car l'acide chlorhydrique possède en solution aqueuse une si faible tension de vapeur de HCl , qu'il semble nécessaire de supposer que les molécules HCl soient associées à de l'eau. Mais cette eau doit de préférence être jointe à l'ion Cl et non à l'ion H qui a une beaucoup plus grande mobilité que tous les autres ions en solution aqueuse. C'est le contraire suivant l'opinion de Kossel.

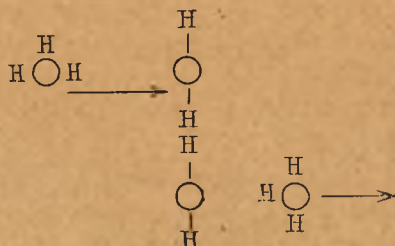
La théorie de Kossel est en général à préférer à celle de Langmuir, mais il vaut mieux dire que les deux théories se complètent l'une l'autre et qu'elles doivent encore être complétées à un haut degré. Une faiblesse accentuée de la théorie de Langmuir est qu'il suppose que les éléments ayant leur nombre de Moseley entre

54 et 85 pourraient contenir des électrons extérieurs jusqu'au nombre 31; cela ne s'accorde pas du tout avec l'expérience chimique. Il faut donc accepter l'idée de M. Bohr, que les nouveaux électrons qui entrent dans les couches extérieures des éléments des terres rares s'associent à des couches intérieures d'électrons et se meuvent en des orbites très oblongues.

M. Jean PERRIN. — J'ai été vivement frappé, comme M. Arrhénius, lorsque M. Mauguin nous expliquait la lutte des atomes électronégatifs pour les protons, du rôle joué par l'eau dans les solutions acides. Il résulte de ce qui nous a été dit, que l'ion caractéristique des acides n'est pas H^+ mais OH^{3+} , ou, de façon plus explicite :



Il faut expliquer la *mobilité* de cet ion. J'insiste depuis longtemps sur ce que la mobilité des ions H^+ et OH^- ne peut être, en soi, bien différente de celle des autres ions : du fait que ce sont les constituants du solvant, leur *mobilité apparente* est accrue (comme dans le cas de billes de billard) par le remplacement *instantané* de l'ion qui heurte une molécule d'eau par un autre ion identique formé aux dépens de cette eau et situé un peu plus loin que l'ion heurtant (lequel reforme de l'eau). Ce mécanisme est encore plus aisé à comprendre avec l'ion OH^{3+}



Les positions avant et après le choc sont expliquées par la figure.

M. JAEGER. — Qu'il me soit permis de faire encore une remarque au sujet de la théorie des octets.

Cette théorie a pour conséquence que la structure atomique du protoxyde de chlore soit telle que les atomes ont en commun des paires d'électrons dans leurs couches extérieures, tandis qu'un corps, comme l'oxyde de potassium, se consolide par la compensation mutuelle des ions.

Si l'on considère ce que Sir William Bragg nous a dit de la stabilité des liaisons entre atomes de carbone dans le diamant d'une part, la dureté et la résistance qu'oppose ce corps aux forces extérieures et d'autre part les propriétés des corps tels que le sulfure de zinc, on conclura que la liaison par électrons communs est plus forte que la liaison par compensation attractive entre ions.

On serait donc amené à conclure que l'oxyde de chlore, par exemple, doit être une substance bien plus stable que l'oxyde de potassium et c'est tout le contraire de ce que nous montre l'expérience puisque l'oxyde de chlore peut se décomposer de manière explosive.

Je voudrais demander à M. Mauguin comment on peut concilier ces faits avec la théorie des octets.

J'ai l'impression que la théorie de Langmuir aussi bien que celle de Kossel sont encore insuffisantes pour le chimiste, parce que les propriétés électriques y sont exclusivement mises en vedette et qu'elles tiennent peu compte des sympathies et des antipathies toutes spécifiques que les éléments montrent l'un pour l'autre.

Ce que l'on peut dire je crois, c'est qu'il y a beaucoup plus de faits dans la chimie que ces théories n'en peuvent embrasser.

M. BERTHOUD. — Je crois qu'au fond nous sommes d'accord. Les théories de Lewis, Langmuir et Kossel ne sont qu'un premier pas. Il est nécessaire cependant de signaler leurs imperfections. Je veux signaler un cas difficile à expliquer par la théorie de Kossel; c'est celui de complexe $\text{Ca}(\text{NH}_2)^+$ qui a été préparé.

Je ferai une autre remarque à propos d'une suggestion de M. Swarts qui admet une action magnétique dans la molécule de l'acide iodacétique. D'après les recherches de Rutherford sur la dispersion des rayons il paraît peu probable que, dans

l'atome, il y ait des champs magnétiques comparables aux champs électrostatiques. On sait qu'une particule qui passe à travers un atome décrit une hyperbole qui peut se calculer sans tenir compte d'une action électromagnétique. En outre, je n'imagine pas comment une influence magnétique s'exercerait sur un ion d'hydrogène.

M. SWARTS. — Si l'hydrogène est au repos, il ne peut évidemment être question d'action magnétique. Mais je crois à une certaine mobilité de cet hydrogène augmentée d'ailleurs par l'influence de l'iode. La fréquence n'est certes pas grande, mais j'ai fait observer tout à l'heure que le champ magnétique ne pouvait être du même ordre d'intensité que le champ électrique. Sinon il y aurait arrachement de l'ion B. M. Urbain a parlé de désillusion éprouvée par les chimistes purs. Je lui affirme que nous n'avons pas eu de désillusion. Mais de la lecture du Mémoire de Kossel il ressort que toute l'affinité soit réduite à des attractions électrostatiques. Kossel n'a pas eu la prudence de Lewis et de Langmuir. Si l'on ne fait pas la critique d'une théorie, on ne voit pas comment l'améliorer. Je partage l'opinion exprimée par M. Jaeger. Je ne comprends pas comment un atome de fluor heptavalent ne donnerait pas de combinaison oxygénée au même titre que les autres halogènes, si l'on se borne à interpréter la formation de telles combinaisons à l'intervention des théories exposées par M. Mauguin.

Je voudrais faire aussi une observation relative aux travaux de l'école allemande que nous a exposés M. Mauguin. Ils comportent de nombreux calculs relatifs au diamètre des atomes (ce que l'on doit essentiellement à Born, Landé et Fajans). Ces calculs reposent souvent sur des hypothèses hasardeuses, et il suffit pour se convaincre du peu de fond que l'on peut leur accorder de jeter un coup d'œil sur le tableau dressé par R. Lorenz et où sont réunies les valeurs trouvées pour les rayons des ions des métaux alcalins et des halogènes. Les écarts entre les différentes valeurs trouvées sont excessifs. J'ajouterai d'ailleurs que ces données sont contradictoires avec les idées de M. Urbain sur l'homéomérie.

M. PERRIN. — Au point de vue historique, il semble qu'il

faillie dire Lewis plutôt que Langmuir en ce qui regarde la composition d'une liaison par l'intermédiaire de deux électrons.

On peut, par généralisation, considérer la *liaison* par l'intermédiaire de 3 électrons appartenant en commun à 2 atomes. Dans l'ancien langage, ceci équivaldrait à 1 valence et demie. C'est précisément ce qui paraît arriver dans la molécule de benzène. Et cela explique la symétrie parfaite et la solidité de son noyau.

MM. Swarts et Dony nous font observer que c'est précisément la formule proposée depuis longtemps par Stark pour l'anneau benzénique. Il y a donc là encore une autre antériorité intéressante.

Il y a encore une force dont on peut considérer l'intervention comme possible en dehors de l'action magnétique envisagée par M. Swarts. C'est l'action diélectrique qui peut influencer la solidité des liaisons.

M. DEBIERNE. — Un mot seulement au sujet de la solidité des liaisons du genre de l'anhydride hypochloreux ou des composés organiques; ce sont les mêmes liaisons à octets. Il ne faut pas oublier que l'on peut concevoir facilement des différences importantes entre des liaisons exprimées par les mêmes schémas. Il suffit pour cela de supposer que les électrons de liaison sont plus ou moins éloignés des atomes, ce qui peut s'expliquer par des différences dans la configuration de ceux-ci. Je crois que si l'on pouvait faire des modèles plus précis en faisant intervenir l'intensité et la répartition des champs électriques, on arriverait à un nombre considérable de possibilités et à une variété suffisante dans la nature des liaisons pour expliquer la diversité dans les *propriétés des molécules* et leurs différences de stabilité; cela n'empêcherait pas d'ailleurs d'envisager les autres forces de liaison d'ordre électromagnétique.

M. MAUGUIN. — On aurait tort de chercher dans la théorie de Kossel une explication complète des faits chimiques; l'assimilation des atomes chargés à des sphères uniformément électrisées n'est évidemment légitime que comme une première approximation; il est remarquable qu'un schéma aussi exagérément simplifié permette déjà tant d'interprétation intéressantes. Cette théorie

a d'ailleurs été expressément limitée par son auteur aux composés hétéropolaires où les atomes fonctionnent avec leurs valences maxima; il ne faut pas leur reprocher d'échouer dans l'explication des propriétés des autres composés. La théorie de Lewis-Langmuir qui s'étend aux différents types de combinaison représente évidemment un progrès sur la théorie de Kossel.



LA

MOBILITÉ CHIMIQUE

PAR M. ANDRÉ JOB,

Professeur au Conservatoire national
des Arts et Métiers, à Paris.

Si l'on considère l'ensemble des publications chimiques et que l'on essaie d'y reconnaître les préoccupations des chercheurs, on constate dans le mouvement général des idées une évolution certaine. Autrefois le principal souci du chimiste était la systématique des espèces : il les voulait de plus en plus nombreuses dans un ordre de plus en plus simple. Quant à la réaction, qui crée les espèces, il la considérait comme un moyen et non pas comme un objet d'étude. Mais à la fin du siècle dernier quelques chercheurs ont mis leur effort à pénétrer le mécanisme même des transformations. Leur exemple a été suivi et, dans les trente dernières années, on a vu se multiplier les travaux de cinétique chimique, si bien qu'en 1912, dans une revue triennale, on pouvait signaler qu'il avait paru en trois ans plus de cinq cents mémoires. Combien cette production n'a-t-elle pas augmenté depuis ?

Une littérature aussi touffue est d'ailleurs assez décevante. On y voudrait moins de détails et plus de coordination. Nous n'essaierons pas d'en faire le tableau, même sommaire, mais nous retiendrons les idées maîtresses et nous verrons dans quel esprit on peut maintenant envisager l'étude du mécanisme des réactions. Le moment est assez bien choisi pour se recueillir et pour délibérer, car des suggestions nouvelles nous viennent, inspirées par les physiciens. En particulier, l'hypothèse radiochimique sollicitera notre attention. Il est temps de l'exposer aux chimistes et de la livrer à leurs discussions.

Ce qui inquiète avant tout le chimiste et qui domine son travail, c'est la probabilité des transformations. Entendons-nous sur cette probabilité. Soit un système chimique A et soit aussi, à la même température, un autre système B formé du même nombre des mêmes atomes. Si l'on suppose que le système A se transforme, on peut évaluer la probabilité pour que, parmi les états possibles, il atteigne définitivement l'état B. La différence des potentiels entre A et B donne une idée de cette probabilité. Mais, dans la pratique, une telle donnée ne nous suffit pas. A supposer que le système A se transforme et qu'il doive finalement atteindre l'état B, nous voulons savoir quelle est la probabilité pour qu'il l'atteigne dans le temps limité que peut durer notre expérience. Or, cette probabilité-là est fonction de la vitesse avec laquelle A se transforme, et cette vitesse, en première approximation, est indépendante des potentiels. L'étude directe de la vitesse de réaction prend donc un intérêt de premier ordre. Nous serons désarmés tant que nous ne connaissons pas les conditions qui la régissent; nous serons tout puissants dès que nous pourrons disposer des vitesses à notre volonté ⁽¹⁾.

Examinons un cas simple de réaction et voyons les problèmes qui se posent. Mélangeons deux solutions aqueuses diluées et pures d'acide iodhydrique et de peroxyde d'hydrogène. La coloration de l'iode apparaît faiblement puis, peu à peu, s'accroît. Ce fait qu'en un milieu homogène il peut se produire une réaction progressive, nous fournit déjà un premier enseignement : il suffit à imposer l'hypothèse moléculaire. En effet, il ne nous est pas permis de supposer que la totalité de l'eau oxygénée réagit dès le commencement de l'expérience, car il faudrait imaginer que le produit total de la réaction varie d'une façon continue d'instant en instant, et ce serait contraire à la loi des proportions définies. Nous sommes donc obligés d'admettre une autre hypothèse : au début de l'expérience c'est une fraction très petite de l'eau

(1) Non seulement la vitesse conditionne la durée pratique de la transformation $A \rightarrow B$ mais elle en conditionne le rendement. Soit en effet un troisième état C. Il arrive que cet état, quoique définitivement moins probable, soit plus rapidement atteint. Alors il apparaît à la fin de notre expérience limitée et il peut prédominer sur l'état B. Tout le succès des préparations chimiques dépend des conditions de vitesse.

oxygénée qui réagit sur une quantité équivalente d'acide iodhydrique en libérant des traces d'iode; cette réaction est instantanée, mais elle n'est pas encore achevée que de nouvelles et aussi faibles doses entrent en jeu, libérant de l'iode à leur tour, et la transformation va se propageant ainsi par une suite ininterrompue de réactions partielles dont la somme fait paraître à nos yeux un accroissement continu de l'iode. Mais le liquide ne cesse pas d'être homogène. Et, dès le premier instant, c'est partout à la fois que nous voyons apparaître l'iode. Pour expliquer cette réaction fractionnée qui intéresse à la fois toute la masse, il n'est plus qu'un moyen : c'est de supposer nos réactifs répartis dans tout le volume liquide en petites masses discrètes. Il va de soi que l'hypothèse moléculaire doit se compléter immédiatement d'une hypothèse cinétique. Car les molécules disséminées dans le liquide ne peuvent réagir que si elles s'abordent, et elles ne peuvent s'aborder que si elles sont animées de mouvements. Ainsi par des considérations purement chimiques nous rejoignons les hypothèses fondamentales des physiciens.

**La vitesse de réaction. Conditions cinétiques
et coefficients d'efficacité.**

Nous sommes amenés de la sorte à distinguer la condition physique de la réaction d'ensemble, qui est la rencontre des molécules, et d'autre part ce qui est vraiment spécifique ou chimique, c'est-à-dire la réaction simple, la réaction élémentaire entre deux molécules rapprochées. La durée de la réaction élémentaire doit être, relativement à nos mesures, infiniment courte, puisque, dès l'instant du mélange, elle est déjà révolue pour un certain nombre de molécules. Est-ce la rareté des rencontres qui fait que la réaction est lente ? Nous ne pouvons le croire, car si, à la même dilution nous mélangeons de l'eau de chlore et de l'acide iodhydrique, nous observons, en un instant très court, la transformation totale. N'en doutons pas, si la réaction est lente, c'est qu'il y a un grand nombre de rencontres inefficaces, un petit nombre de rencontres privilégiées. Soit φ la fréquence des rencontres, c'est-à-dire leur nombre par unité de temps à une époque t , et soit ϵ le coefficient d'efficacité, c'est-à-dire la fraction utile du nombre α

de rencontres, on voit que la vitesse de la réaction générale à l'instant t sera proportionnelle à $\varepsilon \varphi$.

Deux voies s'ouvrent maintenant à notre recherche selon que notre attention se porte sur le coefficient physique φ ou sur le coefficient spécifique ε . Le coefficient spécifique est évidemment celui qui nous importe le plus et qui doit être finalement l'objet de nos comparaisons, mais nous ne pouvons l'atteindre qu'à travers $\varepsilon \varphi$. Or, si ε est constant au cours d'une réaction, φ au contraire est variable à mesure que varie la concentration des réactifs. Ainsi, à supposer que deux réactions soient comparables, il faut encore, pour donner un sens à la comparaison, la rapporter à des époques telles que les valeurs de φ soient dans un rapport connu. Il faut donc se demander avant tout quand deux réactions seront comparables, et comment elles le seront.

Interprétation des diagrammes chronométriques.

L'analyse se fait par les méthodes bien connues de la cinétique, en calculant la fréquence des rencontres d'après les concentrations des réactifs. On écrit dans tous les cas possibles l'équation différentielle qui donne à l'époque t la variation instantanée d'un système en expérience. Et, en intégrant, on trouve la courbe sur laquelle doit se déplacer avec le temps le point représentatif du système. A chaque type de réaction correspond un type de courbe si bien que la donnée expérimentale du diagramme chronométrique de la réaction permettra de rapporter la réaction à son type.

Nous ne rappellerons pas les formules connues de ces courbes; ce que nous avons en vue ici c'est d'y reconnaître avec précision notre coefficient ε d'efficacité. Soit donc, par exemple, une réaction bimoléculaire, c'est-à-dire qui met aux prises une seule molécule d'espèce A avec une seule molécule d'espèce B. Désignons par φ la fréquence des rencontres AB dans le milieu considéré pour des concentrations de A et de B égales à l'unité (une molécule-gramme par unité de volume). Si ces concentrations à l'époque t deviennent C_A et C_B la fréquence des rencontres devient $\varphi C_A C_B$, et celle des réactions élémentaires $\varepsilon \varphi C_A C_B$, d'où, en molécules-grammes, le nombre de molécules A consommées par unité de

temps (N étant le nombre d'Avogadro) :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\varepsilon \varphi}{N} C_A C_B.$$

Nous reconnaissons la constante de vitesse désignée d'ordinaire par k , c'est $\frac{\varepsilon \varphi}{N}$.

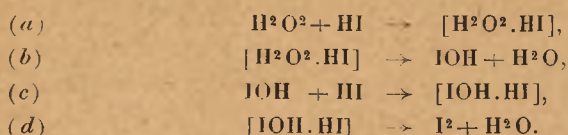
Ainsi la réaction bimoléculaire entre deux espèces pures en milieu homogène se trouve caractérisée par un type de courbe constant et par un paramètre $\frac{\varepsilon \varphi}{N}$. Et nous voyons maintenant comment des comparaisons pourront se faire entre deux réactions différentes du même type. Nous déterminerons leurs coefficients de vitesse k et k' , c'est-à-dire (au facteur $\frac{1}{N}$ près) les produits $\varepsilon \varphi$ et $\varepsilon' \varphi'$. Une discussion des conditions physiques du milieu nous conduira ensuite à des valeurs probables de φ et de φ' ou de leur rapport, et nous en tirerons les coefficients d'efficacité ε et ε' ou leur rapport. Des comparaisons précises de ce genre pourraient dès à présent être faites et présenteraient un grand intérêt. On pourrait, par exemple, faire état des études qui ont été faites en série sur la saponification des éthers. Et combien cette comparaison des coefficients ε serait-elle plus instructive encore si on l'appliquait à une même réaction dans des milieux variés !

Les réactions intermédiaires.

Mais sans qu'on ait poussé l'analyse aussi loin, l'étude cinétique des réactions a déjà donné lieu à un bel ensemble de travaux. Rapporter la réaction qu'on observe à un type, décider si elle nécessite la rencontre de deux molécules, ou de trois, ou même si les molécules isolées d'un seul réactif se transforment sans se rencontrer, ce sont pour le chimiste des résultats de premier ordre. En tout cas, de l'ensemble de ces travaux il se dégage une notion importante : c'est que la réaction observée et qui d'abord paraît simple est, en réalité, presque toujours, une série de réactions. On connaît bien deux états du système chimique en expérience, l'état initial A, l'état final F, et l'on écrit la réaction $A \rightarrow F$. Mais en réalité la cinétique nous révèle une série de réactions



à travers des états intermédiaires qui, le plus souvent, nous échappent. Revenons à l'exemple cité plus haut. Quand on fait réagir l'eau oxygénée sur l'acide iodhydrique, on sait bien que la réaction se traduit par la relation $\text{H}^2\text{O}^2 + 2\text{HI} \rightarrow \text{I}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Il paraît donc évident qu'elle correspond au type trimoléculaire (3^e ordre). Or, Noyes et Scott ont démontré de façon certaine qu'elle est du second ordre. Qu'est-ce à dire ? C'est que la transformation que nous venons d'écrire nous cache une série et que dans cette série il y a une réaction lente qui est bimoléculaire. Par exemple :

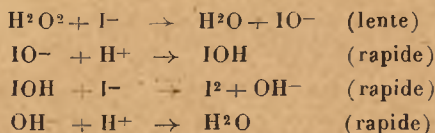


De ces réactions successives supposées, quelle est la réaction lente qui règle le pas ? Notre diagramme chronométrique nous annonce que c'est une réaction bimoléculaire, donc c'est (a) ou (c). Mais si (c) était une réaction lente, on isolerait facilement IOH. On n'isole pas non plus $(\text{H}^2\text{O}^2.\text{HI})$ et pas davantage $(\text{HI}.\text{IOH})$ donc les réactions (b), (c), (d) sont toutes trois très rapides, et c'est la réaction (a) qui ralentit l'ensemble.

Nous invoquons ici plusieurs composés hypothétiques. Le plus important est IOH. Son existence est démontrée en liqueur alcaline où ses sels sont très hydrolysés. Il est vraisemblable qu'il peut exister aussi en liqueur acide, par analogie avec ClOH qui, précisément, réagit sur HCl selon le type (c). La formation transitoire de IOH suffisait d'ailleurs pour expliquer la réaction bimoléculaire car nous aurions pu écrire plus simplement ⁽¹⁾ :



⁽¹⁾ HI étant très dissocié en liqueur étendue, il serait plus vraisemblable et plus correct de faire intervenir les ions I^- et H^+ ; IOH au contraire est très peu dissocié de sorte qu'on devrait écrire :



et ensuite :



Mais nous pouvons aussi sans invraisemblance faire figurer ici, à titre schématique, les composés d'addition. Cette hypothèse rappellera des faits connus. Ainsi l'éthérification de l'alcool méthylique par l'acide chlorhydrique commence par une addition molécule à molécule et l'existence de ce composé éphémère a été démontrée dans le laboratoire de M. Guye (par Baume et Pamfil) ⁽¹⁾. D'ailleurs nous donnons plus de généralité à notre analyse en faisant prévoir ainsi, dans la série des transformations possibles, des réactions de types différents. Et nous sommes avertis maintenant qu'une réaction totale qui intéresse à la fois trois molécules, ou deux, peut fort bien apparaître comme monomoléculaire. Il suffit pour cela qu'un composé intermédiaire d'addition ait une existence éphémère et que sa destruction (relativement lente) donne le pas à la réaction totale ⁽²⁾.

Structure et mobilité.

La considération de ces réactions successives d'inégales vitesses est féconde en renseignements. Nous voyons un même système chimique, au cours de ses transformations, apparaître tantôt sous une forme durable, tantôt sous une forme mobile, plus prompte au changement. Et le potentiel chimique s'abaisse par degrés d'une forme à la suivante sans que le niveau énergétique donne une indication sur la mobilité. De quelle condition dépend donc cette mobilité, sinon de la *structure* ?

Ne manquons pas ici de remarquer qu'en chimie organique la notion des réactions successives s'est depuis longtemps imposée, précisément pour des raisons de structure. Car il arrive souvent

⁽¹⁾ Déjà Bouchardat en 1872 avait montré qu'une combinaison de HCl avec la dulcite précède l'éthérification.

⁽²⁾ Nous examinons ici le cas simple où, dans la série des réactions, une seule est à l'échelle de nos mesures, tandis que les autres nous échappent par leur rapidité. Mais s'il en est plusieurs qui soient à notre échelle, nous les verrons empiéter les unes sur les autres et l'apparence générale du phénomène pourra cesser de correspondre à nos diagrammes types.

(et surtout dans les cas de transpositions moléculaires) que la structure après la transformation est devenue tout à fait différente de ce qu'elle était avant. Et l'atomiste se refuse à supposer tout le premier édifice détruit puis reconstruit à nouveau. Il se rattache d'instinct à une autre hypothèse plus suggestive et plus féconde, celle d'une suite de changements tels que chacun respecte le plus grand nombre possible de liaisons. Et il est amené tout naturellement à concevoir des structures successives. Nous lui demandons maintenant de généraliser cette notion et de l'étendre pour ainsi dire à toutes les réactions. Et nous voulons introduire dans son étude une préoccupation constante, celle de *trouver dans la structure les signes de la mobilité*.

À la vérité c'est une préoccupation qui s'affirme dans les travaux modernes de chimie organique. Ainsi l'influence dite *négative* de certains groupes d'atomes ⁽¹⁾ a été étudiée avec méthode et l'on a énoncé un certain nombre de règles intéressantes. D'ailleurs on peut dire que tout atomiste, dans le domaine qu'il étudie, se fait à lui-même une idée de la mobilité des formes qu'il met en œuvre. Mais ce que nous souhaitons c'est une véritable systématique, et, si possible, des lois quantitatives ⁽²⁾.

Les formes mobiles et le mécanisme de l'oxydation.

Parmi les formes mobiles d'un système chimique, révélées à nous par la cinétique ou par la structure, il y a souvent des espèces qui peuvent à leur tour communiquer la mobilité. Ainsi, dans l'exemple cité plus haut, l'acide hypoiodéux IOH. Quand on peut isoler une telle espèce mobile, on s'est rendu maître d'un réactif de choix. Qu'on attaque sans précautions le bioxyde de baryum par l'acide chlorhydrique, on forme du chlorure de baryum et

(1) Groupes dont le voisinage influe sur la mobilité de l'hydrogène.

(2) Sans doute faudra-t-il affiner nos moyens d'observation afin de ramener à l'échelle de nos mesures un certain nombre de réactions rapides. Les mesures électriques quand elles sont possibles, l'inscription manométrique quand la pression d'un gaz intervient, peuvent rendre des services. Le principal obstacle, peut-être, et le plus difficile à vaincre, c'est que l'observation ne prend un sens qu'après le mélange parfaitement homogène des réactifs. Et il faut compter avec le temps que dure ce mélange.

de l'eau, et l'on dégage de l'oxygène. Mais une analyse plus fine de la réaction donne l'eau oxygénée, produit transitoire, espèce mobile, réactif oxydant de premier ordre. Qu'on traite sans précaution l'aniline par l'acide azoteux et l'on formera du phénol avec dégagement d'azote. Une observation plus attentive donne le diazoïque. En fait, nos meilleurs réactifs ont été trouvés de la sorte.

Rien ne sera donc plus important que de dépister ces êtres chimiques qui, tout en se dérochant à nous, font en somme la loi dans nos réactions. Il y a heureusement un ensemble de faits qui pourront nous les révéler, ce sont les phénomènes d'induction chimique, et nous allons y trouver une démonstration nouvelle de la réalité des réactions successives. Le domaine qu'on a le mieux étudié de ce point de vue est celui de l'oxydation. Nous y choisirons quelques exemples types.

Agitons de l'hydrate ferreux dans l'eau au contact de l'air. Il devient ferrique, et si l'on mesure l'oxygène fixé, on trouve qu'il correspond exactement à la formule $2\text{FeO} + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3$. Répétons l'expérience en mettant l'hydrate ferreux au sein d'un excès d'arsénite de soude. Il se forme encore de l'hydrate ferrique mais l'oxygène fixé est double de ce que l'hydrate ferreux a pu retenir. L'arsénite de soude qui, exposé seul à l'air, n'aurait pas subi d'oxydation a donc pris lui aussi de l'oxygène sous l'influence de l'hydrate ferreux, et, à dose égale, pour donner une quantité exactement équivalente d'arséniate. L'expérience, répétée avec les autoxydateurs et les accepteurs les plus divers, donne un résultat semblable, et l'on retrouve toujours cette loi du mi-partage. Comment peut-on l'interpréter ? Par l'hypothèse d'une réaction intermédiaire qui échappe à notre observation. L'hydrate ferreux fixant d'abord deux fois plus d'oxygène qu'il n'en retiendra se transforme en un peroxyde, et ce peroxyde, aussitôt né, réagit sur l'accepteur en lui cédant la moitié de ce qu'il a pris. Mais d'où vient que le résultat est le même quel que soit l'autoxydateur, et quel que soit l'accepteur ? C'est évidemment l'oxygène qui en est responsable. Nous nous représentons la molécule d'oxygène à l'état stable comme composée de deux atomes doublement liés; il faut supposer qu'elle vient d'abord en bloc se fixer sur l'autoxydateur, et qu'elle est ultérieurement rompue en ses

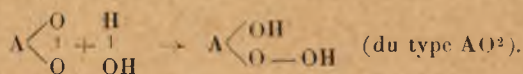
deux atomes. Précisons encore : au moment où la molécule d'oxygène réagit, l'une des deux valences s'est déliée, $O = O$ s'est transformé en $-O-O-$. L'autoxydateur A saisit cette molécule nouvelle et donne $A \begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix}$. Mais l'accepteur ⁽¹⁾ réagit aus-

sitôt $A \begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix} + B \rightarrow A = O + B = O$. Et par analogie avec les faits connus de chimie organique, on comprend ici la raison de structure qui donne la mobilité au composé $A \begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix}$, c'est que l'atome d'oxygène tend à se lier par ses deux valences à la fois à un même atome.

Remarquons bien que la formule de l'oxygène nous est en quelque sorte imposée ici. Quand nous voulons expliquer le partage égal de l'oxygène entre l'autoxydateur et l'accepteur, nous sommes amenés par une sorte de nécessité de langage à nous représenter un oxygène dédoublable, c'est-à-dire composé de couples d'atomes. Et nous retrouvons aussi la notion très générale du composé primaire d'addition qui se forme entre deux molécules réagissantes.

Transformations du peroxyde primaire.

Admettons l'hypothèse du peroxyde, nous pouvons en tirer d'autres conséquences. Au sein de l'eau il est vraisemblable que ce peroxyde va s'hydrolyser. Si l'autoxydateur est divalent, on aura :



Mais si A est monovalent, son peroxyde primaire sera :



et, dès lors, l'action de l'eau doit le dédoubler :



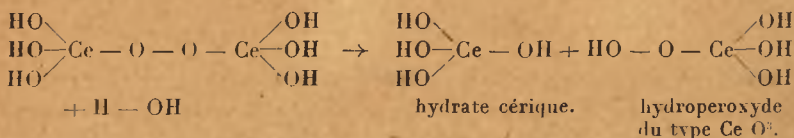
(1) A défaut d'accepteur on aura $A \begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix} + A \rightarrow 2 A = O$.

et l'on verra paraître : 1° l'hydrate AOH de l'oxyde stable A^2O ; 2° l'hydrate $A-O-OH$ d'un peroxyde nouveau du type A^2O^3 . On connaît un cas tout à fait typique où ce mécanisme se trouve réalisé, c'est le cas des sels de cérium ⁽¹⁾. Le carbonate céreux (correspondant à l'oxyde Ce^2O^3) dissous dans un carbonate alcalin est incolore. Le carbonate cérrique (correspondant à CeO^2) qui est le terme final et stable de son oxydation est jaune. Or, si l'on agite la liqueur céreuse au contact de l'air, on voit d'abord apparaître une coloration rouge sang, puis cette teinte rétrograde lentement pour faire place à la couleur jaune définitive. Sans aucun doute, il y a formation d'un peroxyde qui précède l'oxyde stable.

Quel est ce peroxyde? Si l'on oxyde le carbonate céreux en présence d'un accepteur assez abondant, on détermine la formule de l'oxyde primaire, et, selon la règle générale, on trouve qu'il correspond à la fixation de O^2 , soit : Ce^2O^5 . Mais d'autre part nous avons pu, en évitant toute trace d'accepteur, et en poussant l'oxydation aussi rapidement que possible, préparer le composé rouge, l'isoler sous forme de cristaux et en faire l'analyse. Il correspond au degré d'oxydation CeO^3 . Ceci concorde exactement avec la théorie précédente. Pour simplifier les formules, raisonnons sur l'hydrate céreux $Ce \begin{smallmatrix} OH \\ / \\ OH \\ / \\ OH \end{smallmatrix}$. Son aptitude à devenir cérrique en fait un autooxydateur monovalent :



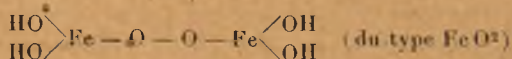
Le peroxyde primaire est bien du type $Ce^2O^5 \cdot 3H^2O$. Mais l'eau le décompose :



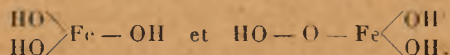
⁽¹⁾ Historiquement l'étude du cérium (Job, 1898-1899) a précédé celle du fer (Manchot, 1901), donnant ainsi la première démonstration de l'hypothèse du peroxyde (Bach, Engler et Wild, 1897).

et du dédoublement résultent à la fois l'oxyde cérique Ce O^2 représenté par l'hydrate Ce (OH)^4 et le second peroxyde Ce O^3 représenté par l'hydrate $\text{Ce O}^3 \text{ H}^4$. C'est ce dernier peroxyde que nous avons isolé sous forme de carbonate cristallisé. Il ne manquerait maintenant, pour une vérification complète, que de saisir à son tour le peroxyde primaire $\text{Ce}^2 \text{ O}^5$. Il semble qu'il ait été obtenu dans d'autres circonstances (précipitation des sels de cérium par l'eau oxygénée en liqueur acide).

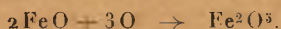
Revenons à l'hydrate ferreux qui est aussi un autoxydateur monovalent et appliquons-lui notre théorie de l'hydrolyse. Le peroxyde primaire est :



mais l'eau le dédouble en



Nous sommes donc amenés à prévoir un peroxyde $\text{Fe}^2 \text{ O}^3$. Il n'a jamais été isolé, mais, par une tout autre voie, on a pu révéler son existence (Manchot). Si, en présence d'acide iodhydrique comme accepteur, on fait agir sur un sel ferreux non pas l'oxygène, mais l'eau oxygénée, on trouve que deux molécules de Fe O ne retiennent qu'un atome d'oxygène ($2 \text{ Fe O} + \text{O} = \text{Fe}^2 \text{ O}^3$) tandis que l'accepteur en fixe deux. L'acide chromique et le permanganate de potassium agissent comme l'eau oxygénée et la réaction primaire doit donc s'écrire ainsi :



La catalyse oxydante.

On voit combien l'étude des réactions couplées peut devenir féconde. Ici, dès à présent, elle va nous faire comprendre certains faits de catalyse. Schoenbein a, le premier, observé que la présence de sulfate ferreux accélère la réaction de l'eau oxygénée sur l'acide iodhydrique. Nous nous l'expliquons maintenant : sans doute l'eau oxygénée réagit plus vite sur le sel ferreux que sur HI et le peroxyde formé réagit lui-même sur HI beaucoup

plus vite que ne fait H^2O^2 . Si ce peroxyde, par son action sur l'acide iodhydrique, est ramené à l'état ferreux, le phénomène pourra recommencer et se poursuivre aussi longtemps qu'il y aura de l'eau oxygénée et de l'acide iodhydrique en présence ⁽¹⁾.

Un mécanisme analogue explique l'action catalytique de certains sels dans les oxydations par l'air. Considérons le carbonate céreux dissous dans le carbonate de potassium, ajoutons-y un excès d'arsénite de soude et agitions dans l'oxygène. Nous assisterons à l'oxydation induite de l'arsénite, mais en quantité strictement limitée, car le cérium céreux initial, peroxydé par l'air, est ramené par l'arsénite au degré cérique où il demeure insensible à l'oxygène. C'est d'ailleurs cette réaction limitée qui nous a éclairés sur la nature du peroxyde. Mais supposons qu'on choisisse un autre accepteur, tel que le glucose, capable de ramener le cérium du peroxyde jusqu'au degré céreux, le sel céreux régénéré va se peroxyder de nouveau et le cycle des réactions va recommencer et se poursuivre indéfiniment. C'est un type de catalyse oxydante ⁽²⁾. Et il est vraisemblable qu'une explication analogue convient à la plupart des phénomènes de ce genre ; témoin l'oxydation des diphénols. Mais ici une analyse plus complète démontre que l'oxydation peut être accélérée par deux mécanismes très différents. Un sel de manganèse ou de cérium tel que l'acétate ajouté à une solution d'hydroquinone *même un peu acide* catalyse son oxydation et fait apparaître la quinhydrone. Mais on peut aussi catalyser l'oxydation et obtenir la quinhydrone en ajoutant à la solution pure d'hydroquinone des traces d'alcali ou d'un sel basique tel que l'hydroacétate de nickel. Dans le premier cas nul doute qu'un peroxyde ait joué son rôle, le catalyseur a donc activé l'oxygène. Dans le second cas, au contraire, il est très probable que l'hydroquinone dans une réaction transitoire avec la soude pris une nouvelle structure (la structure quino-

(1) L'acide molybdique qui est un catalyseur excellent de cette réaction donne un peroxyde que l'on peut isoler.

(2) Il est assez curieux de constater ici que l'arsénite lui-même pourra s'oxyder complètement en présence d'un excès de glucose *pourvu qu'il y ait une trace de cérium*. Le rôle du glucose sera de régénérer le cérium céreux pour le mettre au service de l'arsénite. On imagine combien, dans les phénomènes naturels, le mécanisme des oxydations peut être compliqué.

nique par exemple), plus sensible à l'action de l'oxygène. Ici on a donc activé l'accepteur.

Voilà qui est pour nous un avertissement. Toutes les fois que deux molécules différentes viennent en réaction, nous devons essayer de discerner deux variétés de catalyseurs. Dans le cas de l'hydrolyse du sucre, par exemple, la distinction est évidente. Les ions H^+ , catalyseurs généraux d'hydrolyse, activent les molécules d'eau, tandis que la sucrase, qui est une diastase spécifique, active les molécules de sucre. On voit par ces observations qu'il y a beaucoup à attendre d'une étude approfondie de la catalyse. Car, si dans un petit nombre de cas les formes mobiles nous sont apparues expliquant le phénomène catalytique, on peut espérer qu'en retour l'étude de la catalyse permettra de remonter aux formes mobiles inconnues. Connaître la sucrase et son mode d'action, ce serait pénétrer plus intimement la connaissance de la molécule de sucre.

Il semble que nous voyons se dessiner assez bien le rôle des formes mobiles dans les réactions chimiques, et que nous sommes mieux armés maintenant pour l'étude du problème des vitesses. Nous avons examiné au début de cet exposé le cas d'une réaction entre deux espèces de molécules et nous avons dit que sa vitesse dépendait à la fois de la fréquence des rencontres et d'un coefficient d'efficacité. Les réactions rapides sont caractérisées par un contingent important de rencontres efficaces. Or les formes mobiles sont justement des formes à réaction rapide. Nous sommes donc conduits, tout naturellement, à penser que, dans les réactions lentes, les rencontres efficaces intéressent non pas les molécules communes, mais des molécules privilégiées, amenées à une forme mobile.

Forme mobile de l'oxygène.

Pour fixer les idées, envisageons une oxydation lente. Nous dirons qu'elle est due à une forme mobile de la molécule d'oxygène. Il n'y a de rencontre efficace que si l'oxygène se présente sous cette forme ⁽¹⁾. Mais c'est une forme rare parmi la foule des molé-

(1) Il faut aussi que l'accepteur prenne une forme sensible à l'oxygène. Le carbonate céreux potassique plus oxydable que le glucose est plus riche en molécules sensibles. Le glucose, peu sensible à l'oxygène, l'est davantage au peroxyde de cérium.

cules ordinaires. D'où la faible valeur du coefficient d'efficacité. Précisons davantage, supposons que la forme mobile soit —O—O— et que la forme inactive soit $\text{O}=\text{O}$. Nous dirons que dans l'oxygène soumis à des conditions données de température et de pression (ajoutons dans un champ électrique uniforme) il se fait un équilibre entre la forme déliée —O—O— et la forme commune $\text{O}=\text{O}$, équilibre caractérisé par la relation

$$k \text{C}_{\text{O}=\text{O}} = \text{C}_{\text{—O—O—}}$$

où la constante k est très petite.

On dira que cette hypothèse ne fait que déplacer la difficulté, car en voulant expliquer la réaction oxydante, nous invoquons en réalité une autre réaction que nous n'expliquons pas, la transformation de $\text{O}=\text{O}$ en —O—O— . Mais nous allons voir que cette hypothèse est très suggestive.

Rôle de la forme mobile dans la catalyse.

D'abord elle nous permet de pénétrer davantage le mécanisme de la catalyse et d'en voir de nouveaux aspects. Considérons un catalyseur oxydable tel que le carbonate céreux dissous dans le carbonate de potassium, en présence d'un accepteur comme le glucose. Pour simplifier le raisonnement, supposons que la concentration du catalyseur oxydable soit au moins équivalente à celle de l'oxygène libre que peut dissoudre le milieu. Le propre du carbonate céreux est d'être très sensible à la forme active de l'oxygène, il réagit donc aussitôt en donnant du peroxyde et tout l'oxygène dissous se trouve en un instant consommé et remplacé par ce peroxyde. Mais si, parmi les molécules d'oxygène libre, la fraction active était très petite, parmi les molécules de peroxyde la fraction active peut être très grande (surtout pour le peroxyde primaire). Il se peut même que la forme de glucose sensible au peroxyde actif soit différente de la forme sensible à l'oxygène actif et beaucoup plus abondante. Ces effets s'ajoutent pour accroître la vitesse d'oxydation du glucose.

Mais nous pouvons même concevoir à présent un catalyseur qui ne soit pas lui-même oxydable : il suffira qu'il ait une influence favorable sur la concentration de la forme active. Par exemple, on sait que l'eau est un catalyseur d'oxydation. Or elle est capable

de délier des valences très diverses. N'est-il pas possible qu'elle contribue à délier aussi la molécule $O = O$ par rupture d'une valence ⁽¹⁾ ? En tout cas, par le seul fait qu'il y a dissolution, nous devons voir, au sein du liquide augmenter le nombre des molécules actives. En effet, s'il y a deux variétés de molécules d'oxygène, la plus instable est certainement la plus soluble, et sa concentration relative est plus grande dans le liquide que dans le gaz. On nous permettra d'insister sur cette notion de solubilité sélective. Nous croyons qu'elle peut jouer un rôle très important dans la catalyse hétérogène. Considérons, par exemple, le platine comme catalyseur d'oxydation. Sans doute on a pu invoquer la formation d'un peroxyde de platine. Mais ne peut-on supposer aussi une adsorption sélective des formes mobiles de l'oxygène d'une part, du gaz combustible d'autre part ? Le catalyseur aurait ainsi le double rôle de soustraire les formes mobiles à la destruction spontanée en leur donnant un abri, et de les amener à réagir en multipliant leur concentration dans une région déterminée du système ⁽²⁾.

Énergie interne des molécules actives.

On voit que l'existence de la forme active nous rend compte de bien des faits importants. Mais ce n'est pas tout, elle va nous permettre de considérer le problème général de la réaction chimique d'un point de vue tout nouveau. Continuons à raisonner sur l'exemple de l'oxygène. Par la structure que nous donnons à la forme déliée $-O-O-$, il n'est pas étonnant qu'elle soit plus apte que la forme $O = O$ aux réactions oxydantes, disons qu'elle soit plus mobile pour l'oxydation. Mais ce qui doit maintenant fixer notre attention, c'est la rareté de cette forme. Cette rareté signifie que la transformation $-O-O- \rightarrow O = O$ est beaucoup plus probable que la transformation $O = O \rightarrow -O-O-$

(1) On peut au contraire imaginer des catalyseurs qui déterminent le retour à la forme O_2 inactive. C'est ainsi qu'on pourrait interpréter la catalyse négative. Les expériences récentes de MM. Moureu et Dufraisse, en généralisant le rôle des diphénols comme antioxygènes, suggèrent une telle interprétation.

(2) Il est possible également que le catalyseur métallique exerce une véritable dissociation électrique sur les molécules de gaz qu'il dissout.

et cela donne à supposer que la première transformation abaisse l'énergie interne de la molécule tandis que la seconde la relève. Une longue expérience nous apprend en effet cette loi qui n'a pas encore été démentie, à savoir que dans tout équilibre *monomoléculaire* entre deux formes, la forme la plus mobile est toujours la plus riche en énergie interne. Ainsi, *pour activer une molécule d'oxygène, il faut lui fournir de l'énergie*. Bien entendu, il en ira de même pour l'accepteur d'oxygène. Ses molécules sensibles sont elles-mêmes à un niveau énergétique supérieur à celui des molécules moyennes.

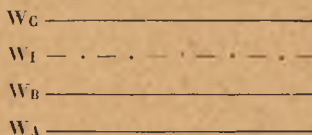
Considérons à présent le système global formé par l'oxygène et par son accepteur, et voyons comment se résume la réaction. Ce qu'on observe c'est le passage de la forme stable (oxygène + accepteur) à une autre forme stable, le produit oxydé. Mais ce passage exige que du premier niveau énergétique le système s'élève *d'abord* à un second niveau plus élevé pour retomber ensuite spontanément au niveau définitif. Il y a lieu de généraliser cette notion et de dire : aucune forme stable ne peut se changer en une autre forme stable si elle n'absorbe pas d'abord une quantité finie d'énergie. C'est, croyons-nous, M. Jean Perrin qui a le plus insisté sur la généralité de ce principe. Ici il nous est naturellement suggéré par l'étude de la réaction bimoléculaire. Mais Jean Perrin nous a fait comprendre la nécessité de l'admettre pour la transformation monomoléculaire elle-même, Admettons-le donc et développons les conséquences.

La notion d'état critique. Énergie et structure.

Soient deux formes stables A et B de la même molécule, formes caractérisées par les niveaux énergétiques W_A et W_B . Pour passer de A à B il est donc nécessaire d'atteindre d'abord un niveau W_I supérieur à la fois à W_A et W_B . Et ce niveau *critique* est tel que la molécule peut de là retomber *sans intervention d'énergie*, soit à l'état A, soit à l'état B. Mais à mesure que la molécule A absorbait de l'énergie, il faut bien supposer que les liaisons entre ses atomes se sont relâchées, et qu'au moment d'atteindre l'état critique quelques-unes se sont rompues, puisque de l'état critique intermédiaire I nous pouvons retomber à une structure B diffé-

rente de A. Depuis B nous pouvons d'ailleurs, par le même mécanisme, remonter à I et retomber à A. Qu'est-ce à dire ? C'est que l'état I participe à la fois de la structure A et de la structure B, c'est qu'il est caractérisé par les liaisons communes à A et à B. Ainsi l'état I doit être représenté, non seulement par un niveau énergétique W_I , mais encore par une structure $S_{(A,B)}$.

Il importera beaucoup, on le conçoit, de connaître les états critiques, puisque c'est précisément dans ces états que se décide le devenir des molécules. Mais, en continuant notre analyse, nous verrons s'accroître encore leur importance. Supposons en effet qu'il y ait une troisième forme stable, et, par conséquent, une troisième structure C du système. Représentons les trois niveaux énergétique W_A , W_B , W_C . Nous pouvons, à partir de la forme A



atteindre deux sortes d'état critique : 1° un état critique dont la structure soit seulement commune à A et à B ; 2° un état critique dont la structure $S_{(A,B,C)}$ soit commune à A, B et C. Si nous voulons avec certitude passer de A à B, il faudra bien nous garder d'atteindre ce deuxième état, et comment nous en préserver ? Nous ferons appel aux catalyseurs. Il est possible, en effet, que, par sa structure, le catalyseur nous permette d'atteindre un état critique dont le niveau soit inférieur à W_C . Alors nous serons sûrs de ne pas retomber en C. Il se peut aussi que le catalyseur nous conduise à un état critique supérieur à W_C en énergie, mais incompatible avec C en structure. Dans les deux cas nous serons préservés de la forme C. Et ces considérations nous orientent vers l'étude méthodique des meilleurs agents de catalyse. Elle est inséparable de l'étude des états critiques. En attendant, rappelons-nous les exemples que nous donne la chimie biologique ; citons la merveilleuse variété des catalyseurs qui permettent de déterminer à coup sûr les multiples transformations du glucose (1).

(1) Si nous voulons, sur un modèle simple, nous représenter le rôle des

La réaction bimoléculaire nous a suggéré la notion du complément d'énergie nécessaire pour mettre un système de deux molécules en état de réagir. Nous avons étendu cette notion au système monomoléculaire, et, guidés par les considérations de structure, nous avons pu préciser la signification de l'état critique. Enrichis de ces précisions, revenons au système bimoléculaire; il est évident que les considérations de structure s'y appliquent de la même manière et que les mêmes énoncés pourraient être répétés en quelque sorte mot pour mot ⁽¹⁾.

Désormais comment pourrions-nous envisager le problème de la réaction chimique? Soit un système quelconque A que nous voulons transformer en B. Nous chercherons les structures communes à A et à B. Nous évaluerons en énergie leur altitude au-dessus du

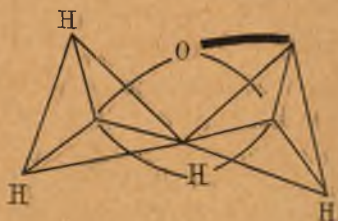
états critiques nous pouvons considérer les trois isomètres suivants: l'aldéhyde acétique, l'oxyde d'éthylène (moins stable) et l'alcool vinylique (moins stable encore). On peut très bien imaginer une structure critique *dilabile* qui permet de retomber seulement sur l'une des deux premières formes, ou une structure critique *trilabile* qui permet de retomber sur les trois.



État critique trilabile.

Un atome d'hydrogène oscillant peut tomber ou sur O ou sur l'un des carbones. La forme éthylénique est possible.

(Les liaisons indiquées en traits fins sont mobiles.)



État critique dilabile.

Un atome d'hydrogène oscille, dans une région où il ne peut tomber que sur les carbones seulement. La forme éthylénique est exclue.

(1) Il y a lieu seulement de faire ici une remarque. Dans un système bimoléculaire tel que l'oxygène et le glucose, par exemple, nous admettons que l'on atteigne un état critique *du système* quand les molécules adverses sont activées. Mais la molécule activée n'est pas nécessairement une forme critique *de la molécule prise à part*. Dans tous les cas ce qui demeure certain, c'est que le complément critique du système, l'énergie totale qu'il faut *d'abord* fournir aux deux molécules pour les amener à réaction, est égal à la somme des compléments critiques nécessaires aux molécules isolées pour trouver leurs formes actives.

niveau W_A et la moins élevée nous indiquera le meilleur chemin pour passer de A en B (1). D'où un double programme de travail : étudier les liaisons entre atomes, évaluer ces liaisons en énergie. Déjà la chimie organique nous fournit sur ces problèmes des données importantes dont nous pourrions faire état. Quand elles seront plus étendues et systématiquement coordonnées, nous serons en mesure de *prévoir* les états critiques, et, peut-être, de diriger les réactions. Mais en ce qui concerne l'énergie critique, nous disposons déjà d'une méthode d'investigation précieuse qui nous est fournie par la thermodynamique, et que nous allons exposer maintenant.

Calcul thermodynamique du complément critique d'énergie.

Prenons le cas simple d'une transformation monomoléculaire qui fait passer les molécules de l'état A à l'état A' en traversant l'état intermédiaire critique I. Entre la concentration C_A et la concentration C_I à un instant donné il s'établit un équilibre régi par la relation $\xi C_A = C_I$ où ξ dépend de la température. Appelons α la quantité d'énergie $W_I - W_A$ (par molécule-gramme) et R la constante des gaz. La variation de ξ avec la température nous est donnée par l'équation fondamentale de Gibbs-Van't Hoff.

$$\frac{d \log \xi}{dT} = \frac{\alpha}{RT^2}.$$

Évaluons maintenant ξ . Le nombre des molécules qui, dans l'unité de temps, passent à l'état A' est proportionnel à C_I , c'est-à-dire que

$$\frac{dC_{A'}}{dt} = \gamma C_I;$$

γC_I c'est $\gamma \xi C_A$, donc on a

$$\frac{dC_{A'}}{dt} = \gamma \xi C_A$$

et l'on reconnaît en $\gamma \xi$ une donnée expérimentale, à savoir la cons-

(1) Plus généralement nous répéterons le raisonnement avec des catalyseurs C en considérant les systèmes A + C, B + C.

tante k de vitesse de la transformation $A \rightarrow A'$. Écrivons

$$k = \gamma \xi$$

et prenons les dérivées logarithmiques par rapport à T

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{d \log \xi}{dT} + \frac{d \log \gamma}{dT}.$$

Supposons que γ est indépendant de T , il vient alors

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{d \log \xi}{dT},$$

d'où

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{\alpha}{RT^2}.$$

Cette équation permet de calculer α , c'est-à-dire $W_1 - W_A$ en fonction de données expérimentales.

Remarquons aussi qu'elle exprime la relation qui lie la constante de vitesse à la température. Cette relation s'écrira, S étant une constante :

$$k = S e^{-\frac{\alpha}{RT}}.$$

Il est curieux de constater que cette loi a été énoncée par Arrhénius dès 1889. Arrhénius étudie la vitesse d'hydrolyse du sucre en fonction de la température, et, pour rendre compte de son accroissement rapide, il émet l'hypothèse des molécules actives. Il leur applique alors la loi de Gibbs-Van't Hoff et il arrive à la formule $k = S e^{-\frac{\alpha}{RT}}$ que vérifie très bien l'expérience. Son calcul n'est rigoureux que si l'on admet, comme nous l'avons fait, que γ est indépendant de T .

Cette hypothèse, qui nous est nécessaire ici, complète la définition de l'état critique. Nous savions que la molécule quitte l'état critique sans qu'on lui apporte d'énergie. Nous supposons *de plus* que sa probabilité de transformation à partir de l'état critique est indépendante de la température du milieu. En fait, nous trouvons notre justification dans les conséquences de la théorie, et surtout dans le succès expérimental de la formule d'Arrhénius. Mais il ne faut pas nous dissimuler que nous introduisons ici en chimie une notion nouvelle que l'on croyait particulière à la

radioactivité, à savoir qu'une molécule est susceptible de se transformer sans l'intervention de causes externes, pour des raisons uniquement intérieures ⁽¹⁾.

La loi d'Arrhénius a donc pour nous un double caractère; elle nous enseigne la variation de la vitesse de réaction en fonction de la température, mais aussi elle nous enseigne la valeur du complément critique. Malheureusement Arrhénius, soucieux seulement d'expliquer la variation de la vitesse, n'a pas insisté sur la signification de α . Aussi n'a-t-on pas compris tout d'abord toute l'importance de son mémoire, et l'idée si féconde du complément critique ne s'est développée que beaucoup plus tard, avec A. Berthoud (*Journal de Chimie physique*, 1912), avec René Marcelin (thèse Paris, 1914) et surtout avec William C. M. C. Lewis (*Journal of Chemical Society*, 1915 et suivantes) et Jean Perrin (*Annales de Physique*, 1919) ⁽²⁾.

Il est évident que nous pourrions généraliser notre calcul et l'appliquer aux réactions bimoléculaires, nous le verrons plus loin. En attendant considérons le résultat comme acquis et prévoyons les conséquences. Connaissant la constante de vitesse d'une réaction et sa variation avec la température ou, comme dit Perrin, son *accélération thermique* ($\frac{d \log k}{dT}$), nous saurons maintenant déterminer la position du niveau critique réellement atteint au cours de la réaction. Connaissant le niveau de la forme critique nous serons mieux en état de discuter la structure correspondante, et, par suite, de choisir le catalyseur approprié. Ce sera déjà, pour la pratique, une conséquence importante. Nous allons en trouver d'autres.

D'un point de vue strictement utilitaire, on ne manquera pas de faire une remarque. Le complément d'énergie α fourni à une molécule A pour passer au niveau critique W_1 est récupéré en partie quand la molécule devenue I retombe à l'état B. Ayant

(1) L'idée qu'un phénomène analogue à la radioactivité spontanée peut intervenir dans toute réaction chimique a d'abord été émise par Einstein (1917). Jean Perrin a précisé cette idée en admettant que la vie moyenne de la molécule à l'état critique ne dépend pas du tout des causes extérieures à la molécule, mais uniquement des hasards internes.

(2) Voir aussi TRAUTZ, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 1918.

fourni $W_1 - W_A$ on retrouve $W_1 - W_B$ qui peut servir ailleurs, si bien que la dépense moyenne par molécule, quand on en considère un grand nombre, est pratiquement égale à $W_A - W_B$ et indépendante de W_1 .

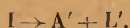
La qualité de l'énergie. Hypothèse de la radiation.

Il est bien vrai, en effet, que la quantité totale d'énergie à fournir au système est conditionnée seulement par $W_A - W_B$. Mais la position du niveau W_1 peut conditionner *la qualité de cette énergie*. Or cette qualité de l'énergie est d'une extrême importance, et c'est le sujet qui va nous occuper maintenant. Dans ce qui précède nous n'avons, à dessein, fait aucune distinction entre réactions exothermiques et réactions endothermiques. Notre schéma est, pour ainsi dire, symétrique; que l'on parte de A ou de B, quels que soient leurs niveaux relatifs, il faut toujours que la réaction commence par une montée d'énergie. Mais pourtant on ne saurait oublier que le complément critique est plus grand si l'on part du niveau A (inférieur à B). Il est plus grand de $W_B - W_A$. Et si la différence $W_B - W_A$ est considérable, il se peut que le complément critique au départ de B pour la réaction $B \rightarrow A$ soit faible, tandis que le complément critique au départ de A pour la réaction $A \rightarrow B$ sera très élevé. Et généralement on peut dire : plus une réaction est endothermique, plus son complément critique est élevé. Or le chimiste sait bien qu'une transformation très endothermique ne se fait pas sans qu'on ait choisi la forme d'énergie qu'il convient d'apporter au système en expérience; parfois il suffit d'énergie calorifique à haute température, parfois il faut recourir à l'effluve ou encore à l'énergie lumineuse de haute fréquence. Il semble donc qu'à un complément critique donné correspondra une forme d'énergie en quelque sorte optimum et notre devoir est de la déterminer.

Jean Perrin, dans son livre sur les atomes, avait déjà émis cette hypothèse que toute réaction monomoléculaire pourrait être conditionnée par de l'énergie rayonnante. Il a plus tard donné à cette idée tout son développement, et William Cudmore Mac Cullagh Lewis l'a développée aussi de son côté d'une manière

tout à fait indépendante. Tous deux ont donné à l'énergie radiante le rôle fondamental dans les réactions, et il est très intéressant de voir dans quel esprit ils ont séparément suivi leurs déductions. Lewis, plus chimiste peut-être, s'est davantage préoccupé de trouver des conséquences pratiques de sa théorie et de la faire servir à l'explication des influences de milieu et de la catalyse. Perrin a travaillé en physicien à analyser profondément le mécanisme des migrations d'énergie. Dans cet exposé nous profitons à la fois de ce que nous ont appris l'un et l'autre. Nous ferons appel à chacun d'eux, le moment venu, quand nous le commanderà l'ordre logique.

Considérons avec Perrin une transformation monomoléculaire et soit une molécule A qui se transforme en A'. Saisissons-la au moment où elle a atteint l'état critique I, et supposons qu'à ce moment elle se trouve emportée dans un grand espace vide, loin de toute autre molécule et loin des parois. Tôt ou tard, sans intervention d'énergie extérieure, elle va brusquement passer soit à l'état A, soit à l'état A'. Disons A' pour fixer les idées. En même temps elle libère une quantité d'énergie $W_1 - W_A$. Voyons sous quelle forme. Puisqu'elle ne subit aucun choc et qu'elle ne perd aucune partie d'elle-même, *elle ne peut céder de l'énergie au milieu extérieur que sous forme de lumière*. $W_1 - W_A$ s'exprimera donc en énergie lumineuse, soit L' et l'on écrira la transformation :



Comment a pu s'effectuer cette émission d'énergie vibratoire ? C'est parce que la molécule est elle-même un vibreur. Pendant son passage à l'état critique où elle avait atteint la structure $S_{A'}$, elle prend la structure A' et se met à vibrer *dans cette structure A'* en émettant de l'énergie lumineuse L' jusqu'à ce qu'elle ait trouvé l'état stable A'. Mais, d'après l'expérience acquise en physique, un tel phénomène est réversible. Le vibreur, capable d'émettre une certaine énergie rayonnante qualifiée par sa période, est capable aussi, par résonance, d'absorber cette même énergie. Et ceci nous amène à une conséquence importante :

Si, de l'extérieur, nous faisons parvenir à la molécule A' l'énergie L' (en qualité et en quantité), nous la ferons vibrer dans sa

structure A' jusqu'à ce qu'elle atteigne l'état I. La relation entre I et A' peut donc s'écrire $I \rightleftharpoons A' + L'$. Les mêmes considérations s'appliquent évidemment, mot pour mot, à la transformation de A en I par raison de symétrie. Donc nous écrirons $L + A \rightleftharpoons I$, c'est-à-dire finalement :



Ainsi, avant d'analyser les choses de plus près, nous pouvons dire : une certaine lumière L donnée en qualité et en quantité est capable de fournir à A le complément critique nécessaire pour sa transformation en A' . Une autre lumière L' est capable de fournir à A' le complément critique nécessaire pour sa transformation en A.

Du point de vue pratique, voici déjà un enseignement à retenir : nous apprenons qu'une lumière L' peut détruire ce qu'une lumière L a créé. Et si nous voulons favoriser la transformation $A \rightarrow A'$ et empêcher le retour $A' \rightarrow A$, il faudra soigneusement éviter la lumière L' . Précisons maintenant la qualité de ces lumières. Nous allons, en première analyse, supposer qu'elles sont monochromatiques. Soit ν la fréquence de L. Si un vibreur absorbe de l'énergie de fréquence ν pour passer d'un état stationnaire A à un autre état I, nous penserons que c'est nécessairement par quanta $h\nu$. L'hypothèse la plus simple est donc que $W_I - W_A$ ou $\frac{\alpha}{N}$ est égal à $h\nu$. C'est une généralisation de la loi de l'équivalent photochimique d'Einstein.

Mais nous savons calculer α connaissant l'accélération thermique, donc nous pourrions connaître ν . Ici nous touchons, semble-t-il, à la vérification expérimentale. Lewis et Perrin ont tenté en effet cette vérification. Perrin dresse d'après van't Hoff une liste de réactions dont on connaît l'accélération thermique, il calcule le complément critique nécessaire à chaque réaction et le traduit en $h\nu$. Il en déduit la longueur d'onde de la lumière excitatrice. En général, la radiation trouvée est dans l'infrarouge autour de l'octave grave du rouge. C'est une radiation qui se trouvait certainement présente dans un milieu en équilibre isotherme à la température où l'on a fait les expériences. Mais encore faut-il prouver que c'est bien la radiation calculée qui agit, et

non pas toute autre. Pour cela il y aura une autre preuve à faire, il faudra démontrer que la radiation calculée est réellement absorbée par le système. C'est là que nous devons chercher le véritable critérium de la théorie, c'est la donnée physique à laquelle nous devons nécessairement l'adapter. Nous verrons comment cette adaptation est possible. Il faudra bien en tout cas, si nous voulons prendre un contact plus étroit avec l'expérience, nous affranchir des restrictions qui limitent jusqu'ici notre hypothèse : molécule isolée, sensible à une fréquence unique.

Pour le moment, notre base expérimentale est la loi d'Arrhénius. Nous l'exprimons en disant que la *probabilité* de transformation de la molécule isolée à la température T est donnée par

$$k = Se^{-\frac{\alpha}{RT}},$$

mais l'hypothèse de la radiation doit nous permettre aussi d'évaluer cette probabilité. Jusqu'ici nous avons simplement admis que la molécule absorberait, pour se transformer, un quantum d'énergie de fréquence ν et nous n'avons rien dit de la durée qui est nécessaire pour que cet événement se produise. Il paraît bien vraisemblable que cette durée est d'autant plus courte que l'intensité I_ν de la lumière ν est plus grande, c'est-à-dire que la probabilité k doit être proportionnelle à I_ν . Cette règle se vérifie pour les réactions déjà classées comme photochimiques, tout au moins pour les faibles intensités. D'autre part, aux températures très élevées (pour les grandes intensités), k doit être égal à S . Perrin admet donc que la probabilité s'exprime ainsi :

$$k = \frac{SI_\nu}{B + I_\nu},$$

B étant une constante. Il achève ainsi de préciser l'hypothèse de la radiation. Et c'est arrivés à ce point que nous pouvons le mieux comprendre sa signification profonde. En effet, en supposant la loi d'Arrhénius établie par l'expérience, la formule qu'on vient d'écrire permet de calculer I_ν en fonction de T , c'est-à-dire qu'elle conduit à la loi du rayonnement isotherme de Planck, et en même temps elle impose la condition $\frac{\alpha}{N} = h\nu$. Inversement,

si l'on suppose la loi de Planck, c'est-à-dire (dans le vide) :

$$I_\nu = \frac{C\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{RT}} - 1} \quad \left(\nu = \frac{R}{N} \right),$$

on retrouve la loi d'Arrhénius avec $\frac{\alpha}{N} = h\nu$. Ainsi l'hypothèse radiochimique établit entre deux ordres de faits, en apparence différents, un lien logique et simple.

La sensibilité spécifique.

La probabilité de transformation de la molécule isolée à la température T s'exprime maintenant par $k = S e^{\frac{h\nu}{rT}}$ où h et r sont des constantes universelles. Que représente S dans cette formule ? Le coefficient S nous rappelle que des molécules sensibles à la même fréquence peuvent différer par le temps qu'elles mettent à l'absorber. Ce coefficient que Perrin appelle la *sensibilité* est donc proprement spécifique de la molécule, et nous voyons ici se préciser, dans une analyse plus profonde, la distinction que nous faisons dès le début de cette étude entre les facteurs physiques, extérieurs, de la vitesse de réaction, et les conditions chimiques inhérentes à la molécule même.

Si, de la transformation monomoléculaire, on veut passer à une réaction qui intéresse plusieurs molécules, rien de plus simple. Soit une réaction $A + B \rightarrow X$. Pour qu'elle ait lieu, il faut d'abord que A soit activé. C'est une transformation monomoléculaire dont la probabilité est $S_A e^{\frac{h\nu_A}{rT}}$. Cette probabilité régit la concentration des molécules actives de l'espèce A . De même la concentration des molécules actives de l'espèce B est régie par la probabilité $S_B e^{\frac{h\nu_B}{rT}}$. D'où la probabilité de réaction entre A et B proportionnelle à $S_B S_A e^{\frac{h(\nu_A + \nu_B)}{rT}}$. Les sensibilités se multiplient, les compléments critiques s'ajoutent. Et l'accélération thermique, c'est-à-dire la dérivée logarithmique par rapport à T de la constante expérimentale de vitesse, s'écrit :

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{h(\nu_A + \nu_B)}{rT^2}.$$

Du point de vue expérimental nous apercevons ici une première conséquence. C'est que la mesure des sensibilités peut nous devenir accessible. En effet, considérons des réactions bimoléculaires variées entre un réacteur commun (de forme active définie) et des réactifs divers B_1, B_2 , etc. Si, parmi ces réactions il s'en trouve qui aient à peu près la même accélération thermique, les constantes de vitesse de ces réactions seront, approximativement, proportionnelles aux sensibilités. Une étude de ce genre pourrait, croyons-nous, apporter des renseignements nouveaux sur la structure des molécules.

Action des catalyseurs chimiques.

Une autre conséquence est relative à la catalyse. Nous sommes maintenant en mesure de préciser davantage l'interprétation que nous avons donnée de la catalyse par réactions intermédiaires. Ainsi, pour les réactions catalysées de l'oxygène, nous admettons la formation transitoire du catalyseur peroxydé. Le peroxyde à son tour réagit sur l'accepteur, et ces deux réactions enchaînées vont plus vite au total que la réaction directe de l'oxygène sur l'accepteur. Pour qu'il en soit ainsi, il faut nécessairement que la première réaction de la chaîne soit elle-même plus rapide (1). Soient C le catalyseur et A' l'accepteur. La réaction non catalysée est régie par la probabilité

$$S_A S_{A'} e^{-\frac{h(\nu_A + \nu_{A'})}{rT}}$$

et la réaction sur le catalyseur est régie par

$$S_A S_C e^{-\frac{h(\nu_A + \nu_C)}{rT}}.$$

Pour que la seconde probabilité soit plus grande que la première deux causes différentes peuvent jouer, soit l'accroissement de la sensibilité $S_A S_C > S_A S_{A'}$, soit l'abaissement du complément critique $h(\nu_A + \nu_C) < h(\nu_A + \nu_{A'})$. Et cet abaissement peut lui-même se produire de deux manières, ou bien simplement

(1) Disons beaucoup plus rapide puisque le catalyseur agit plus vite que l'accepteur quoique bien plus dilué.

parce que ν_c est inférieur à $\nu_{A'}$ ou encore parce que la forme d'oxygène active sur le catalyseur est différente de la forme active pour A' et qu'elle est atteinte avec un complément critique $h\nu_{A_1}$ inférieur à $h\nu_A$ (S_{A_1} pourrait alors être différent de S_A).

Ces considérations peuvent paraître aujourd'hui purement spéculatives mais on conçoit que, dans un avenir prochain, elles prennent une grande importance pratique si elles peuvent servir à un choix judicieux des catalyseurs.

En tout cas, dès à présent, une donnée expérimentale au moins nous est accessible, c'est l'accélération thermique de la réaction catalysée. Si le catalyseur abaisse le complément critique, nous devons trouver une accélération thermique diminuée. C'est ce qu'a trouvé en effet M. N. Dhar pour un certain nombre de réactions catalysées et M. Lewis cite dans la littérature chimique d'autres vérifications semblables.

Catalyse et radiation.

Dans le développement qui précède, les compléments critiques sont traduits en énergie rayonnante, mais on voit bien que nos raisonnements sont fondés sur la thermodynamique générale, et que nos conclusions sont indépendantes de l'hypothèse radiochimique proprement dite. Nous allons maintenant nous y rattacher plus étroitement en cherchant avec Lewis l'explication physique d'une autre sorte de catalyse. Au lieu de considérer les molécules dans le vide ou dans un milieu raréfié, ramenons-les dans les conditions ordinaires de l'expérience, au sein d'un solvant par exemple. Nous avons déjà montré, dans la première partie de notre exposé, que ce solvant pouvait exercer une influence d'ordre physique sur la vitesse en élevant le taux des molécules actives. Lewis trouve dans l'hypothèse radiochimique une autre forme d'explication.

Il attire l'attention sur le rôle important qu'il faut attribuer à l'indice de réfraction. D'après la loi de Planck l'intensité de la radiation ν dans le milieu d'indice n à la température T est égale à l'intensité dans le vide multipliée par n^2 , c'est-à-dire, avec les notations précédentes, $n^2 \frac{C\nu^3}{e^{\nu T} - 1}$. Mais pour la densité d'énergie

de la radiation, le multiplicateur devient n^3 et Lewis admet que la vitesse de réaction est proportionnelle à cette densité; elle est donc elle-même proportionnelle à n^3 . Imaginons que le solvant ou un catalyseur dissous soit justement capable d'absorber la fréquence ν . On sait que l'indice n est une fonction de ν qui varie beaucoup le long d'une bande d'absorption; déprimé pour les fréquences immédiatement supérieures à ν , il se relève au contraire considérablement pour les fréquences immédiatement inférieures. Aussi le catalyseur peut augmenter beaucoup la valeur de n et, à plus forte raison, celle de n^3 . C'est là une hypothèse très ingénieuse et qui a suggéré à Lewis des essais de vérifications intéressants. Par exemple, étudiant l'hydrolyse du sucre, il calcule qu'elle doit être activée par des radiations situées dans le premier octave de l'infrarouge. Dans cette région du spectre on trouve des bandes d'absorption de l'eau et ces bandes sont renforcées (en même temps que déplacées légèrement) par la présence de certains électrolytes dissous. Parmi eux l'acide chlorhydrique est un catalyseur très actif de l'hydrolyse. Or ses bandes d'absorption sont, précisément, de beaucoup les plus accentuées.

Perrin a discuté le raisonnement de Lewis. Il conteste la légitimité du facteur n^3 car c'est l'intensité qui doit être décisive pour la vitesse, et non pas la densité de l'énergie; mais, dit-il, même en admettant le facteur n^3 (au lieu de n^2), on ne trouve dans le cas le plus favorable, du fait de la bande d'absorption, qu'un indice triplé, et, par suite, une vitesse de réaction multipliée au plus par 27. L'explication par l'indice du milieu est donc insuffisante, au moins dans la plupart des cas. Mais Perrin suit la voie ouverte par Lewis et précise quelle peut être l'influence radiochimique du catalyseur. Supposons que ses molécules soient justement capables d'entrer en résonance à la fréquence ν active pour le sucre. Frappées par la lumière elles vibrent et, tant qu'elles n'atteignent pas un état stationnaire ⁽¹⁾, elles sont capables à leur tour de céder de l'énergie rayonnante aux molécules de sucre, et cela de deux façons : 1° par rayonnement à distance,

(1) Même si elles atteignent un tel état, il est vraisemblable qu'elles le quittent tôt ou tard pour retomber à l'état initial avec émission de lumière.

de la sorte elles ne peuvent guère modifier l'intensité I_ν que reçoit la molécule de sucre dans un espace supposé en équilibre isotherme; 2^o par une influence de voisinage. A l'instant d'un choc, c'est-à-dire quand les molécules se rapprochent à distance de rayon atomique, l'énergie vibratoire peut se transmettre par un mécanisme différent, et l'on conçoit qu'elle peut passer presque sans perte d'une molécule à l'autre ⁽¹⁾. Dans ces conditions les molécules du catalyseur deviennent de véritables véhicules pour l'énergie de fréquence ν et elles ajoutent leur influence multiple à celle de la radiation qui illumine tout le milieu ⁽²⁾.

Influence des chocs.

Jusqu'à présent nous n'avons fait état, pour expliquer les compléments critiques, que de l'énergie rayonnante, et d'une seule fréquence. Mais ne faut-il pas aussi tenir compte de l'énergie de choc, et discuter le cas où la molécule peut absorber plusieurs fréquences ? Perrin y a été logiquement amené.

Pour ce qui est de l'énergie de choc, il avait cru voir d'abord, dans les réactions monomoléculaires, la preuve de sa minime importance. En effet, on ne change pas la vitesse de la réaction monomoléculaire si, en laissant constante la concentration du réactif, on comprime dans le même milieu des molécules indifférentes. La multiplication des chocs reste donc sans effet. M. Lindemann a montré que cet argument n'est pas décisif, car on peut bien supposer que le choc ne détermine pas sur le champ la transformation, il la prépare seulement en apportant à la molécule un tribut d'énergie qui la rapproche de l'état critique. Ajoutons à cela l'hypothèse que certains chocs peuvent détruire l'œuvre des chocs précédents et nous verrons que la concentration qui multiplie à la fois les bons et les mauvais chocs peut fort bien rester indifférente. Il n'en demeurerait pas moins vrai qu'il y a des chocs utiles et qui préparent la réaction.

⁽¹⁾ Il suffit par exemple d'imaginer, comme l'a fait Francis Perrin, une action analogue à celle de l'inducteur d'une bobine de Ruhmkorff sur son induit.

⁽²⁾ Ce serait aussi le mécanisme de la sensibilisation photochimique.

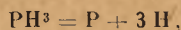
Perrin s'est rallié à cette idée. C'est-à-dire qu'il admet maintenant qu'un choc puisse faire sortir la molécule d'un état non rayonnant et lui communiquer de l'énergie vibratoire comme un coup de baguette peut faire résonner un diapason. Puis un nouveau choc peut survenir qui, s'il arrive à un moment opportun de la période, accroîtra l'amplitude de la vibration et ainsi, dans l'obscurité même, il ne serait pas impossible de fournir à la molécule, en énergie de chocs, l'équivalent du quantum critique $h\nu$. Ceci ne diminue pas l'importance de l'hypothèse radiochimique. Notre attention est simplement attirée sur ce fait que dans les phénomènes d'observation quotidienne où nous n'intervenons pas pour faire prédominer la lumière sur les chocs, les deux causes peuvent et doivent même jouer à la fois. Dans quelle mesure ? C'est ce qui reste à déterminer. Mais combien serait précieuse pour nous la certitude que nous pourrions selon notre volonté donner la prépondérance à l'une des causes ! L'influence des chocs n'est certainement pas celle que nous choisirons car nous n'avons pas de moyens d'action sur cette mêlée confuse, sinon de l'apaiser en bloc en abaissant la température. Au contraire on peut espérer que les progrès de la physique nous permettront de créer des sources pures d'énergie rayonnante et pour des fréquences choisies à notre gré.

Et le problème tel que nous le voyons se poser maintenant est celui-ci : nous savons qu'il existe des réactions photochimiques bien caractérisées, réactions qui peuvent être produites, sans élévation de température, par des fréquences ou des groupes de fréquences isolables dans l'échelle visible ou ultraviolette. Est-il possible de généraliser et d'attribuer à chaque transformation une qualité caractéristique d'énergie rayonnante qui permette à elle seule de la provoquer ?

Hypothèse des fréquences multiples.

Il faut avouer que Lewis et Perrin n'ont pas encore apporté de véritables preuves positives. S'ils ont fait des vérifications c'est dans l'ultraviolet ou dans le spectre visible, c'est-à-dire dans un domaine déjà connu comme riche en réactions photochi-

miques ⁽¹⁾. Mais il faut bien dire aussi que les adversaires de la théorie n'ont pas davantage trouvé de véritables preuves négatives. L'objection, la plus grave peut-être, qu'on ait apportée (Langmuir) est tirée de l'observation de PH^3 dont la dissociation monomoléculaire a été étudiée avec beaucoup de soin par Trautz jusqu'au voisinage de 1000° absolus. Le complément critique est ici bien connu et si l'on en prend l'équivalent photochimique $h\nu$, on trouve la fréquence $\nu = 8.10^{14}$ aux confins du violet visible. Or PH^3 ne présente pas de bande d'absorption dans cette région et la réaction n'est pas accélérée à la lumière du jour. Mais la théorie radiochimique n'est pas, pour autant, désarmée. Le complément critique est mesuré sur une réaction globale



et nous le traduisons par une fréquence unique. Mais ce n'est encore qu'un procédé de calcul. Il faut analyser plus profondément cette réaction et y voir une chaîne de réactions plus simples :



La probabilité résultante est le produit des probabilités de ces réactions successives, c'est-à-dire que le quantum critique calculé $h\nu$ nous cache en réalité une somme de quanta $h\nu_1 + h\nu_2 + h\nu_3$. Trouver ces quanta et les bandes correspondantes, voilà ce qui pourra fournir la preuve décisive. Les autres objections tombent d'ailleurs du même coup mais le litige reste ouvert, et le succès de la théorie reste en suspens.

Est-ce à dire qu'elle va rester stérile ? Nous ne le croyons pas : nous pensons au contraire qu'elle donnera aux chimistes des moyens d'action tout nouveaux. D'abord la théorie des quanta leur apporte un nouveau mode de raisonnement et une nouvelle forme de pensée. Tandis que l'ancienne thermodynamique dominait la chimie du haut de lois algébriques très générales et très

(1) Lewis, perfectionnant une théorie assez confuse de Haber, calcule avec succès en fonction des fréquences actives les chaleurs de formation de certains sels tels que KCl . D'autre part les travaux de Perrin sur la phosphorescence et la thermoluminescence peuvent être considérés aussi comme une vérification.

lointaines, l'énergétique nouvelle descend plus près de la matière et s'ajuste, pour ainsi dire, aux atomes et aux molécules. C'est déjà pour le chimiste un bienfait incomparable; nous en sommes redevables à Einstein. Mais Lewis et Perrin vont plus loin que lui dans l'analyse de la réaction photochimique. Ils nous enseignent que la condition nécessaire de la réaction c'est d'abord une absorption d'énergie vibratoire qui conduit le système jusqu'à un état critique, état d'où il retombe à un nouvel état stable en rayonnant de l'énergie à son tour. Et la notion de l'état critique ainsi conçue est pleine de conséquences. D'abord elle nous fait comprendre les conditions de la réversibilité et la relation qui existe entre les deux lumières antagonistes. Nous savons que pour isoler l'une des réactions, il faut exclure l'une des lumières. Et ceci réclame la révision d'un grand nombre de cas où l'action photochimique doit être possible et où, faute de cette précaution essentielle, elle a pu être méconnue.

Mais ensuite nous avons montré que l'état critique est caractérisé par une structure, et la théorie analyse ainsi dans leur mécanisme profond les relations de la structure et de l'énergie. C'est là, croyons-nous, qu'est le germe fécond, riche en promesses d'avenir. Et nous avons même, dès à présent, assez de données dans la littérature chimique pour orienter nos méthodes et jeter les bases d'une systématique. Montrons-le par un exemple. Considérons l'acétone et sa transformation en éthane et oxyde de carbone. Si l'on désigne par Q la quantité d'énergie qui serait nécessaire pour rompre la molécule d'acétone en $\text{CO} + 2(\text{CH}^3)$ et par Q' celle qui serait nécessaire pour rompre l'éthane en $2(\text{CH}^3)$, on trouve que les chaleurs de combustion de $\text{CO} + \text{C}^2\text{H}_6$ et de $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$ doivent précisément différer de $Q - Q'$. Ces chaleurs de combustion sont, respectivement, 440 000 et 430 000 calories. Donc $Q = Q' + 10\,000$. Mais déjà nous pouvons essayer d'évaluer Q' . Pour cela inspirons-nous de Fajans (*Berichte*, 1920); appliquant les équations de Thomsen au calcul des chaleurs de combustion des carbures d'hydrogène, il détermine les énergies de liaison $\text{C} - \text{C}$ et $\text{C} - \text{H}$ en fonction de l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène et de la chaleur de sublimation du diamant. Si nous reprenons ces calculs en faisant état des données physiques les plus récentes (la cha-

leur de sublimation du diamant est 216 000 calories d'après WERTENSTEIN (*C. R.*, 1923) et 215 700 d'après Van LIEMPT (*Z. f. anorg. Chemie*, 1921), nous trouvons que l'énergie de liaison entre carbones dans l'éthane est voisine de 102 000 calories. Ainsi le nombre que nous avons désigné par Q serait égal à 112 000 calories. Tel serait l'ordre de grandeur de l'énergie nécessaire pour amener la molécule d'acétone à un état critique où elle puisse spontanément se résoudre en CO et C^2H^6 . Si nous supposons qu'un seul quantum de lumière soit mis en jeu ⁽¹⁾ nous calculons une longueur d'onde utile de 0,2680 μ . Or il se trouve justement que Daniel Berthelot et Gaudechon ont réalisé cette décomposition photochimique de l'acétone (*C. R.*, 1910) et ils signalent qu'ils ont dû pour cela faire intervenir des longueurs d'onde plus courtes que 0,30 μ . D'autre part Victor Henri (*Études de photochimie*) a étudié l'absorption des rayons ultraviolets par l'acétone et trouvé un maximum pour 0,27 μ . C'est presque la longueur d'onde que nous donne notre calcul. Elle correspond à un quantum de 110 000 calories.

On voit que toutes ces données se recoupent très bien, et que si l'on reprend avec soin l'expérience de Berthelot pour déterminer avec précision la fréquence utile, on pourra, avec une grande vraisemblance, fixer la valeur en énergie de la liaison des deux carbones dans les molécules d'éthane. Et c'est ainsi que, de proche en proche, les réactions s'éclairant les unes par les autres, on construira une véritable systématique générale.

Mais d'un point de vue pratique n'est-ce pas un résultat inestimable que d'avoir ainsi appris à déterminer la réaction par un agent de choix, la radiation, qui vise au sein de la molécule la liaison qu'il faut, à l'exclusion de toute autre ? Créer une photochimie méthodique et sûre, voilà donc la tâche de demain. Il faudra généraliser ensuite cette photochimie dans l'échelle infra-rouge. Ici la recherche sera sans doute plus difficile. Mais on peut

(1) Si la même énergie correspondait à deux quanta, ils seraient de fréquence inférieure, et l'on comprendrait mal l'intervention nécessaire de l'ultra-violet. Un point faible du raisonnement qui précède c'est que nous ne tenons pas compte de la différence énergétique entre le radical (CO) détaché des deux (CH^3) et le gaz CO. D'après les calculs thermochimiques de von Weinberg (*Berichte*, 1920), cette différence serait négligeable.

espérer qu'elle nous donnera la connaissance approfondie de ces formes mobiles où le chimiste commence à voir la condition même de toute réaction.

M. Job étant empêché d'assister à la Conférence, M. Perrin a bien voulu se charger d'exposer son rapport.

Sir W. Pope remercie M. Perrin et propose d'adresser à M. Job l'expression des regrets de la Conférence.

En commençant son exposé, M. Perrin regrette à la fois l'absence de M. Job et de M. Lewis; les idées de ce dernier, dit-il, peuvent avoir changé à la suite des objections qui lui ont été faites par M. Lindemann à l'assemblée de la Faraday Society.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. JOB.

M. MOUREU. — Comme vous tous c'est avec le plus vif intérêt que j'ai étudié le remarquable rapport de M. Job, et c'est aussi, avec un nouvel intérêt, que j'ai écouté le résumé très vivant que nous en a donné M. Perrin en l'absence fort regrettable de notre collègue.

Ce travail vient à son heure. Depuis longtemps, depuis trop longtemps peut-être, ainsi que M. Job le souligne très justement, le principal objet des efforts des chimistes était de préparer des espèces nouvelles et de les classer. Une telle œuvre était indispensable, pour l'édification de notre science sur des bases solides. Mais, de même que les botanistes et les zoologistes, sans délaisser complètement la systématique des espèces, se sont adonnés de préférence, depuis quelque trente années, aux études d'anatomie et de physiologie, de même les chimistes ont en partie orienté leurs recherches dans une autre direction.

Les opérations ordinaires de la chimie reposent sur la loi fondamentale de la conservation de la matière, établie par les travaux de Lavoisier. C'est elle qui permet de traduire et de résumer, dans les équations des réactions, toutes les transformations chimiques. Si la fécondité de ces équations est aussi incontestable que leur utilité pratique, elle ne nous renseigne cependant que d'une manière incomplète sur les phénomènes chimiques. Ce sont des symboles morts, qui traduisent l'état initial et l'état final du système, mais restent muets sur la vie, intense ou ralentie, qui a animé les molécules au cours de leur évolution. La réaction est-elle instantanée ou progressive ? Y a-t-il formation transitoire de corps intermédiaires ? Quelles sont les forces qui entrent en jeu dans les réactions ?

C'est pour répondre à ces questions que de nombreux chercheurs se sont appliqués à l'étude du mécanisme des réactions et des conditions énergétiques de leur développement.

M. Job, dans une vue synthétique, prise de très haut, nous résume l'ensemble de ses travaux. Il s'efforce de pénétrer le méca-

nisme profond des réactions, et il nous soumet quelques aperçus personnels fort suggestifs sur ces problèmes délicats.

Les vitesses des réactions tiennent naturellement une grande place dans les raisonnements de M. Job. Il y fait aussi la place qui leur revient aux réactions intermédiaires, aux formes chimiques actives, aux phénomènes catalytiques. Il nous expose très clairement les notions d'*état critique* et de *complément critique*, que nous devons principalement aux études de Lewis et Perrin, et celles de sensibilité spécifique et d'accélération thermique introduite par Arrhénius. Il insiste longuement sur le rôle que doivent jouer dans beaucoup de réactions, sinon dans toutes, les radiations, l'énergie vibratoire

Chacun de ces points mériterait une discussion approfondie. Je désirerais, quant à moi, présenter quelques remarques, basées sur des travaux que je poursuis en ce moment, et dont les résultats me paraissent de nature à intéresser, dans une certaine mesure, le problème général de la réaction chimique.

M. Job étudie spécialement, dans son rapport, le mécanisme de l'oxydation par l'oxygène libre (autoxydation). Il avait pour traiter cette question une autorité toute particulière; qui ne connaît, en effet, ses recherches classiques sur les composés minéraux ⁽¹⁾.

M. Job pense que toute autoxydation lente est due à une forme mobile de la molécule d'oxygène, et que la rencontre entre le corps oxydable et l'oxygène n'est efficace que si le gaz se présente sous cette forme. Le coefficient d'efficacité, lequel dépend de la proportion des molécules actives d'oxygène parmi la foule des molé-

(¹) C'est pour lui l'occasion de préciser, en montrant, la nature des formes *chimiques actives*. Cette notion, que nous devons à Arrhénius, me paraît être fondamentale, et je regrette que les chimistes n'y prêtent pas d'ordinaire plus d'attention. J'ai essayé, pour ma part, de la vulgariser en la décrivant dans mes *notions fondamentales de chimie organique* (5^e édition, 1917). J'en profitai même pour faire un rapprochement entre les formes chimiques actives et les corps radioactifs. Je vis dans le rapport de M. Job que la même idée fut émise la même année par Einstein, ce qui n'était pas parvenu à ma connaissance.

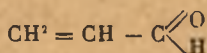
Ainsi donc, la *mobilité chimique* de la matière se poursuit jusqu'au sein des molécules elles-mêmes. Elle vous oblige à concevoir l'édifice moléculaire non pas comme un bloc rigide et mort, mais comme un assemblage vivant et plastique, dont la stabilité est sujette à des variations.

cules ordinaires inactives, est d'ailleurs faible, M. Job admet que, dans des conditions déterminées (température, pression), il y a équilibre entre la forme active et la forme inactive de l'oxygène. Envisageant le rôle de la forme active dans la catalyse, il considère qu'un catalyseur convenable pourra accroître la concentration de la forme active. Mais il imagine aussi que des catalyseurs peuvent, inversement, déterminer le retour à la forme inactive. Et c'est ainsi qu'il propose d'interpréter les phénomènes de catalyse négative que nous avons observés, M. Dufraisse et moi, dans un travail récent que tout d'abord je dois rappeler brièvement.

Nous avons établi que l'autoxydation d'un grand nombre de substances peut être empêchée, plus ou moins complètement, par la présence de traces de certains corps, que nous avons nommés *antioxygènes*. La propriété antioxygène appartient, d'une manière générale, à la fonction phénol. Les matières que les phénols protègent contre l'autoxydation sont, en principe, des composés non saturés : aldéhydes, essences de térébenthine, corps gras, et c'est ainsi, notamment, que l'huile de lin, type des huiles siccatives, peut être exposée à l'air en couches minces sans rien perdre de sa fluidité. L'action antioxygène est une catalyse qui peut atteindre un degré de puissance considérable, attendu qu'il suffit d'une molécule antioxygène pour protéger contre les attaques de l'oxygène 40 000 molécules d'acroléine.

M. Job suppose que l'antioxygène agit en faisant rétrograder la forme active de l'oxygène vers la forme inactive. Étant donné que le phénomène a un caractère général, que les phénols protègent contre l'autoxydation les corps les plus variés, cette explication semblerait *a priori* la plus plausible, de préférence à celle qui consisterait à penser que l'antioxygène agit plutôt en désactivant le corps oxydable; des expériences en cours tendraient cependant à l'infirmer. Nous réservons à ce sujet nos conclusions.

Le mécanisme de l'action des antioxygènes nous préoccupe tout particulièrement. Et nous avons entrepris, en vue de l'élucider, des expériences dans différentes directions. Dans une série d'essais nous nous sommes attachés à étudier d'une manière approfondie, espérant en obtenir d'utiles indications pour l'orientation générale de nos recherches, un cas particulier, celui de l'acroléine



substance d'une réactivité considérable, en raison de l'existence côte à côte dans une molécule très petite d'une fonction éthylénique et d'une fonction aldéhydique, qui s'exaltent mutuellement.

En dehors de sa grande oxydabilité par l'oxygène libre (qu'empêche, comme nous l'avons vu ci-dessus, une trace d'hydroquinone), l'acroléine possède encore une propriété pour ainsi dire caractéristique, qui est celle de se transformer spontanément en un polymère blanc insoluble, le disacryle, et cette transformation est également empêchée par les antioxygènes. On voit ainsi que ce sont les mêmes substances qui protègent l'acroléine à la fois contre l'autoxydation et contre la polymérisation.

Ces observations ont été faites dans les conditions ordinaires du travail de laboratoire, c'est-à-dire à l'air et à la lumière. Observons, à ce propos, que, d'une manière générale, ces deux agents semblent avoir été trop négligés jusqu'ici dans les opérations courantes. Et cependant, ils sont présents en tous lieux et leur action est de tous les instants. Si pour parler spécialement de la lumière, l'on prend le mot dans son sens physique absolu, on peut dire qu'elle est partout, même dans l'obscurité; visibles ou obscures, il y a partout des radiations. Que nous le voulions ou non, tous les objets, tous les produits baignent constamment dans un océan d'énergie vibratoire, susceptible d'agir sur les molécules pour les faire entrer en réaction.

Quant à l'oxygène, on sait combien il est difficile d'éviter sa présence, tout au moins en minimes quantités; et cependant on a la preuve que cet agent peut déterminer, à des doses infimes, des actions catalytiques énergiques.

Il nous a paru qu'il y avait lieu, pour réaliser des observations bien nettes, de décomposer en quelque sorte nos expériences, en mettant d'abord en œuvre le moins de facteurs possibles. Et voici quelques résultats simples et précis :

1° De l'acroléine *très pure* introduite et maintenue dans une ampoule de verre (soigneusement lavée aux acides et à l'eau et séchée) à l'abri de l'air (pression inférieure à 1/1000 de millimètre de mercure vérifiée à la jauge de Mac-Léod) et de la lumière, ne se polymérise pas.

2° En répétant l'expérience précédente à la lumière, on cons-

tate qu'il y a polymérisation plus ou moins rapide suivant l'intensité de la lumière.

3° La polymérisation est empêchée par une trace d'hydroquinone.

Ainsi l'acroléine, en l'absence d'oxygène, se polymérise sous la seule action de la lumière, et l'hydroquinone empêche cette polymérisation. Voilà un fait simple et parfaitement net. Des expériences en cours nous diront ce qui a lieu à l'abri de la lumière et en présence d'oxygène.

Comment interpréterons-nous les résultats qui précèdent ? Il nous semble que l'on peut, tout au moins à titre provisoire, supposer que dans l'acroléine deux formes, l'une active et l'autre inactive, sont en équilibre, et que la première seule est polymérisable, l'hydroquinone agirait en déterminant le retour à la forme active ou à la forme inactive, sous l'influence d'une radiation de fréquence convenable; celle-ci, par un effet de résonance (Perrin), ferait vibrer la molécule du catalyseur, laquelle communiquerait son énergie vibratoire à la forme active et la convertirait ainsi en forme inactive. L'étude des spectres d'absorption donnera sans doute d'utiles renseignements.

Comme exemple d'action photochimique également très nette, je rappellerai le fait observé par M. Dufraisse, que les deux formes stéréochimiques du styrolène monobromé $C^6H^5-CH=CHBr$ se transforment graduellement l'une dans l'autre sous l'action de la lumière solaire, et que la transformation se poursuit jusqu'à ce qu'un certain équilibre, toujours le même, soit atteint.

L'intérêt de semblables observations réside dans leur netteté, et elles suffiraient à faire penser qu'un immense domaine, la photochimie (disons plutôt la radiochimie), où d'habiles pionniers ont d'ailleurs jeté déjà d'utiles jalons (Ciamician et Silbert Paterno, Daniel Berthelot et Gaudechon, Victor Henri, Ranc, etc.), sollicite l'activité des chercheurs. Et l'on peut assurer, je l'avance, que son exploration aboutira à d'importants résultats pour la science pure et appliquée. N'oublions pas que la fonction chlorophyllienne repose sur une fonction photochimique. Si l'on parvenait quelque jour à activer ou à orienter à volonté ce phénomène, capital dans le cycle naturel du carbone, de grands bienfaits en résulteraient sans doute pour notre pauvre humanité.

J'exprime le vœu que la radiochimie soit désormais l'objet de recherches sérieuses et de plus en plus nombreuses. On peut promettre une riche moisson à ceux qui la cultiveront avec méthode et persévérance.

SVANTE ARRHENIUS. — Je ne puis me passer de dire quelques mots au sujet de l'intéressant exposé que M. Perrin nous a donné de ses idées sur l'influence de la radiation dans les réactions chimiques et je le fais avec grand plaisir.

Que cette influence semble naturelle, on pourrait le conclure de cette circonstance que trois physico-chimistes, MM. Perrin, Lewis et Trautz, ont presque simultanément, et de manière absolument indépendante, développé la théorie de cette influence; mais, comme M. Perrin nous le dit dans son magistral Mémoire, les théories, si naturelles qu'elles soient, se trouvent encore pour la plus grande part au stade qualitatif et il n'y a que quelques exemples de concordance quantitative entre la théorie et l'expérience. Si ces vérifications expérimentales de la théorie se montrent si difficiles, c'est sans doute pour la raison que voici. Les réactions dont nous pouvons mesurer la vitesse sont, tout au moins en majorité, accélérées par des catalyseurs; mais comme nous le savons depuis les explications de Williamson, émises il y a déjà 70 ans, les catalyseurs agissent en formant des produits d'addition avec le corps réagissant. Cette théorie s'applique, comme on l'a vu dans les derniers temps, à l'action si importante des enzymes. Nous ne connaissons encore que très peu ces corps intermédiaires, en général, très instables et qui n'apparaissent au cours des réactions qu'en quantités minimes. Il n'est donc point surprenant que nous n'ayons pas encore trouvé les caractéristiques qui sont réalisées dans la décomposition de ces corps et je crois que cette circonstance a empêché plus que toute autre l'emploi des théories de M. Perrin pour éclairer les réactions chimiques d'une manière plus étendue qu'on ne l'a fait jusqu'à présent. M. Langmuir a fortement fait ressortir les difficultés de la théorie radiochimique. Nous n'avons pas le temps d'entrer ici dans la discussion des objections opposées par M. Langmuir à la théorie, mais nous nous bornerons à dire que M. Lewis a répondu en détail à ces objections.

En terminant, j'exprime mes félicitations sincères à M. Perrin ainsi que le vœu qu'il lui soit donné de compléter ses travaux si

importants pour le développement de la science; quant à moi, les travaux de M. Perrin m'ont apporté de comprendre la loi de Planck, qui s'est montrée si féconde pour le développement de la science moderne.

M. BERTHOUD. — Permettez-moi de relever une petite erreur historique dans le beau rapport de M. Job. Il n'est pas tout à fait exact que l'idée féconde du complément critique soit restée latente après les premiers travaux de M. Arrhénius jusqu'à M. René Marcelin. En 1912, j'ai exprimé dans le *Journal de Chimie physique* des idées très analogues à celles que Marcelin a développées l'année suivante. J'ai admis que dans une réaction unimoléculaire, par exemple ($A \rightarrow B$), chaque molécule prise dans l'état moyen doit, pour se transformer, recevoir une certaine quantité d'énergie qui l'amène dans un état instable à partir duquel elle peut, sous l'influence des forces internes, revenir dans l'état primitif (A) ou bien passer dans un autre état stable (B) caractérisé par une nouvelle constitution. J'ai pensé que ce sont les chocs entre les molécules qui leur communiquent l'énergie complémentaire, nécessaire pour qu'elles se transforment.

Certaines considérations que je ne puis développer ici m'ont amené à la conception qui, je crois, était alors nouvelle, que les molécules d'un gaz donné ne contenant pas la même énergie peuvent être assimilées à des isomères et qu'ainsi les lois relatives à l'équilibre d'un système chimique sont applicables aussi à un simple gaz considéré comme un mélange de nombreux *isomères thermiques*. Si C est la concentration totale du gaz, c celle des molécules dont l'énergie (rapportée à la molécule-gramme) surpasse l'énergie moyenne de q, on a donc la relation

$$d \ln \frac{c}{C} = \frac{q}{RT^2} dT,$$

où C est une constante, si l'on opère à volume invariable.

De cette égalité et du postulat fondamental qui vient d'être énoncé on déduira aisément que la vitesse d'une réaction unimoléculaire, si la chaleur spécifique est constante, doit varier avec la température, suivant la relation

$$\ln k = -\frac{q_0}{RT} + \frac{C_0}{R} \ln T + \varphi(T) + \text{const.},$$

où q_0 représente l'énergie des molécules dans leur état instable (énergie critique) et $\varphi(T)$ une fonction de la température qui reste indéterminée, mais qui est égale pour les deux réactions inverses ($A \rightarrow B$ ou $B \rightarrow A$) et qui doit n'avoir qu'une faible valeur.

Cette égalité correspond parfaitement à celle qui peut être déduite de la formule thermodynamique relative à l'influence de la température sur la constante d'équilibre du système homogène ($A \rightleftharpoons B$). On obtient une relation analogue pour les réactions bimoléculaires.

Je reconnais d'ailleurs que Marcelin a introduit dans la théorie des éléments nouveaux et lui a donné une base plus solide.

Je me permets maintenant de faire quelques objections à la théorie radio-chimique proposée par M. Mc. Lewis et Perrin.

D'après cette théorie l'accélération thermique d'une réaction unimoléculaire serait exprimée par la relation

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{h\nu}{RT^2} = \frac{E}{RT^2}.$$

Appliquée aux deux réactions inverses qui déterminent l'équilibre du système, cette relation conduit à la formule suivante, relative aux variations de la constante d'équilibre en fonction de la température :

$$\frac{d \ln \frac{k}{k_1}}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2}.$$

La chaleur de la réaction représentée par Q serait une constante tandis qu'en réalité, elle varie avec la température suivant la relation

$$Q = (Q_0 + C_1 - C_2) T$$

si les chaleurs spécifiques sont constantes.

L'hypothèse radiochimique, dans sa forme actuelle, ne rend pas compte de ces variations de la chaleur de réaction, en rapport étroit avec les capacités calorifiques des corps qui constituent le système.

Les données de la photochimie, font surgir des difficultés plus graves encore.

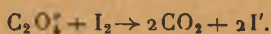
M. Job a relevé dans son rapport l'objection déjà formulée par M. Langmuir et tirée de l'étude de PH^3 dont la longueur d'onde active, calculée d'après l'accélération thermique, est voisine du violet, tandis que PH^3 ne possède pas de bandes d'absorption dans cette région du spectre. La cause de ce désaccord tiendrait à ce que le complément critique supposé, dans la théorie, égal à un simple quantum ($h\nu$) serait en fait une somme de quanta, $h\nu_1 + h\nu_2 + h\nu_3$.

Il faut cependant remarquer que cette explication est ici inopérante. Il est clair, en effet, que chacune des fréquences ν_1, ν_2, ν_3 devrait être plus faible que la fréquence calculée ν . Or les expériences de MM. Berthelot et Gaudechon, Smith et Aten ont montré que le PH^3 est sensible à des rayons situés dans l'ultraviolet avancé, soit à des rayons d'une fréquence *plus élevée* que la valeur calculée.

Et ce n'est pas là un cas isolé. La fréquence active, calculée d'après l'accélération thermique, correspond très généralement à des rayons infrarouges, tandis que les données photochimiques nous apprennent que les rayons actifs sont, en réalité, presque sans exception, compris dans le spectre lumineux ou ultraviolet.

Il convient d'observer aussi qu'on ne doit pas chercher une vérification de la théorie simplement dans l'étude des spectres d'absorption puisque souvent les bandes d'absorption sont purement thermiques et ne correspondent pas à une sensibilité photochimique.

Dans son intéressant Mémoire paru dans les *Annales de Chimie*, M. Perrin a attiré l'attention sur la réaction entre l'iode et l'oxalate de potassium qui est caractérisée, d'après Dhar, par une accélération thermique très élevée et doit être provoquée par des rayons voisins du rouge. Cette réaction a été étudiée, au point de vue photochimique, dans mon laboratoire, par M. Bellenot. Il a été constaté que les rayons rouges sont actifs mais que la lumière bleue ou violette l'est plus encore. Je ne crois pas qu'on puisse voir là une confirmation de la théorie. En outre, la réaction dans l'obscurité est bimoléculaire et a lieu d'après l'équation



Par conséquent, d'après l'hypothèse radiochimique, la vitesse

devrait être représentée par la relation

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{h\nu_1 + h\nu_2}{RT^2}.$$

La fréquence calculée en supposant la réaction uni-moléculaire représente donc la somme de deux fréquences, ν_1 , relative à l'iode et ν_2 relatives à l'ion C_2O_4 . On devrait donc s'attendre à deux radiations actives situées l'une et l'autre dans l'infrarouge.

D'ailleurs l'action du brome sur l'acide oxalique qui donne une accélération thermique un peu plus faible que la réaction de Dhar et qui, en conséquence, devrait être sensible à des rayons de plus faible fréquence, est accélérée par des rayons bleus.

Je reconnais que l'indépendance de la vitesse des réactions uni-moléculaires, du nombre des rencontres entre molécules est un sérieux argument à l'appui de la théorie radiochimique, mais, dans sa forme actuelle, elle ne me semble pas d'accord avec les faits observés.

M. PERRIN. — Je répondrai à M. Berthoud que les faits qu'il apporte ne constituent pas des objections fondamentales mais seulement les difficultés pour la théorie radiochimique.

Il me semble, comme l'a fait remarquer M. Arrhénius, qu'il ne reste rien des objections de M. Langmuir.

Quant à l'objection de M. Berthoud au sujet des chaleurs de réaction on peut toujours imaginer que cette chaleur ne se rapporte pas à une seule espèce de molécule, mais que c'est une valeur statistique moyenne pour une série de molécules tautomères que la théorie prévoit.

Quant à la réaction de Dhar entre l'iode et l'oxalate, je prévois une complication du fait que la solution elle-même est colorée. Il ne faut pas oublier qu'il ne s'agit pas ici d'une molécule mais d'un ensemble de raies.

Mon impression finale est que les objections conduiront plutôt à enrichir qu'à rejeter la théorie radiochimique.

M. URBAIN. — Je ferai une remarque relative aux objections présentées par M. Berthoud. Dans la théorie de M. Perrin interviennent des spectres d'absorption et aussi des spectres

de phosphorescence. J'ai eu l'occasion d'étudier longuement ces deux genres de spectres. Les phénomènes qui s'y rapportent sont de sensibilités très inégales. Si l'on peut affirmer l'existence d'une bande d'absorption, il est par contre difficile d'affirmer qu'une bande n'existe pas. Il m'est arrivé souvent, de ne pas voir une bande obtenue au moyen d'un appareil trop dispersif alors que cette bande était bien visible avec un appareil beaucoup moins dispersif.

D'autre part, j'ai constaté qu'en général le spectre de phosphorescence est caractéristique d'une matière diluée dans une autre matière en quantité incomparablement plus grande que la première. Il est probable que conformément aux exigences de la loi de Kirchhoff, les bandes de phosphorescence correspondent à des bandes d'absorption et pourtant je n'ai jamais pu observer ces dernières dans les matières phosphorescentes que j'ai préparées à partir de substances absorbantes très diluées dans des substances elles-mêmes non absorbantes. Une expérience à ce propos : M. de Watteville, qui travaillait dans un laboratoire voisin du mien, étudiait un échantillon de fluorine qu'il excitait avec de la lumière ultraviolette. Elle renfermait des terres rares et son spectre était dû à celles-ci. J'ai trouvé intéressant de proposer à M. de Watteville de faire bombarder cette fluorine par les rayons cathodiques et par la lumière ultraviolette pour comparer les spectres. Les intensités des bandes de phosphorescence dans les deux spectres étaient très différentes. D'autre part, il y avait dans l'un et l'autre spectre des bandes distinctes. Ainsi le bombardement par les rayons cathodiques ne donnent pas identiquement les mêmes résultats que les ultraviolets. Il est hors de doute cependant que le phénomène d'absorption devait être le même dans les deux cas.

Ceci montre qu'il n'est pas toujours aisé de tirer des conclusions de semblables expériences et permet de croire que la principale critique qu'adresse M. Berthoud à la théorie de M. Perrin n'a pas une valeur indiscutable.

M. A. PICCARD. — Sans critiquer la théorie de Perrin, je voudrais cependant faire remarquer qu'on a un peu trop négligé d'introduire dans la discussion la considération des chaleurs spécifiques.

Dans les gaz rares, le rapport des chaleurs spécifiques à pression et à volume constant est de 1,666 parce que ces gaz sont mono-atomiques. Mais dans les autres gaz ce rapport s'abaisse, comme on sait, par suite de l'augmentation de l'énergie interne de rotation des atomes et dans l'acide carbonique par exemple, outre l'énergie de translation trois énergies de rotation interviennent.

M. SWARTS. — Dans le calcul thermodynamique du complément critique d'énergie, M. Job suppose que γ , la constante de la vitesse de transformation de l'état critique I à la seconde forme A', est indépendante de la température.

Cela me paraît difficile à admettre; en effet cette transformation est réversible et dès lors satisfait à une condition d'équilibre $\xi C_2 = C_A$, dans laquelle $\xi' = \frac{\gamma}{\gamma'}$, γ et γ' étant respectivement définis par les relations

$$\frac{dC_{A'}}{dt} = \gamma C_I, \quad \frac{dC_I}{dt} = \gamma' C_A.$$

Or ξ' est fonction de T, au même titre que ξ , et je ne saisis pas pourquoi γ serait alors indépendant de T, tandis que γ' , constante de la réaction inverse, serait fonction de la température.

M. Job reconnaît que cette hypothèse est nécessaire; elle ne l'est évidemment que pour que les calculs conduisant à la formule d'Arrhénius puissent se faire suivant la méthode employée, mais je ne crois pas qu'elle soit thermodynamiquement nécessaire.

Les équations de M. Job, deviennent, si l'on remplace $\xi \gamma$ par $\xi' \gamma'$:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{d \ln \xi}{dt} + \frac{d \ln \xi'}{dt} + \frac{d \ln \gamma'}{dt}$$

en remplaçant $\frac{d \ln \xi}{dt}$ et $\frac{d \ln \xi'}{dt}$ par leurs valeurs tirées de l'équation de Guldberg-Van't Hoff

$$\frac{d \ln k}{dT} = - \frac{\alpha}{RT^2} + \frac{\alpha'}{RT^2} + \frac{d \ln \gamma'}{dT},$$

α et α' étant les pertes d'énergie interne dues aux transformations



La somme des deux premiers termes du second membre est

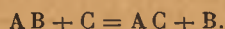
égale à $-\frac{q}{RT^2}$, q étant la chaleur dégagée dans la réaction $A \rightarrow A'$.

Je voudrais aussi faire remarquer que l'intégration n'est possible que si α est indépendant de t , ce qui n'est pas établi *a priori* et ne se justifie que si l'on admet que $\alpha = N h \nu$ avec ν constant.

Si la relation $k = S e^{-\frac{\alpha}{RT}}$ dans laquelle $\alpha = h \nu$ fournit une expression de l'accélération thermique des réactions, peut-être ne rend-elle pas complètement compte du rôle de la température. Je pense qu'un autre élément intervient également, au moins pour les réactions plurimoléculaires.

Dans une molécule biatomique AB, les atomes sont animés d'un mouvement vibratoire qui fait varier périodiquement la distance ρ séparant les atomes A et B.

Quelle que soit l'hypothèse que l'on fasse sur les forces qui maintiennent réunis les atomes dans les molécules, on doit admettre qu'elles sont fonction de ρ , par conséquent la stabilité des liaisons varie périodiquement. Si dans le voisinage de la molécule AB, apparaît un atome C, il existe pour A — B une distance r au-dessous de laquelle l'arrachement de B par C est impossible, quelle que soit la distance BC, cette distance ne pouvant jamais être nulle. r est nécessairement fonction de la nature de A, B et C, et on peut l'appeler le niveau critique de la réaction



Pour pouvoir réagir sur C, les atomes B devront donc se trouver momentanément dans l'espace compris entre deux sphères concentriques, de centre A et de rayons r et $r + \alpha$, $r + \alpha$ étant la distance maxima séparant A de B du fait de l'amplitude du mouvement vibratoire.

Mais $r + \alpha$ est fonction de la température; en effet, si I est l'énergie du mouvement vibratoire, $I = \frac{4 \pi^2 a^2}{t^2}$ est fonction linéaire de T ; il en résulte que α , et par conséquent $r + \alpha$ sont fonction de T .

On voit que pour un atome C, placé dans un espace rempli uniformément de molécules AB, la probabilité réactionnelle suivant les trois dimensions de l'espace sont de la forme $P = f(T^{\frac{3}{2}})$.

Mais si C fait partie d'une molécule diatomique CD, on doit appliquer à celle-ci le même raisonnement que celui que nous avons fait pour la molécule AB, si bien que la probabilité composée sera

$$P.P_1 = f(T^{\frac{3}{2}}) \times f_1(T^{\frac{3}{2}}).$$

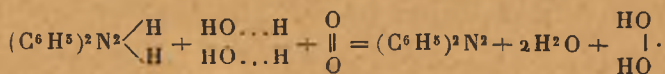
D'une manière générale, si dans une réaction interviennent n liaisons fonctionnelles, que les liaisons soient associées dans une même molécule ou qu'elles appartiennent à des molécules indépendantes, la probabilité réactionnelle sera de la forme $f(T^{\frac{3n}{2}})$, soit une fonction exponentielle de n .

Et il est peut-être intéressant de remarquer que l'on constate que les coefficients d'accélération thermique les plus élevés s'observent en général pour les réactions dans lesquelles peuvent ou doivent intervenir un grand nombre de liaisons, telle par exemple l'hydrolyse des glucosides par les enzymes.

Si l'on objectait que l'attraction de A pour B ne diminue pas, mais augmente avec la distance, je ferais observer qu'il suffit de considérer $r + \alpha$ comme une somme algébrique. J'ajouterai que, en admettant avec J.-J. Thomson, que les forces interatomiques sont de la forme $\Phi\left(\frac{e}{r}\right)$ et qu'elles peuvent s'annuler à certaines distances pour changer de signe si α croît, on reconnaît qu'il pourrait résulter du mouvement vibratoire des atomes dans les molécules pluriatomiques plusieurs niveaux critiques, pour un même système de composants, ainsi que le suggérait tout à l'heure M. Perrin.

M H.-E. ARMSTRONG. — Job représentant la formation des peroxydes par oxydation comme un résultat d'une action directe entre l'oxygène et la substance oxydée, il faut plutôt supposer que toutes ces actions sont indirectes et que probablement le peroxyde d'hydrogène est un produit primaire.

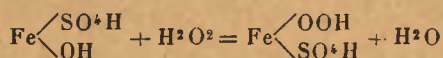
Traube et d'autres ont donné maintes preuves de cette thèse. L'oxydation en fait est indirecte et s'effectue en un circuit électrolytique, par exemple :



Probablement que dans tous les changements chimiques le processus ressemble à un phénomène électrolytique et ne s'accomplit jamais directement entre deux substances.

Job, comme on le fait d'habitude, applique le terme catalyse à tous les cas où la réaction est déterminée ou aidée par une tierce substance. Berzelius l'a employé d'abord dans un sens général en l'appliquant à l'hydrolyse du sucre par les acides et aux réactions provoquées par l'éponge de platine. Il serait préférable de réserver le terme « catalyse » aux actions qui ont lieu sur les surfaces solides et s'accomplissent avec des vitesses pratiquement linéaires comme l'hydrogénation des huiles en présence du nickel. Les « enzymes » qui agissent de la même manière comme on peut le prouver sont aussi de vrais catalyseurs mais par exemple l'influence du sulfate ferreux qui détermine l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène possède un autre caractère.

Le peroxyde d'hydrogène n'est pas un électrolyte mais il se forme entre lui et le sulfate ferreux



un composé qui est un électrolyte et qui agit comme agent oxydant. De telles réactions suivent la loi des maximums.

Je proposerai volontiers d'appeler pareilles substances agissant en solution « déterminants ».

TABLE SOMMAIRE DES MATIÈRES.

	Pages.
1. In memoriam : Ernest Solvay †, Emile Tassel †.....	V-VI
2. Statuts de l'Institut international de Chimie Solvay.....	VII-XII
3. Composition des Comités de l'Institut :	
a. Comité scientifique.....	XII
b. Commission administrative.....	XII
4. Liste des participants au premier Conseil de Chimie 1922.....	XIII-XIV
5. Allocution du Président Sir William Pope.....	XIV-XVI

I. — ISOTOPIE ET RADIOACTIVITÉ.

1. Rapport de M. Frédéric Soddy : Les isotopes. Introduction générale à la discussion sur la structure atomique.....	I-13
2. Discussion du rapport de M. Soddy.....	14-22
3. Rapport de M. F.-W. Aston : Détermination des poids atomiques par la méthode des rayons positifs.....	23-56
4. Discussion du rapport de M. Aston.....	57-69
5. Rapport de M. Jean Perrin et de M. Georges Urbain : La séparation des isotopes.....	70-83
6. Discussion du rapport de M. Jean Perrin et de M. Georges Urbain.....	84-90

II. — STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET RAYONS X.

1. Rapport de Sir W.-H. Bragg : Analyse au moyen des rayons X et structure moléculaire.....	91-120
2. Discussion du rapport de Sir W.-H. Bragg.....	121-140

III. — STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET ACTIVITÉ OPTIQUE.

1. Rapport de Sir William Pope : La configuration moléculaire et l'activité optique.....	141-158
2. Discussion du rapport de Sir William Pope.....	159-173
3. Rapport de M. Lowry : Relation entre le pouvoir rotatoire et la longueur d'onde.....	176-194
4. Discussion du rapport de M. Lowry.....	195-205

IV. — LA VALENCE.

	Pages.
1. Rapport de M. Charles Mauguin : La théorie électronique de la valence.....	206-269
2. Discussion du rapport de M. Mauguin.....	270-283

V. — LA MOBILITÉ CHIMIQUE.

1. Rapport de M. André Job : La mobilité chimique.....	284-319
(Ce rapport a été exposé par M. Jean Perrin.)	
2. Discussion du rapport de M. André Job.....	320-334

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS et C^{ie}

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, PARIS (6^e)

Envoi dans toute l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris.
Frais de port 10 % en sus. (Chèques postaux : Paris 29323.) R. C. Seine : 22520.

BAVINK (Bernard). — **L'Atomistique.** Exposé élémentaire, suivi de la démonstration des principales formules. Traduction de M. André JULIARD, avec une préface de M. Marcel BOLL, docteur es sciences. Un volume in-8 raisin (25-16) de 152 pages et 42 figures; 1923..... 12 fr.

BRAGG (Sir William), K. B. E. D. Sc. F. R. S., Professeur de physique à l'Université de Londres et **BRAGG (W.-L.), M. A.,** Professeur de physique à l'Université de Manchester. — **Rayons X et Structure cristalline.** Traduit sur la 3^e édition anglaise par M^{me} M.-J. RIVIERE, ancienne élève de l'Ecole Normale supérieure, agrégée des Sciences physiques. in-8^o (23-14) de vii-212 pages, avec 75 figures; 1921..... 24 fr.

CURIE. — **Œuvres de Pierre Curie,** publiées par les soins de la Société française de Physique. Avec une *Préface* de M^{me} CURIE. In-8 (25-16) de xxii-622 pages, avec 118 fig., 3 planches et un portrait de Pierre Curie; 1908; broché..... 44 fr.

CURIE (M^{me} P.), professeur à la Faculté des Sciences de Paris. — **Traité de Radioactivité.** 2 volumes in-8^o (25-16) de xii-428 et iv-548 pages, avec 193 figures, 7 planches; 1910..... 60 fr.

CURIE (M^{me} Skłodowska). — **Recherches sur les substances radioactives** (Thèse). 2^e édition. In-8 (25-16) de 156 pages, avec 14 fig.; 1904..... 10 fr.

DAMIENS (A.), Docteur es Sciences, Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie de Paris. — **Les Isotopes.** Préface de J. PERRIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris. Un volume in-8 (25-6) de 118 pages et 33 figures, 1923..... 12 fr.

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY. — **Atomes et Électrons.** Rapports et discussions du Conseil de Physique tenu à Bruxelles, du 1^{er} au 6 avril 1921, sous les auspices de l'Institut international de Physique Solvay, publiés par la Commission administrative de l'Institut et MM. les Secrétaires du Conseil. Un volume in-8 (25-16), de 274 pages, avec figures; 1923..... 20 fr.

SODDY (Frédéric), Membre de la Société royale, Maître de Conférences de Chimie physique et de Radioactivité à l'Université de Glasgow. — **Chimie des éléments radioactifs.** Traduit de l'anglais par E. PHILIPPI, Licencié es sciences. (BIBLIOTHÈQUE GÉNÉRALE DES SCIENCES.) In-8 (23-14) de iv-174 pages; cartonné; 1916..... 10 fr.

THOMSON (J. J.), Sir. Membre de la Société Royale. Professeur de physique expérimentale à l'Université de Cambridge. — **La Théorie atomique,** in-16 (18-12) de vii-58 pages; nouveau tirage, 1919 (Traduit de l'Anglais par Ch. MOUREU, Membre de l'Institut)..... 4 fr.

URBAIN (G.), Membre de l'Institut, Président de la Commission internationale des Éléments chimiques. — **Les Notions Fondamentales d'Élément Chimique et d'Atome.** (Collect on Science et Civilisation publiée sous la direction de M. SOLOVINE). Un vol. in-8 couronné de ii-172 pages, avec 14 fig. et un tableau 1925..... 10 fr.